

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université Abderrahmane MIRA de Bejaia



Faculté de Technologie
Département d'Hydraulique
Laboratoire de Recherche en Hydraulique Appliquée et Environnement (LRHAE)

MÉMOIRE DE FIN D'ÉTUDES

Présenté par :

MELIEH Hamza

CHAHDA Sabrina

En vue de l'obtention du diplôme de **MASTER en Hydraulique**

Option : **HYDRAULIQUE URBAIN**

INTITULE :

**DECANTAMINATION PAR PHOTOCATALYSE :
REALISATION D'UN DISPOSITIF D'ELIMINATION DE
POLLUANT PERSISTANT DANS L'EAU**

Soutenu le **17 /06 /2015** devant le jury composé de :

- Président : **Mr. NASRI Kaci**
- Promoteur (s) : **Mr. MERABET Smail**
- Examineur (s): **Mr. YAKOUBI Mohamed**

REMERCIEMENTS

Nous remercions Dieu, le tout puissant pour nous avoir donné la foi qui nous a guidé jusqu'à la réalisation et l'aboutissement de ce mémoire.

Ce travail n'aurait jamais été entrepris ni achevé sans la patiente assistance, les savants conseils et orientations, les méticuleux contrôles et suivis, que nous a prodigués notre promoteur, M^r MERABET SMAIL qui nous a inculqué les valeurs du travail avec sa simplicité et son enthousiasme.

Nous aimerions aussi remercier tous nos amis, et nos familles de leur soutien et aide et qui nous ont donnés la force pour continuer.

Nous tenons à remercier vivement les membres de jury, et à exprimer toute notre reconnaissance pour l'honneur qu'ils nous accordent en acceptant d'évaluer ce modeste travail.

Nous remercions aussi, tous ceux et toutes celles qui nous ont aidé ou encouragé, à quelque titre ou degré que ce soit, à entreprendre et achever ce mémoire.

Dédicace

Avec l'aide et la grâce de Dieu est achevé ce modeste travail que je dédie A mes parents
pour

Leurs sacrifices et amours durant toutes mes années d'étude

A mes tantes et leurs enfants, et leurs marries, ET toutes la famille charef

A mes sœurs, A mes frères, mon promoteur

A tous ceux qui m'ont encouragé pendant la durée de la réalisation de ce travail

A tout le personnel et tous mes collègues qui mes soutenu au long de mes études,
au niveau de

L'universitétargua ouzemour de Bejaia.

Merci pour tout

Sabrina

Dédicaces

*Nous dédions ce modeste
travail à nos parents pour
leur soutien et leur présence
à nos côtés et leurs encouragements,
ET MON PROMOTEUR
À toutes nos familles et
À tous nos amis(es).*

HAMZA

Sommaire

Nomenclature	I
Liste des figures	II
Liste des tableaux	III
Introduction générale	1
<u>PARTIE THEORIQUE</u>	
Chapitre I : généralités sur la pollution et les procédés de traitement des eaux	
I.1.généralités sur la pollution des eaux	2
I.2.Introduction	2
I.3.Définition de pollution	2
I.4.origine de la pollution des eaux	4
I .5. Les impacts	7
I.5.1 Quels impacts nos déchets domestiques ont-ils sur la pollution de l'eau?	7
I.5.2 Quels impacts les activités industrielles ont-ils sur la pollution de l'eau?	7
I.5.3 Quels impacts l'agriculture a-t-elle sur la pollution de l'eau?	7
I.6. traitement des eaux	8
I.6.1 Procédés de traitement des eaux	8
I.6.1.1 Quels sont les principaux procédés de traitement biologique	8
I.6.1.2 Quels sont les principaux procédés de traitement physique ?	8
I.6.1.3 Quels sont les procédés de traitement chimique ?	9
I.6.1.4 Quels sont les procédés de traitement physico-chimique ?	9
I.7.Conclusion	10
Chapitre II :les polluants persistants	
II.1. Introduction	11
II.2. Les Polluants Organiques Persistants	11
II.2.1 Les Pesticides Organochlorés :	13
II.2.2 Les Polychlorobiphényles (PCBs)	13
II.2.3 Les Polybromodiphényles Ethers (PBDEs)	14
II.3. Définition des POP	14
II.3.1 Ils sont persistants	14
II.3.2 Ils sont susceptibles de bioaccumulation	14
II.3.3 Ils peuvent être transportés sur de longues distances	14
II.3.4 Pourquoi est-ce que les POPs sont nocifs?	15
II.3.5 Qu'est-ce qui est en train d'être fait à propos de POPs?	15
II.4. Propriétés et comportement des polluants organiques	16
II.4.1.propriétés chimiques et toxicologique	17

CHAPITRE III : LA PHOTOCATALYSE	
III.1. Généralité :	19
III.2. Photo catalyse hétérogène	20
III.2.1. Photo catalyse	20
III.2.2. Principe de la photocatalyse	20
III.2.3. Aspect cinétique.	21
III.2.4. Influence de quelques paramètres sur l'efficacité du procédé photocatalytique	21
<i>III.2.4.1 Influence de la concentration initiale du polluant</i>	22
<i>III.2.4.2 Influence de la concentration du catalyseur</i>	23
III.2.4.3 Influence de débit	23
<i>III.2.4.4 Influence des ions inorganiques</i>	23
III.2.4.5 Influence du flux lumineux	24
III.2.4.6 Influence de l'oxygène dissous	24
III.2.4.7 Influence de la température	24
III.2.4.8 Influence de la structure cristalline	25
III.2.4.9 Accepteurs d'électrons	25
III.2.4.10 Turbidité	25
III.2.5. Les différents types de photo réacteurs	25
III.2.6. Généralités sur les oxydes semi-conducteurs à propriétés photocatalytique	26
III.2.7. Avantages de la photocatalyse	26
III.2.8. La photocatalyse, au cœur de l'innovation durable	27
III.3. Conclusion	28
CHAPITRE IV : MATERIELS ET LES METHODES	
IV.1 Introduction	29
IV.2. Matériels	29
IV.2.1 Dispositif expérimental:	29

IV.2.2 La centrifugeuse	30
IV.2.3 L'agitatrice	31
IV .3 Produit et réactifs :	31
IV.3.1 Le polluant	31
IV.3.2 L'indole	32
IV .4. Le catalyseur utilisé	32
IV.4.1 Propriétés de l'oxyde de zinc	33
IV.4.2 Propriétés électriques du ZnO	34
IV.4.3 Les propriétés électromécaniques du cristal de ZnO	35
IV.4.4 Les propriétés optoélectroniques de ZnO	35
IV.5. Méthodologie et procédure expérimentale	37
IV.6. La technique analytique utilisée	39
IV.7. Spectrophotométrie UV-Visible	39
IV.7.1 Rappels théoriques :	39
IV.7.2 Loi de Beer-Lambert	39
IV.8. Spectrophotomètre.	40
CHAPITRE V : RESULTAT EXPERIMENTAUX	
V.1 Introduction	42

V .2.l'effet de la concentration du catalyseur	42
V. 3. L'effet de débit Q_{eau}	44
V.4.L'effet de la concentration du polluant	47
V.5. L'effet de volume sur la degradation de l'indole	50
CONCLUSION GENERALE	53
ANNEXES	54
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE	

NOMENCLATURE

λ : longueur d'onde de la radiation (nm).

e^- : electron.

h^+ : trou.

Abs: absorbance.

OH^- : radical hydroxyl.

Ph : potentiel d'hydrogène

UV: ultra- violet.

U: vitesse de dégradation.

ZnO : oxyde de zinc.

Bv : bande de valence.

Bc : bande de conduction (interdite).

Ev : énergie a la bande de valence.

v : volume de la solution.

I : intensité d'irradiation après absorption.

I_0 : intensité d'irradiation avant absorption.

POP= POP_s : polluants organiques persistants.

PoA : procédés d'oxydation avancés.

LISTES DES FIGURES

CHAPITRE I

<i>Figure I.1. Pollution agricole</i>	05
<i>Figure I.1. Pollution agricole</i>	06

CHAPITRE II

<i>Figure .III.1: Comparaison d'une transformation chimique avec ou sans catalyseur</i>	12
---	----

CHAPITRE III

<i>Figure .III.1: Comparaison d'une transformation chimique avec ou sans catalyseur [Queffeulou, 2009].</i>	19
<i>Figure III .2. Principe de la photocatalyse.</i>	21
<i>Figure III.3: Influence du flux photonique sur la cinétique de dégradation Photocatalytique.</i>	24

CHAPITRE IV

<i>Figure IV.1. : Diapositif expérimental : réacteur en escalier.</i>	30
<i>Figure IV.2.: Structure cristalline de l'oxyde de zinc de type hexagonal.</i>	33
<i>Figure IV.3: Différentes nanostructures de ZnO obtenues par différentes méthodes de déposition; nano fils, nanotubes, nano-punaise, nano-pointes, nano-hélices et nano-anneau.</i>	37

CHAPITRE V

<i>Figure V .1.1 : Variation des absorbances en fonction de temps</i>	43
<i>Figure V .1.2 : Cinétique de dégradation de l'indole à différentes concentrations de ZnO.</i>	43
<i>Figure V.2 Comparaison des rendements.</i>	44

<i>Figure V.3.1 : Variation des absorbances en fonction de temps</i>	<i>46</i>
<i>Figure V.3.2 : Cinétique de dégradation de l'indole à différents débits.</i>	<i>46</i>
<i>Figure V.4 : Comparaison des rendements.</i>	<i>47</i>
<i>Figure V.5.1 : Variation des absorbances en fonction de temps</i>	<i>48</i>
<i>Figure V.5.2 : Cinétique de dégradation de différentes concentrations de l'indole.</i>	<i>49</i>
<i>Figure V.6 : Comparaison des rendements.</i>	<i>49</i>
<i>Figure V.7.1. : Variation des absorbances en fonction de temps</i>	<i>50</i>
<i>Figure V.7.2 : Cinétique de L'effet de volume sur la dégradation de l'indole.</i>	<i>51</i>
<i>Figure V.8 : Comparaison des rendements.</i>	<i>51</i>

Liste des tableaux

CHAPITRE II

<i>Tableau I.1 : Liste nominative des Polluants Organiques Persistants (Convention de Stockholm mai 2001 et 2009)</i>	13
---	-----------

CHAPITRE III

<i>Tableau III.1 : Positions des bandes de différents semi-conducteurs aux propriétés photocatalytique en solution aqueuse à pH = 1. [Florence, 2004]</i>	26
---	-----------

Chapitre IV

<i>Tableau IV.1 : Comparaison des diverses propriétés de semi-conducteurs couramment utilisés dans L'industrie de la microélectronique.</i>	36
---	-----------

Résumé

La photocatalyse hétérogène en présence du ZnO a fait l'objet de nombreuses études à montrer une grande efficacité d'élimination de la majorité des polluants organiques.

D'après l'étude expérimentale, nous pouvons conclure l'influence de quelques paramètres de la concentration en catalyseur doit être suffisante pour adsorber un maximum de polluant.

L'optimum de la concentration du ZnO pour la dégradation d'indole est de 10mg Par photocatalyse est de 3.5g /l.

La mise au point d'un réacteur associant les conditions d'utilisation qui seront optimisés en vue d'obtenir les meilleures performances d'élimination des polluants. Ensuite, après avoir démontré la faisabilité technique du procédé.

Mots –clés : dégradation, photocatalyse hétérogène, ZnO, concentration, indole.

Abstract

Heterogeneous photocatalysis in the presence of ZnO has been the subject of many studies show a high removal efficiency of the majority of organic pollutants.

From the experimental study, we can conclude the influence of some parameters of the catalyst concentration should be sufficient to adsorb a maximum of pollutant.

The optimum concentration for the ZnO Indole degradation is 10mg per photocatalysis is 3.5g /l.

The development of a reactor combining the conditions for use to be optimized for best performance pollutant removal. Then, having demonstrated the technical feasibility of the process.

Keys Words: degradation, heterogeneous photo catalysis, ZnO, concentration, Indole.

ملخص

وقد تم تحفيز ضوئي غير متجانسة في وجود أكسيد الزنك موضوع العديد من الدراسات تظهر الكفاءة العالية في إزالة معظم الملوثات العضوية

من دراسة تجريبية، يمكننا أن نستنتج تأثير بعض المعلمات من تركيز محفز يجب أن تكون كافية لكثف كحد أقصى من الملوثات

الأمثل لتدهور 10mg/l من تركيز الإندول هو 3,5 g /l من أكسيد الزنك في تحفيز ضوئي

تطوير مفاعل الجمع بين شروط استخدام على الوجه الأمثل لأفضل إزالة الملوثات. ثم، بعد أن أثبتت الجدوى التقنية لهذه العملية

مفتاح سلسلة الكلمات: تدهور، تحفيز ضوئي غير متجانسة، أكسيد الزنك، والتركيز، الإندول

Introduction Générale

Introduction

L'eau disponible pour les humains, et aussi pour le reste de l'écosystème, représente moins de 1% du volume total d'eau douce sur terre. La qualité de la partie disponible et potentiellement utilisable par l'homme (0,1%) n'a cessé de se dégrader et parfois d'une manière irréversible. La capacité génératrice est dépassée à cause de nos rejets toxiques liquides, solides ou gazeux, de plus en plus importants.

Depuis toujours, le traitement des eaux usées s'est fait de manière biologique. Durant la dernière décennie, beaucoup de recherches ont porté sur une nouvelle classe de techniques d'oxydation: les procédés d'oxydation avancée (POA). Ces technologies ont déjà montré leur potentiel dans le traitement de polluants organiques toxiques.

Une technique de traitement adéquate doit assurer une bonne minéralisation des polluants afin d'éviter la formation de sous-produits plus dangereux que les composés initiaux. De plus que les méthodes traditionnelles de traitement ne répondent pas à cette exigence, elles sont aussi très coûteuses du fait qu'elles nécessitent des coproduits et une forte emprise du sol. Pour cela le recours à de nouveaux procédés prometteurs et moins coûteux est à entreprendre. Sur lequel se focalise l'objectif de notre travail, qui consiste à l'application de Traitement et dépollution des eaux usées par voie photocatalytique des milieux aqueux. Notre travail se focalise sur la dégradation de deux polluants organiques en utilisant l'oxyde de zinc (ZnO) comme catalyseur.

Quelques paramètres influençant l'efficacité de ce procédé ont été étudiés à savoir :

- L'effet de la concentration en polluant et en catalyseur sur la photodégradation;
- L'effet de la variation, débit d'eau le volume, UV est les autres paramètres.

Pour présenter le travail, nous l'avons en quatre chapitres :

- ➔ Le premier chapitre rappellera les différents types de la pollution, leurs impacts sur l'environnement et le milieu récepteur, ainsi que les principaux procédés de traitement des eaux usées ;
- ➔ Le deuxième chapitre est consacré à présenter les POP, leur danger et les propositions pour éliminer ce dernier ;
- ➔ Le troisième chapitre est consacré à présenter brièvement la photocatalyse hétérogène qui est caractérisée par la production de radicaux hydroxyles et superoxydes, ainsi de présenter son principe ;
- ➔ le quatrième chapitre présentera une description du matériel et de la méthodologie suivis ;
- ➔ Dans le cinquième chapitre, nous présenterons le résultat expérimental obtenu discutés et interprétés ;

**Généralités sur la
pollution et les
Procèdes de
traitement des eaux**

Chapitre. I.

I.1.Généralités sur la pollution des eaux :

La pollution des eaux est un sujet d'actualité, ce qui génère un nouveau domaine de recherche qui est le traitement des eaux usées afin d'éviter des conséquences d'ordre sanitaires, écologiques, industrielles ou agricoles. Le traitement d'une eau polluée doit être adapté au type de polluant (biodégradation ou non), au volume ou au débit de l'eau (ville, usine, ferme, etc.), à la concentration du polluant (eau d'égout ou sortie d'une chaîne de fabrication d'usine) et à la qualité requise en fin de traitement (rejet dans un effluent, production d'eau ultra-pure pour le nettoyage de circuits imprimés, etc.) [Doré et al, 1989]. Des solutions techniques existent actuellement pour conserver une bonne qualité des eaux de surface [Krou et al .2010]. La recherche est donc ouverte dans le domaine des méthodes de traitement afin de résoudre le problème de la pollution des eaux, ce qui nous mène à connaître d'abord ce qu'est la pollution de l'eau. [1]

I.2.Introduction :

Malgré toute l'importance que nous reconnaissons à l'eau pour notre santé et pour celle de l'environnement, de la faune et de la flore, nous contribuons, par toutes les activités de notre société industrielle, à la polluer et à en dégrader la qualité. Aucun aspect de notre vie moderne n'y échappe :

La fabrication des produits de consommation, l'agriculture, l'enfouissement des déchets et même les sports de loisir tels que le nautisme (et particulièrement les motos marines) ont des impacts négatifs importants sur l'eau, l'environnement et notre santé. [2]

I.3.Définition de pollution :

La pollution est une modification défavorable du milieu naturel qui apparaît en totalité ou en partie comme un sous produit de l'action humaine, au travers d'effets directs ou indirects altérant les critères de ré- partition des flux de l'énergie, des niveaux de radiation, de la constitution physico-chimique du milieu naturel et de l'abondance des espèces vivantes. Ces modifications peuvent affecter l'Homme directement ou au travers des ressources agricoles, en eau ou autres produits biologiques. Elles peuvent aussi l'affecter en altérant les objets physiques Qu'il possède, les possibilités récréatives du milieu ou encore en Enlaidissant la nature. [3]

➤ **D'où vient toute cette pollution?**

Il y a 2 sources principales de pollution. Les sources précises et les sources non-précises. Les sources précises incluent les usines, installations de traitements d'eau usées, systèmes de fosses septiques et d'autres sources qui déversent très clairement des polluants dans les sources d'eaux. Les sources non-précises sont plus difficiles à trouver car on ne peut pas les

Chapitre. I.

retracées jusqu'à un emplacement particulier. Elles incluent les écoulements de sédiments, engrais, produits chimiques, déchets d'animaux de ferme, champs, chantiers et mines. L'enfouissement des déchets peut aussi être

Une source non-précise si les substances du site filtrent les déchets dans des provisions d'eaux. Le ministère de l'environnement des États-Unis divise la pollution de l'eau en 6 catégories :

1. Les déchets biodégradables venant principalement des humains et les déchets d'animaux. Lorsque les déchets biodégradables coulent dans une source d'eau ils fourniront de l'énergie (carbone organique) aux bactéries présentes dans l'eau. Le carbone organique est convertit en dioxyde de carbone qui peut causer la pollution atmosphérique et les pluies acides. Cette forme de pollution est beaucoup plus répandu et plus problématique comparer aux autres formes de polluants comme les déchets radioactifs. S'il y a beaucoup de matières organiques dans l'eau, les bactéries qui consomment de l'oxygène se multiplieront rapidement. Ils consommeront tout l'oxygène et détruiront la vie aquatique.

2. Les substances nutritives des plantes comme le phosphate et le nitrate couleront dans l'eau par les déchets, l'écoulement, l'engrais et le bétail. Le phosphate et le nitrate sont aussi trouvés dans les déchets industriels. Même si ces produits chimiques sont naturels, 80% du nitrate et 75% du phosphate présent dans l'eau viennent des gestes humains. Lorsqu'il y a trop d'azote ou de phosphore dans l'eau (0,3 partie par million pour l'azote et 0,01 partie par million pour le phosphore) les algues commencent à se développer. Lorsque les algues se développent, l'eau peut devenir verte, embrouillée, gluante et avoir une odeur désagréable. Il y aura des mauvaises herbes et des bactéries se développeront. La décomposition provenant des plantes nécessite beaucoup d'oxygène perturbant ainsi la vie aquatique. On appelle ce processus eutrophication, qui est un processus naturel, qui se produit durant les milliers d'années suivants. L'eutrophication permet aux lacs de devenir plus riche en substances nutritives sans non plus avoir de pollution nutritive, cela peut prendre jusqu'à 10 000 ans, mais la pollution peut déclencher le processus de 100 à 1000 fois plus rapidement.

3. La chaleur est une source de pollution de l'eau. Lorsque la température de l'eau augmente, le nombre de particules d'oxygènes dissoutes diminue. La pollution thermique peut être déclencher naturellement comme des sources d'eaux chaudes et des étangs peu profond l'été ou par l'homme comme des déversements d'eau qui a été utilisée pour refroidir des centrales électriques ou d'autres équipements industriels. Les poissons et les plantes demandent une certaine température et un certain niveau d'oxygène pour survivre et c'est pour cette raison que la pollution thermique réduit très sérieusement la diversité de la vie aquatique dans l'eau.

4. Le dépôt de sédiment est une source commune de la pollution de l'eau. Le dépôt de sédiment consiste en des matières minérales ou organiques qui sont soit lavés ou transportés par le vent dans des sources d'eau. La pollution par le dépôt de sédiment est difficile à identifier car il provient de source non-précise comme la construction agricole, le bétail, les inondations et les écoulements provenant de la ville. Chaque année aux États-Unis les sources d'eaux sont polluées par plus d'un milliard de tonne de dépôt de sédiment! Les dépôts de

Chapitre. I.

sédiments causent de grands problèmes comme boucher les systèmes d'eaux municipaux, détruire la vie aquatique et embrouiller l'eau. L'eau embrouillée peut causer la pollution thermique car lorsqu'elle est embrouillée elle absorbe plus rapidement les radiations solaires.

5. Des produits toxiques et dangereux sont la plupart du temps des matériaux fait par l'homme qui ne sont pas utilisés ou disposés correctement. Les sources de pollution chimique incluent les déversements industriels et les fuites de pétroles. La fiche d'information traitant de la pollution due aux hydrocarbures inclut des informations sur les fuites de pétrole aussi bien que d'autres sources de pollution due aux hydrocarbures. Les sources de pollution chimique non-précise incluent les écoulements provenant des routes pavées et des pesticides. Beaucoup de gens pensent que la pollution est due en partie par les industries. Mais l'utilisation domestique de produits chimiques peut contribuer à la pollution chimique comme des nettoyeurs ménagers, des teintures, de la peinture et des solvants sont aussi toxique lorsqu'ils sont envoyés dans les drains ou dans la toilette. Par exemple, une goutte d'huile de moteur utilisée peut polluer 25 litres d'eau! Les gens qui utilisent des pesticides dans leur jardin ou sur leur pelouse ont tendance à utiliser 10 fois plus de pesticides qu'un fermier!

6. Des polluants radioactifs provenant des déversements d'eaux usées d'usines, des hôpitaux et des mines d'uranium. Ces polluants peuvent aussi venir d'isotopes naturels comme le radon. Les polluants radioactifs sont très dangereux et peuvent prendre des milliers d'années avant de ne plus être dangereux pour l'environnement.

On pourrait ajouter une septième catégorie de pollution provenant des produits pharmaceutiques et des produits de soins personnels (PPCPS) y compris les médicaments, les lotions et les savons qui sont retrouvés de plus en plus dans les lacs et rivières. Les scientifiques ont découvert que le PPCPS agit comme hormone destructeur lorsqu'il est trouvé dans l'eau. L'hormone synthétique du produit se heurte aux hormones naturelles des animaux particulièrement aux hormones des poissons qui eux vivent dans l'eau. Il n'y a pas eu assez de recherche pour bien déterminer les effets que le PPCPS sur les gens mais il y a des preuves irréfutables qui détermine que les produits chimiques sont partiellement responsable d'une augmentation des problèmes de naissances et des cancers. Pour plus d'informations sur le PPCPS et d'autres polluants émergents consultez la fiche d'information polluante émergente.

Que 21 villes canadiennes déversent plus d'un trillion de déchets non traités dans nos eaux chaque année. [4]

I.4. ORIGINE DE LA POLLUTION DES EAUX :

La pollution des eaux a quatre origines :

➤ **Origine agricole**

Une autre source importante de contamination de l'eau est l'agriculture. L'agriculture québécoise a connu de profondes mutations au cours des dernières décennies. On a ainsi vu la spécialisation des entreprises, l'augmentation de la taille des cheptels, la généralisation de la

Chapitre. I.

gestion liquide des effluents d'élevage, lesquels ont grandement contribué à faire évoluer l'agriculture, et notamment la production porcine, vers des modes de production industriels. Cette évolution est responsable d'une pression accrue sur l'environnement et de là, a émergé une prise de conscience sociale de la nécessité de protéger cet environnement et particulièrement les ressources en eau. Parallèlement, l'industrie agricole et porcine a connu au cours des dernières années un nouvel accroissement de sa production, à la suite d'une décision du gouvernement et du monde agricole en 1998 de doubler les exportations agricoles du Québec. Cette décision a été prise sans aucune consultation ni même information de la population, qui pourtant doit aujourd'hui vivre avec ses conséquences. Ainsi, cette ouverture à l'exportation a entraîné une augmentation importante de la production, qui à son tour a eu des impacts négatifs importants sur le milieu social, sur l'environnement et sur la qualité des cours d'eau du Québec. Qu'un tel projet ait été financé à même les fonds publics constitue une aberration. [5]



Figure I.1. Pollution agricole

➤ **Origine industrielle :**

La pollution industrielle peut prendre plusieurs formes. Plusieurs règlements fédéraux existent par rapport aux quantités de polluants qui peuvent être émis par les industries. Dans certains pays, les sociétés peuvent, lorsqu'ils atteignent les quantités maximales de polluants, acheter des "crédit de pollution". La pollution thermique est généralement causée par les industries, mais beaucoup de régions ont imposées une législation concernant les centrales électriques et leur système de refroidissement de l'eau. La construction, les mines et les opérations d'extraction peuvent polluer un grand nombre de lacs et cours d'eau dû aux dépôts de sédiments. Tandis que les pratiques agricoles sont les principaux responsables de la

Chapitre. I.

pollution par le dépôt de sédiment les activités de constructions et les mines perdent jusqu'à 70 tonnes de sédiments par acre par année, qui est 15 fois plus élevé que le taux normal. [5]



Figure I.2. Pollution industrielle

➤ **Origine domestique :**

La pollution de l'eau par les déchets ménagers sont classée dans les catégories des déchets biodégradables, des polluants chimiques dangereux et le PPCPS. Généralement, les équipements de traitements des eaux usées sont capables de traiter les déchets biodégradables. Les produits chimiques dangereux sont plus difficiles à traiter lorsqu'ils sont dans l'environnement, ils sont plus dangereux et sont évitables. Les produits chimiques comme les nettoyeurs, les teintures, de la peinture, des pesticides et des solvants lorsqu'ils sont utilisés sont des formes substantielles et dangereuse de pollution. Les équipements de traitement d'eaux usées ne sont pas équipés pour traiter le PPCPS dans l'eau. La pollution par le PPCPS est une forme de pollution en croissance. Pour plus d'informations sur les polluants dangereux présents dans les produits ménagers consultez la fiche d'informations polluantes. [5]

➤ **Origine Naturelle :**

La pollution d'origine environnementale peut être soit:

- a. la conséquence directe ou indirecte de catastrophes naturelles, tels que le volcanisme;
- b. liée à des phénomènes naturels, tels que les éruptions solaires;

c. la conséquence d'un captage d'eau potable par un animal qui ferait ses besoins à proximité, ou qui serait mort et en décomposition dans l'eau. [8]

I.5. Les impacts

I.5.1 Quels impacts nos déchets domestiques ont-ils sur la pollution de l'eau?

La pollution de l'eau par les déchets ménagers sont classée dans les catégories des déchets biodégradables, des polluants chimiques dangereux et le PPCPS. Généralement, les équipements de traitements des eaux usées sont capables de traiter les déchets biodégradables. Les produits chimiques dangereux sont plus difficiles à traiter lorsqu'ils sont dans l'environnement, ils sont plus dangereux et sont évitables. Les produits chimiques comme les nettoyeurs, les teintures, de la peinture, des pesticides et des solvants lorsqu'ils sont utilisés sont des formes substantielles et dangereuse de pollution. Les équipements de traitement d'eaux usées ne sont pas équipés pour traiter le PPCPS dans l'eau. La pollution par le PPCPS est une forme de pollution en croissance. Pour plus d'informations sur les polluants dangereux présents dans les produits ménagers consultez la fiche d'information polluante émergente

I.5.2 Quels impacts les activités industrielles ont-ils sur la pollution de l'eau?

La pollution industrielle peut prendre plusieurs formes. Plusieurs règlements fédéraux existent par rapport aux quantités de polluants qui peuvent être émis par les industries. Dans certains pays, les sociétés peuvent,

I.5.3 Quels impacts l'agriculture à elle sur la pollution de l'eau?

Les activités agricoles contribuent à la pollution de l'eau surtout par le dépôt de sédiment et de substance nutritive. L'engrais et le bétail contiennent de l'azote et du phosphore. Quand ces produits sont déversés dans les lacs lors de l'écoulement ils peuvent créer de graves problèmes à ceux-ci comme le développement d'algues. Dans les dix dernières années le nombre de bétail a augmentés de 65% au Manitoba surtout le nombre de porcs et de vaches. Le bétail produit une très grande quantité de déchets et les fermiers utilisent, la plupart du temps, ces déchets comme engrais sur leurs champs. Dans le secteur de Winnipeg des milliers d'hectares de terres cultivées sont disposés pour un écoulement sécuritaire pour prévenir les inondations. Cependant, quand l'eau provenant des terres fertiles se déverse il porte les matières organiques provenant des engrais directement dans le lac Winnipeg. Les pratiques agricoles aux Manitoba sont à l'origine de 17% du problème de phosphore dans le lac Winnipeg. Il y a plusieurs façons de réduire la pollution dû aux pratiques agricoles comme rassembler les déchets provenant des animaux dans une lagune ou la pulvérisation de pesticide en petite quantité lorsque les écoulements sont bas. Les pratiques agricoles sont la cause principale de pollution par dépôt de sédiment. Beaucoup de pays sont susceptibles à cette pollution dû à leur grande quantité d'érosion. L'érosion cause des problèmes autant aux sources d'eaux et aux terres cultivables. [4]

I.6. traitement des eaux :

I.6.1. Procèdes de traitement des eaux :

I.6.1.1 Quels sont les principaux procédés de traitement biologique ?

Le traitement biologique utilise les microorganismes naturellement présents dans l'eau, principalement les bactéries. Elles dégradent la matière organique biodégradable - matière naturelle ou micropolluants artificiels - en produits plus simples et moins dangereux pour l'homme.

Des filtres introduits dans la filière de traitement permettent, par exemple, de fixer des bactéries qui vont se développer en surface.

Selon la nature du filtre et de sa place dans la filière, les populations bactériennes retenues et leur activité sont différentes : les filtres à sable, par exemple, favorisent la croissance de bactéries nitrifiantes qui éliminent l'azote ammoniacal.

De façon générale, plus la vitesse de filtration est lente plus le processus biologique est visible. [6]

I.6.1.2 Quels sont les principaux procédés de traitement physique ?

Le dégrillage : afin de protéger les installations, l'eau prélevée passe à travers des grilles qui retiennent les corps flottants les plus gros (branches, feuilles...).

Le tamisage : l'eau passe dans des tamis de maille de plus en plus fine retenant les débris végétaux et animaux, les insectes, les mollusques, les crustacés d'eau douce, les alluvions, les herbes puis les algues et le plancton.

La décantation simple : les particules les plus lourdes se déposent dans le fond du bassin sous l'effet de la gravité.

La filtration : l'eau circule plus ou moins rapidement à travers des membranes ou des filtres constitués de matériaux comme le sable et le charbon actif. Les filtres à sable, en début de filière, retiennent notamment le fer et le manganèse. Les filtres à charbon actif, placés en fin de filière, absorbent les composés organiques résiduels.

La flottation : de l'air sous pression est insufflé depuis le fond du bassin permettant ainsi aux particules de remonter en surface où elles sont raclées puis évacuées. [6]

I.6.1.3 Quels sont les principaux procédés de traitement chimique ?

Ce type de traitement utilise des réactifs chimiques qui agissent directement sur les métaux lourds, les matières organiques, les germes pathogènes et les caractéristiques de l'eau.

La chaux peut être utilisée pour modifier le pH de l'eau et la rendre plus douce ou plus agressive.

Chapitre. I.

L'oxydation au chlore élimine l'ammoniaque, le fer et évite le développement d'algues. L'oxydation à l'ozone élimine le fer, le manganèse, les micropolluants et rend les matières organiques plus biodégradables.

La chloration et l'ozonation utilisent respectivement le chlore et l'ozone comme désinfectants en fin de filière. [6]

I.6.1.4 Quels sont les procédés de traitement physico-chimique ?

Ces procédés couplent l'action chimique d'un réactif à une action physique.

Pour faciliter le dépôt des particules dans le fond du bassin, l'étape de décantation peut être couplée à deux étapes chimiques permettant d'agglomérer les particules et de les rendre plus lourdes :

La coagulation : des sels de fer ou d'aluminium sont ajoutés à l'eau afin de réduire les forces électrostatiques de répulsion entre les particules et permettre ainsi leur coagulation ;

La floculation : l'eau est lentement brassée, permettant ainsi aux particules de s'agglomérer et de former des amas de plus et plus gros. Leur masse élevée leur permet ensuite de se déposer plus rapidement dans le fond du bassin sous l'effet de la gravité. [7]

Le traitement classique et complet d'une eau s'effectue en plusieurs étapes dont certaines ne sont pas nécessaires aux eaux les plus propres :

L'oxydation : si les eaux à traiter contiennent beaucoup de matière organique, ou encore de l'ammoniaque, du fer ou du manganèse, une étape d'oxydation préalable est nécessaire. Elle permet d'éliminer plus facilement ces substances au cours de l'étape suivante dite de clarification. On utilise pour cela un oxydant comme le chlore ou l'ozone

La clarification : la clarification permet l'élimination des particules en suspension. Après son passage à travers des grilles qui retiennent les matières les plus grosses, l'eau est acheminée dans des bassins dits de décantation. Là, sous l'effet de leur poids, les particules gravitent vers le fond où elles se déposent. L'eau décantée est ensuite filtrée à travers une ou plusieurs couches d'un substrat granulaire, comme du sable, qui retient les particules résiduelles, les plus fines.

Pour faciliter cette étape, et en particulier éliminer les particules en suspension de très petites tailles, l'ajout d'un produit chimique (un coagulant) permet à ces particules de s'agglomérer. Plus grosses et plus lourdes, les nouvelles particules sont plus facilement décantées et filtrées. On appelle ce procédé la coagulation/floculation.

La désinfection : en fin de traitement, la désinfection permet l'élimination des micro-organismes pathogènes (bactéries et virus). On utilise pour cela soit un désinfectant chimique comme le chlore ou l'ozone, soit des rayonnements ultraviolets.

Il est important que ce traitement persiste tout au long du réseau afin qu'aucun germe ne puisse se développer dans les canalisations où l'eau peut séjourner plusieurs jours.

Le dégraissage : On peut extraire une proportion appréciable des impuretés que contiennent les eaux usées en provoquant leur remontée à la surface et en les écumant. Tel est le cas notamment pour les graisses et les huiles de densité inférieure à celle de l'eau. Le principe de fonctionnement du séparateur à graisse est donc basé sur une loi physique simple : la différence des densités. Afin d'accélérer la remontée des particules grasses, l'effluent sera

Chapitre. I.

émulsionné par insufflation d'air. Cette aération permet de réduire le temps de passage dans cet ouvrage et empêche par le brassage qu'elle provoque toute sédimentation de matières lourdes. L'ouvrage est compartimenté de telle sorte que les graisses se rassemblent à la surface dans une zone tranquille, permettant une extraction automatique, tandis que les eaux et boues sont dirigées vers l'ouvrage de traitement.

L'électrocoagulation : consiste en une séparation électrochimique des polluants. Le système permet le traitement d'effluents issus d'une grande variété de processus de travail des métaux. L'électrocoagulation est nettement moins sensible aux variations de charges et de polluants que les installations physicochimiques. [7]

I.7.Conclusion:

La pollution peut-être définie de plusieurs façons. La pollution de l'eau survient lorsque des matières sont déversées dans l'eau qui en dégrade la qualité. La pollution dans l'eau inclut toutes les matières superflues qui ne peuvent être détruites par l'eau naturellement. Autrement dit, n'importe quelles matières ajoutées à l'eau qui est au-delà de sa capacité sont considérées comme de la pollution. La pollution peut, dans certaines circonstances, être causée par la nature elle-même, comme lorsque l'eau coule par des sols qui a un taux élevé d'acidité. Par contre, la plupart du temps ce sont les actions humaines qui polluent l'eau.

Les polluants persistants

II. Les polluants persistants

II.1. Introduction :

Au cours du siècle dernier, le développement rapide de l'industrie chimique a conduit à la production de milliers de substances chimiques. En raison de leurs nombreux avantages dans le domaine agricole (accroissement des rendements des cultures), dans la protection de la santé publique (lutte contre les insectes vecteurs de maladies) et le développement de nouvelles technologies toujours plus performantes, ces molécules de synthèse contribuent pour beaucoup à l'amélioration du mode de vie de notre société moderne. Cependant, une vingtaine d'années seulement après le début de leur utilisation intensive à grande échelle, les conséquences néfastes de ces substances sur l'environnement mondial ont commencé à être observées (Jensen, 1966).

Au sein de la multitude de polluants d'origine anthropique, les Polluants Organiques Persistants (Pops) font partie du cortège des contaminants les plus préoccupants (UNEP, 2001). [9]

II.2. Les Polluants Organiques Persistants

Les PoPs sont des composés organiques (structure chimique contenant du carbone), définis par 4 propriétés particulières (UNEP Chemicals, 2002) :

Ils sont persistants dans l'environnement. Ce sont des substances qui, à des degrés divers, résistent à dégradation photolytique, biologique et chimique. En raison de leur grande stabilité, ils vont donc pouvoir dans certains cas rester dans l'environnement durant plusieurs décennies. Le DDT Dichloro Diphényle lTrichloroéthane), par exemple, est considéré comme l'un des contaminants organochlorés les plus persistants avec une demi-vie dans les sols supérieure à 15 ans.

Ils sont lipophiles. Ils se caractérisent par une faible solubilité dans l'eau et une solubilité élevée dans lipides, ce qui entraîne leur *bioaccumulation* dans les tissus adipeux des organismes vivants. Par la suite, ils peuvent être transférés par voie alimentaire le long des chaînes trophiques. Il en résulte que la concentration en Pops augmente au fur et à mesure qu'ils circulent vers les maillons supérieurs d'un réseau trophique ; il s'agit de la *bioamplification*. Dans le cas des prédateurs supérieurs, les concentrations peuvent alors atteindre des niveaux considérables.

Ils sont semi-volatiles. Ils peuvent ainsi être transportés sur de longues distances grâce à un processus appelé « l'effet sauterelle » ou « distillation planétaire » (Wania & Mackay, 1993 et 1995. Par temps chaud, les POPs s'évaporent, ils sont ensuite transportés par les vents, puis se condensent et retombent sur terre par temps froids. Grâce à plusieurs cycles "évaporation - transport atmosphérique - condensation", les polluants organiques persistants sont transportés des « régions chaudes » (régions industrialisées, où ils sont produits et utilisés) vers les régions polaires.

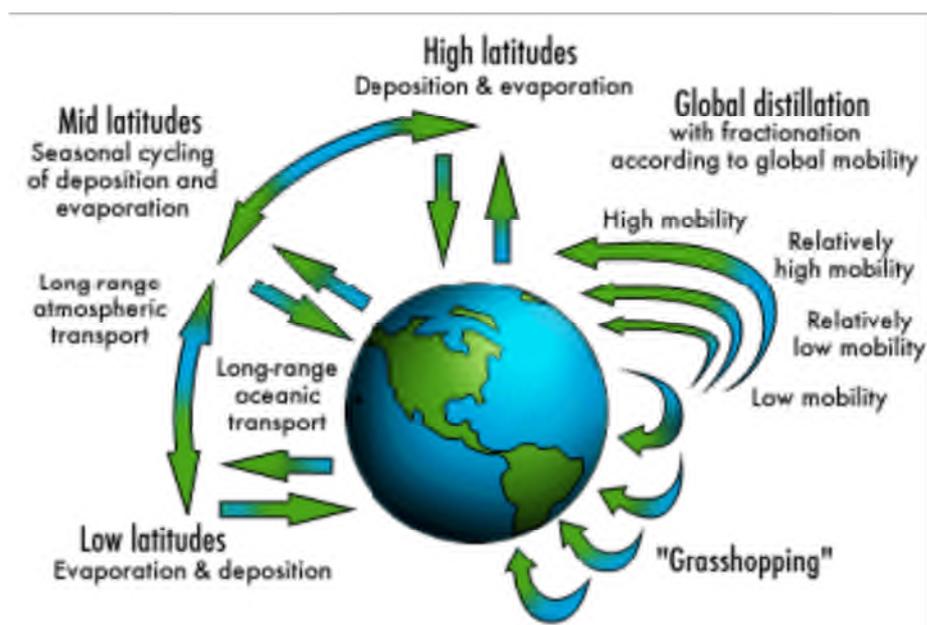


Figure II.1. : Transport global et devenir des Polluants Organiques Persistants (D'après Wania & Mackay)

Enfin, ils sont toxiques. Ces substances présentent le risque d'entraîner des effets nuisibles pour la santé humaine et l'environnement (Fry, 1995 ; Jones & De Voogt, 1999 ; Letcher et al. 2010 ; Ross & Birnbaum, 2003).

Les Polluants Organiques Persistants font aujourd'hui l'objet d'une préoccupation mondiale (UNEP, 2001). Au niveau réglementaire, la Convention de Stockholm (mai 2001 puis 2009), traité international dont le but est de contrôler, réduire ou éliminer les émissions de ces substances dans l'environnement, établi une liste nominative de 21 POPs (12 "Legacy POPs" + 9 "Emerging contaminants") répartis en trois catégories et présentés dans le **Tableau 1**.

Chapitre .II.

Tableau 1 : Liste nominative des Polluants Organiques Persistants (Convention de Stockholm mai 2001 et 2009)

Catégorie	Nom
Pesticides	Aldrine Chlordane Chlordécone Dichlorodiphényltrichloroéthane (DDT) Dieldrine Endrine Heptachlore Hexachlorobenzene (HCB) α -, β - et γ - Hexachlorocyclohexane (HCH) Pentachlorobenzène Mirex Toxaphène
Produits chimiques industriels	Hexachlorobenzene (HCB) Hexabromobiphényle Pentachlorobenzène Polybromodiphényles Ethers (PBDEs) Polychlorobiphényles (PCBs)
Production non-intentionnelle (sous-produit de combustion ou d'autres procédés industriels)	Dioxines (PCDD) Furanes (PCDF) Hexachlorobenzene (HCB) Acide perfluorooctane sulfonique, fluorure de perfluorooctane sulfonyle Pentachlorobenzène

Parmi ces POPs, on s'intéressera ici à trois familles de contaminants particulièrement inquiétantes :

II.2.1 Les Pesticides Organochlorés :

Groupe relativement large de produits chimiques, ce sont des molécules organiques de synthèse dont un ou plusieurs atomes d'hydrogène du squelette carboné ont été substitués par des atomes de chlore. Synthétisés à partir des années 1940, les pesticides organochlorés ont été massivement utilisés pour lutter contre les organismes nuisibles des cultures et contre certains insectes vecteurs de maladie. La très forte persistance de ces molécules dans l'environnement ainsi que leur omniprésence, ont conduit à leur interdiction dans la plus part des pays développés dans les années 1970. Cependant, elles restent encore largement utilisées dans certaines régions tropicales pour le contrôle des insectes.

II.2.2 Les Polychlorobiphényles (PCBs) :

Les PCBs forment une famille de 209 composés aromatiques organochlorés. Ils sont constitués d'un noyau biphényle comportant jusqu'à cinq atomes de chlore par cycle phényle. Produits industriellement à partir de 1929, les PCBs ont été massivement utilisés entre les

Chapitre .II.

années 1930 et 1970, principalement dans les installations électriques (fabrication de transformateurs et condensateurs électriques), comme fluides hydrauliques, fluides caloporteurs, lubrifiants (plaquettes de freins, huiles lubrifiantes) mais aussi comme additifs dans les peintures, textiles, encres d'impressions, formulations d'insecticides et de bactéricides... Mais en 1966, le scientifique suédois Sören Jensen en analysant des échantillons de pygargues à queue blanche (*Haliaeetus albicilla*) pour doser le DDT, découvre la présence de niveaux élevés de PCBs (Jensen, 1966). Par la suite, la découverte de contaminations généralisées de l'environnement (Risebrough et al. 1976 ; Tanabe et al. 1983) et la mise en évidence d'impacts négatifs des PCBs sur la faune (Helander, Olsson & Reutergårdh, 1982) conduisent à des restrictions sur la production et l'utilisation de ces composés. En 1985, l'Union européenne frappe d'interdiction la production et l'utilisation de PCBs. Malgré cela, la présence des PCBs dans l'environnement reste un vrai problème de par leur rémanence, leur toxicité et leur fort potentiel à être bioaccumulés par les organismes.

II.2.3 Les Polybromodiphényles Ethers (PBDEs) :

Plus récemment, une autre classe de composés, présentant des propriétés similaires aux PCBs, a été produite : les retardateurs de flammes polybromés, les plus utilisés étant les PBDEs. Ces composés sont utilisés comme additifs ignifugeants dans de nombreux plastiques et textiles pour une multitude d'applications (électronique, aéronautique, ameublement...). Dans l'environnement, les PBDEs ont été découverts pour la première fois en Suède, dans des échantillons de poissons collectés en aval de plusieurs usines textiles au début des années 1980 (Andersson & Blomkvist, 1981). Depuis peu, des études ont montré leur omniprésence dans les écosystèmes et leur toxicité envers de nombreuses espèces (De Wit, 2002). C'est la raison pour laquelle, l'utilisation de mixtures commerciales de penta- et octa-BDE, est interdite en Europe depuis 2004. Cependant, à cause de leur faible biodégradabilité, ils vont persister dans l'environnement pendant des décennies. De plus, aucune interdiction globale sur la production et l'utilisation de ces composés n'est encore adoptée aujourd'hui. [9]

II.3. Définition des POP :

Les POP sont des pesticides, des substances chimiques industrielles ou des sous-produits involontaires de procédés industriels ou d'autres processus. Si les POP sont utilisées depuis des décennies, on sait depuis peu qu'ils partagent toute une série de caractéristiques préoccupantes, notamment :

II.3.1 Ils sont persistants : Ils résistent à l'action de l'air, de l'eau et des sédiments.

II.3.2 Ils sont susceptibles de bioaccumulation; Ils s'accumulent dans les organismes vivants à des taux supérieurs à ceux rencontrés dans le milieu environnant.

II.3.3 Ils peuvent être transportés sur de longues distances : Ils peuvent être retrouvés très loin du lieu d'émission, se déplaçant sous l'action de l'air, de l'eau, des grands migrateurs, contaminant des zones situées à des milliers de kilomètres de leur sources d'émission.

La Convention de Stockholm est actuellement axée sur les 12 POP qui posent un problème immédiat, souvent baptisés « la sale douzaine ». Il s'agit de pesticides, de substances chimiques industrielles et de sous-produits involontaires de la fabrication. Les pesticides sont l'aldrine, le chlordane, le DDT, la dieldrine, l'endrine, l'heptachlore, l'hexachlorobenzène (HCB), le mirex et le toxaphène ; les substances chimiques industrielles sont les

Chapitre .II.

polychlorobiphényles (PCB) et les HCB (qui font aussi partie des « pesticides ») ; et les sous-produits involontaires sont les dioxines et les furanes ainsi que les PCB et HCB. Les sous-produits involontaires résultent de la combustion et des procédés industriels, et figurent au nombre des substances carcinogènes les plus redoutables.

Ces composés chimiques de synthèse se retrouvent partout ; ils peuvent même traverser le placenta dans le ventre de la mère, exposant le fœtus au stade le plus critique de son développement.

Tout récemment, en mai 2009, les parties à la Convention de Stockholm ont pris la décision historique d'ajouter dix nouvelles substances à la liste des POP visés : l'alpha-hexachlorocyclohexane et le bêta-hexachlorocyclohexane (sous-produits) ; le lindane et le chlordécone (pesticides) ; le tétra-et l'hexabromodiphényléther, l'hexabromobiphényle, le penta chlorobenzène, l'acide perfluorooctane sulfonique, et le fluorure de perfluorooctane sulfonyle (produits chimiques).

II.3.4 Pourquoi est-ce que les POPs sont nocives ?

Les POPs sont capables de voyager grands distances à cause des caractéristiques qu'ils partagent (faible solubilité, haute lipophilie et résistance à biodégradation). Pour plus d'information sur la transportation de POPs, lisez la fiche d'information intitulée Pollution Transfrontière. Les POPs bioaccumulent aussi dans la chaîne alimentaire et, alors, pose une risque à la santé humaine. Le fait qu'ils peuvent être transportés loin de leur source veut dire qu'aucune région géographique et qu'aucune chaîne alimentaire ne peut éviter un certain niveau d'impacte de la présence de POPs.

II.3.5 Qu'est-ce qui est en train d'être fait à propos de POPs ?

Le concerne au sujet de la vaste diffusion géographique et biologique de POPs a inspiré la Convention Stockholm, ratifié le 17 mai, 2004 par 150 pays. Il a concentré sur l'élimination ou la réduction de douze POPs surnommé la sale douzaine. La Convention Stockholm a proposé cinq buts essentiels :

1. Éliminez dangereux POPs, commençant avec les 12 les plus graves.
2. Supportez la transition aux alternatives plus sûres.
3. Ciblez autres POPs pour action.
4. Nettoyez les vieilles réserves et équipement contenant POPs.
5. Travaillez ensemble pour un futur sans POPs.

La sale douzaine POPs, identifié par la Convention Stockholm, sont :

Aldrine – Une pesticide appliqué aux sols pour tuer les termites, sauterelles, la chrysomèle du maïs, et autres insectes peste.

Chlordane - Utilisé extensivement pour contrôler les termites et aussi comme un insecticide à large spectre sur une variété de récoltes agricoles.

Chapitre .II.

DDT – Peut-être le meilleur connu des POPs, DDT a été largement utilisé pendant la Seconde Guerre mondiale pour protéger les soldats et la population civile de malaria, typhoïde, et autres maladies répandues par les insectes. Il continu d'être appliqué contre les moustiques dans plusieurs pays pour contrôler malaria.

Dieldrine – Utilisé principalement pour contrôler les termites et pestes des textiles, dieldrine a aussi été utilisé pour contrôler les maladies des insectes et les insectes qui habitent dans les sols agricoles.

Dioxines – Ces produits chimiques sont produits involontairement à cause de combustion incomplet, aussi que pendant la manufacture de certains pesticides et autres produits chimiques. En addition, certains types de recyclage de métal et blanchissement de pâte et papier peut relâcher dioxines. Les dioxines ont aussi été trouvées en le gaz d'échappement d'automobiles, la fumée du tabac et la fumée de bois et de charbon.

Endrine – Cette insecticide est pulvérisé sur les feuilles de récoltes comme coton et grains. Il est aussi utilisé pour contrôler les souris, campagnols et autres rongeurs.

Furanes – Ces composés sont produits involontairement des mêmes processus qui relâchent dioxines, et ils sont aussi trouvés dans les mélanges commerciaux de PCBs.

Hepta chlore – Utilisé principalement pour tuer les termites et insectes du sol, hepta chlore a aussi été utilisé plus largement pour tuer les insectes du coton, sauterelles, autres pestes de récoltes et moustiques qui transportent malaria.

Hexa chlorobenzène (HCB) – HCB tue les moisissures qui affectent les récoltes alimentaires. Il est aussi relâché comme un sous-produit pendant la manufacture de certains produits chimiques et comme un résultat des processus qui produisent dioxines et furanes.

Mirex – Cette insecticide est principalement appliqué pour combattre les fourmis de feu et autres types de fourmis et termites. Il a aussi été utilisé comme un ignifuge dans plastiques, caoutchouc et produits électriques.

Polychloriodibenzodioxines (PCB) – Ces composés sont utilisés en industrie comme des fluides d'échange de chaleur, en transformateurs et condensateurs électriques et comme additives dans peinture, papier autocopiant, scellant et plastiques.

Toxaphène – Cette insecticide, aussi appelé camphéchloré, est appliqué au coton, grains de céréales, fruits, noix et végétales. Il a aussi été utilisé pour contrôler tiques et mites en bétail.

[10]

II.4. Propriétés et comportement des polluants organiques

➤ Persistants dans l'environnement

Le comportement et le devenir des substances chimiques dans l'environnement dépendent de leurs propriétés chimiques et physiques et de la nature de l'environnement. Les propriétés chimiques et physiques sont déterminées par la structure de la molécule et par les atomes qui la composent. Ces propriétés physiques et chimiques varient énormément selon la structure de la molécule. Des composés peuvent être très peu persistants, peu toxiques et rester immobiles, et donc peu susceptibles de présenter un risque pour l'environnement ou la santé humaine. Par contre, à l'autre extrémité du spectre, il y a des composés persistants, mobiles et toxiques, auxquels appartiennent les POP toxiques et lipophiles. Le comportement dans l'environnement et l'exposition sont intimement liés. Par conséquent, le risque d'exposition à une substance sera beaucoup plus faible si la substance n'est pas persistante, et le risque, le cas échéant, sera localisé à moins que les propriétés de la substance lui permettent de se déplacer sur de longues distances.

II.4.1. Propriétés chimiques et toxicologiques

Les POP sont, par définition, des composés organiques très résistants à la dégradation par des processus biologiques, photolytiques ou chimiques. Les POP sont souvent halogénés, le plus souvent chlorés. La liaison carbone-chlore est très stable et résiste à l'hydrolyse. En outre, plus la molécule comporte d'atomes de chlore et d'autres groupements fonctionnels, plus elle est résistante à la dégradation biologique et photolytique. Le chlore fixé à un noyau aromatique (benzène) est plus difficile à hydrolyser que le chlore fixé à une chaîne aliphatique. Ainsi, les POP chlorés ont habituellement des structures cycliques comportant des chaînes ramifiées ou non. En raison de leur degré élevé d'halogénéation, les POP sont très peu solubles dans l'eau et très solubles dans les lipides, ce qui leur permet de traverser facilement la structure phospholipidique des membranes biologiques et de s'accumuler dans les graisses. Les hydrocarbures halogénés constituent un groupe important de POP, dont les organochlorés sont de loin le sous-groupe le plus important. Les dioxines et les furanes, les BPC, l'hexachlorobenzène, le mirex, le toxaphène, l'heptachlore, le chlordane et le DDT sont tous des hydrocarbures halogénés. Ces substances se caractérisent par leur faible solubilité dans l'eau et leur solubilité élevée dans les lipides et, comme de nombreux POP, elles se distinguent par leur persistance dans l'environnement, leur longue demi-vie et leur capacité de bioaccumulation et de bioamplification dans les organismes une fois qu'ils sont dispersés dans l'environnement.

Bien qu'il existe certaines sources naturelles d'organochlorés, la plupart des POP proviennent presque totalement de sources anthropiques associées en grande partie à la fabrication, à l'utilisation et à l'élimination de certaines substances organiques. Par contre, l'HCB, les dioxines et les furanes sont formés involontairement dans le cadre d'une foule de procédés de fabrication et de combustion.

Comme on l'a déjà souligné, les POP sont habituellement des composés semi-volatils, une propriété qui favorise le transport de ces substances sur de longues distances dans l'atmosphère.

La volatilisation peut se produire à partir des végétaux et du sol sur lesquels on a appliqué des POP sous forme de pesticides.

Les composés organiques halogénés, et notamment les organochlorés, sont devenus incontournables dans notre société. En effet, l'industrie chimique les utilise pour produire

Chapitre .II.

toute une gamme de produits: chlorure de polyvinyle (millions de tonnes par année), solvants (plusieurs centaines de milliers de tonnes), pesticides (dizaines de milliers de tonnes), produits chimiques et pharmaceutiques spéciaux (milliers de tonnes à quelques kilogrammes).

En outre, des sources anthropiques et naturelles sont également à l'origine de la production de sous-produits et d'émissions indésirables qui se caractérisent souvent par leur persistance et leur résistance à la dégradation (les dioxines chlorées par exemple). Comme on l'a déjà signalé, les organochlorés présentent toute une gamme de propriétés physico-chimiques. Dans l'environnement, les organochlorés peuvent être transformés par divers processus microbiologiques, chimiques et photochimiques.

Conclusion

On a conclu cinq propositions pour dégrader le danger des POPs sont :

1. Éliminez dangereux POPs, commençant avec les 12 les plus graves.
2. Supportez la transition aux alternatives plus sûres.
3. Ciblez autres POPs pour action.
4. Nettoyez les vieilles réserves et équipement contenant POPs.
5. Travaillez ensemble pour un futur sans POPs.

La
Photocatalyse
hétérogène

III.1. Généralité :

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

Nous présentons dans ce qui suit, quelques notions de base pour la compréhension du phénomène photocatalytique. La catalyse est l'action d'accélérer une réaction chimique lente par l'introduction d'un composé appelé catalyseur ne jouant pas le rôle d'un réactif et il est régénéré à la fin de cette réaction. Le catalyseur agit sur l'énergie d'activation de la réaction chimique en l'abaissant et donc en réduisant le chemin qui mène à la fin de la réaction alors en réduisant le temps de réaction tout en garantissant le même résultat final.

[13]

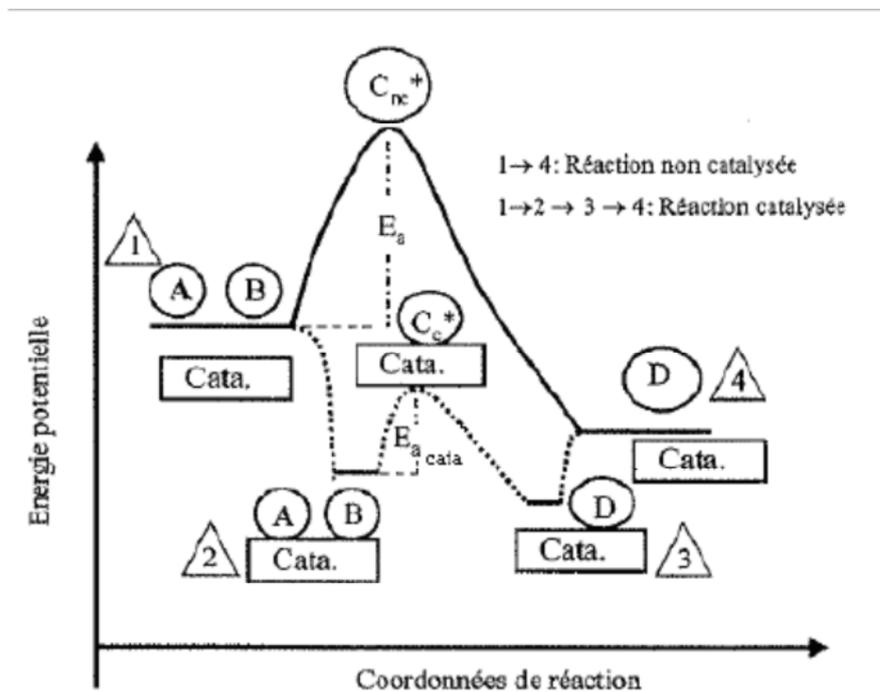


Figure .III.1: Comparaison d'une transformation chimique avec ou sans catalyseur [Queffeuilou, 2009]

- 1 → 2 : association réactif-catalyseur ;
- 2 → 3 : formation du produit sur le catalyseur ;
- 3 → 4 : séparation du produit. En catalyse hétérogène ;
- 1 → 2 : adsorption ;
- 2 → 3 : réaction de surface ;
- 3 → 4 : désorption.

On distingue deux types de catalyse : • La catalyse homogène où le catalyseur et les réactifs ne forment qu'une seule phase. • La catalyse hétérogène où le catalyseur et les réactifs forment plusieurs phases. Le catalyseur est souvent un solide alors que la phase réactive est soit une solution, soit un gaz. [14]

III.2. Photo catalyse hétérogène

III.2.1. Photo catalyse

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

1. Transfert des molécules réactives dispersées dans le fluide vers la surface du catalyseur ;
2. Adsorption des molécules réactives sur la surface du catalyseur ;
3. Réaction sur la surface de la phase adsorbée ;
4. Désorption des produits ;
5. Eloignement des produits de l'interface fluide/catalyseur.

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 [15-16].

III.2.2. Principe de la photocatalyse

L'irradiation par UV d'une particule d'un semi-conducteur à une absorption de photons. Ces photons absorbés peuvent créer des paires (électron/trou) pour autant que leur énergie soit supérieure ou égale à son énergie de gap E_g ($h\nu \geq E_g$). Ces paires se dissocient par la suite en photon-électron ($h\nu / e^-$) libres dans la bande de conduction et en photon-trou ($h\nu / t$) dans la bande de valence. En présence d'une phase fluide, une adsorption spontanée des contaminants organiques a lieu, il se produit un transfert d'électron: les ($h\nu / e^-$) vers les molécules accepteurs et les ($h\nu / t$) vers les molécules donneurs, et ce, en fonction le potentiel redox de chaque adsorbât. Chaque ion formé réagit en donnant des intermédiaires (ion radical super oxyde, hyperoxyde, peroxyde d'hydrogène radical hydroxyl). Ces derniers initient la transformation oxydative des substances organiques en produits finaux de réaction (CO_2 , H_2O et sels minéraux),

Tel que montre la **figure.III.2**. De nombreuses recherches sur la photo catalyse hétérogène évoquées dans la littérature ont démontré que la plupart des composés organochlorés ainsi que les pesticides, herbicides, colorants, sont complètement oxydés en produits non toxiques, tels que CO_2 , HCl et H_2O . [17]

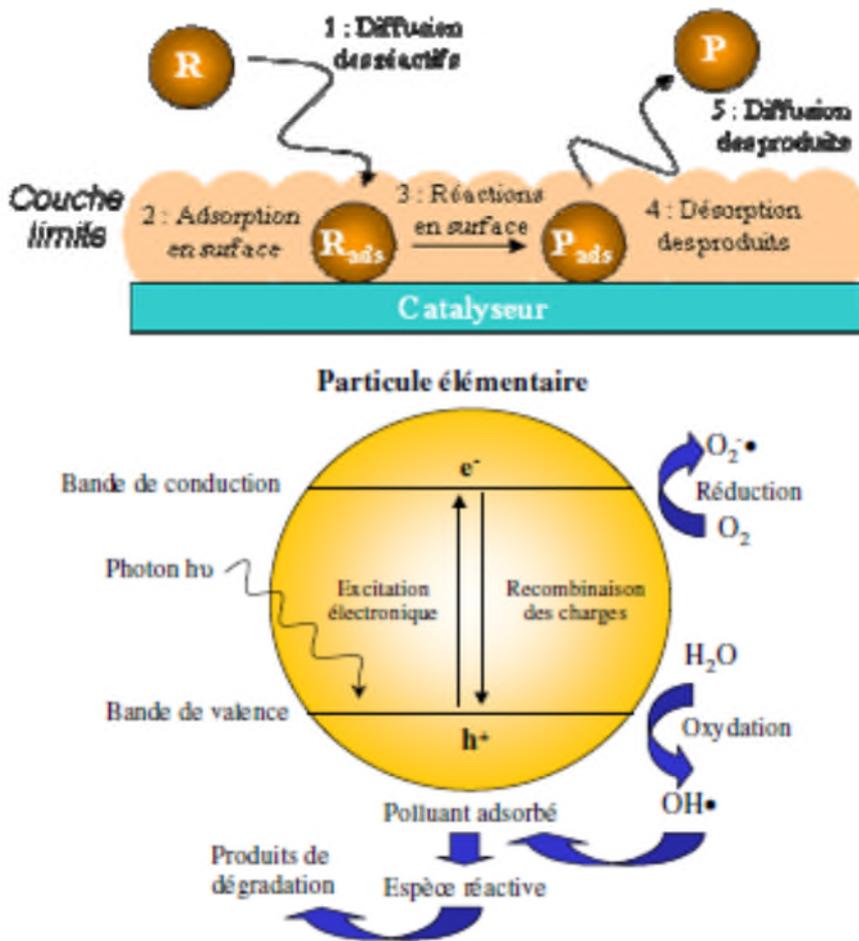


Figure III .2. Principe de la photocatalyse.

III.2.3. 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. [17]

III.2.4. Influence de quelques paramètres sur l'efficacité du procédé photocatalytique

Les réactions photocatalytiques font intervenir un ou plusieurs composés chimiques, un Photocatalyseur et un flux de photons. Par conséquent, la concentration en réactif, en Catalyseur et le flux lumineux sont des facteurs, dont l'influence sur la cinétique des réactions photocatalytique ont fait l'objet de nombreuses études [18,19]. En dehors de ces trois facteurs, les paramètres physico-chimiques qui influent sur la cinétique photocatalytique.

Les principaux facteurs influençant la photocatalyse hétérogène sont :

- ✓ La concentration initiale du polluant
- ✓ La concentration en catalyseur
- ✓ Le débit
- ✓ Les ions inorganiques
- ✓ Le flux lumineux
- ✓ L'oxygène dissous
- ✓ La température
- ✓ La structure cristalline
- ✓ Accepteurs d'électrons
- ✓ Turbidité

III.2.4.1 Influence de la concentration initiale du polluant

De nombreux travaux ont montré que la dégradation des substances par photocatalyse hétérogène suit le modèle de Langmuir-Hinshelwood [Djebbar et Sehili, 1998, Pramauro et al. 1993; Parra et al. 2003 ; Amine Khodja, 2003 ; Chu et Wong, 2004 ; Lhomme et al., 2005] [20,21,22] où la vitesse de dégradation est proportionnelle à la fraction de la surface du semi conducteur recouverte par les molécules du substrat Θ :

$$r = -dc/dt = k\Theta = \frac{k \cdot c}{1 + Kc}$$

Où k et K sont les constantes de vitesse de réaction et d'adsorption du substrat respectivement, et C la concentration initiale du composé.

Pour les solutions diluées, $KC \ll 1$, la réaction suit alors une cinétique d'ordre 1 apparent.

$$r = kKC \text{ Avec } k_{obs} = kK$$

La validité de ce modèle pour le système étudié est démontrée par l'obtention de la linéarité de la relation entre $1/k_{obs}$ et C pour les réactions du 1er ordre, où k_{obs} est la constante de vitesse apparente.

$$1/k_{obs} = 1/kK + c/k.$$

Cependant, pour les solutions concentrées, $KC \gg 1$, la vitesse initiale de réaction atteint un maximum et la réaction est d'ordre zéro [Herrmann, 1999].

A partir du modèle de Langmuir-Hinshelwood, il est admis que les réactions se produisent principalement à la surface du catalyseur [Cunningham, 1999] [23]

III.2.4.2 Influence de la concentration du catalyseur

La vitesse de dégradation photocatalytique est directement dépendante de la quantité du catalyseur dans le domaine des faibles concentrations. Cependant à partir d'une certaine valeur, la vitesse de réaction devient indépendante de la masse du catalyseur [Dionysiou et al. 2000 ; Hermann, 1999 ; Parra et al ., 2003]. La concentration optimale dépend de la Géométrie de la photo réacteur et des conditions de travail. Elle correspond à la quantité optimale Du catalyseur pour laquelle un maximum de particules est irradié. Pour les concentrations les Plus élevées du catalyseur, un effet d'écran se produit et masque une partie de la surface Photosensible. Un grand nombre de chercheurs ont étudié l'influence de la concentration en catalyseur sur L'efficacité du procédé. Malgré les différents résultats obtenus, l'idée qui émerge est que la Radiation incidente dans le photo réacteur et son chemin optique sont fondamental dans la Détermination de la concentration optimale en catalyseur. [23]

III.2.4.3 Influence de débit

Les débits d'eau à traiter sont importants. Il est clair qu'à de tels débits, la surface active offerte par le réacteur doit compenser les temps de passage très courts dans le réacteur [Malato et al ., 1997].

Atheba., (2009) propose que trois conditions soit réunies pour un réacteur photocatalytique efficace:

- une bonne irradiation du catalyseur pour assurer une génération optimale d'espèces radicalaires très réactives ;
- une surface de catalyseur accessible à l'effluent pollué la plus importante possible par unité de volume du réacteur ;
- l'emploi d'un catalyseur supporté supprimant l'étape de séparation finale, coûteuse en temps et en énergie.

A partir de ces différents paramètres, il est possible d'élaborer de multiples réacteurs de géométrie et spécificités différentes. La nature et la structure du photocatalyseur sont une caractéristique importante dans un système de dépollution d'eau sous une lumière solaire ou artificielle. [24]

III.2.4.4 Influence des ions inorganiques

La dépollution de l'eau par le procédé photocatalytique est basée sur la génération du radical hydroxyle dans le milieu réactionnel. Néanmoins, ces entités formées peuvent être piégées par des pièges à radicaux présents dans les eaux, comme les ions carbonate et hydrogencarbonate, en formant l'anion radical carbonate ($\text{CO}_3^{\bullet-}$) moins réactifs. La plus faible réactivité de l'anion-radical carbonate pourrait cependant être utile pour la dégradation sélective de mélanges de polluants [Pichat, 1994].



[Buxton et al., 1988]. [25]

III.2.4.5 Influence du flux lumineux

Plusieurs auteurs [26, 27] ont montré que la dégradation photocatalytique est proportionnelle au flux lumineux, ce qui confirme le caractère photo-induit de l'activation du processus catalytique. En effet, pour un flux lumineux inférieur à 20 mW/cm², la vitesse de réaction est proportionnelle au flux lumineux (I) (ordre 1) ($v = k I$), puis varie en fonction de $K_0, 5$ ($v = k K_0, 5$), indiquant qu'une valeur trop élevée du flux lumineux entraîne une augmentation du taux de recombinaison des paires électron-trou. Aux intensités élevées, la vitesse [27] D.F. Ollis, E. Pelizzetti, N. Serpone, Photocatalyzed destruction of water Contaminants, Environmental Science & Technologie 25 (1991) 1522-1529. se de réaction est constante ($v = k K_0, 0$) [Figure III.3].

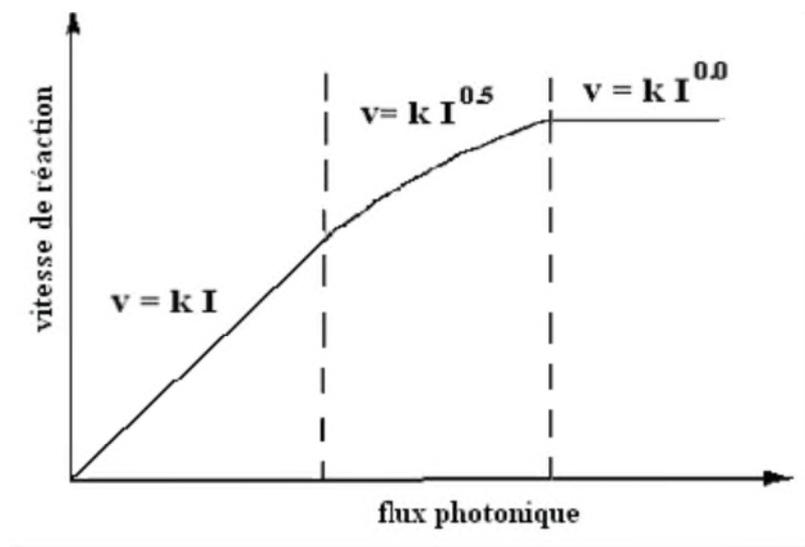


Figure III.3: Influence du flux photonique sur la cinétique de dégradation Photocatalytique [26]

III.2.4.6 Influence de l'oxygène dissous

La dégradation photocatalytique des polluants organiques fait intervenir l'oxygène dissous dans l'effluent afin d'assurer la minéralisation complète des polluants :

Polluants organiques + O₂ > CO₂ + H₂O + acides minérale L'oxygène intervient comme un accepteur d'électron, il limite ainsi la recombinaison des paires électrons/trous en formant O₂. Il augmente alors la cinétique de dégradation des Polluants. L'eau peut s'oxygéner par simple agitation. [28]

III.2.4.7 Influence de la température

Le système photocatalytique ne nécessite pas l'apport de chaleur, du fait qu'il s'agit d'un processus d'activation photonique. La majorité de la photo réactions 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°, l'adsorption exothermique des polluants est défavorisée. . [28]

III.2.4.8 Influence de la structure cristalline

Le rendement photocatalytique du catalyseur varie considérablement en fonction de sa structure cristalline qui existe sous trois principales formes: anatase, rutile, et brookite. La brookite n'est pas suffisamment stable pour être utilisé en photocatalyse. La structure cristalline du rutile est plus dense, sa bande interdite a une largeur de 3,0 eV, tandis que celle de l'anatase est de 3,2 eV. Les photons absorbés ont donc une longueur d'onde inférieure à 414 nm pour le rutile et 388 nm pour l'anatase. Des travaux comparant l'activité photocatalytique de l'anatase et du rutile ont montré. Que la vitesse de recombinaison des paires (e-/h+) est plus importante pour le rutile que pour l'anatase [29] ce qui limite la formation des radicaux et ralentit par la suite la dégradation des polluants. L'anatase est considéré comme la forme la plus photo active, tandis que le rutile est considéré comme ayant une faible activité photocatalytique. [28]

III.2.4.9 Accepteurs d'électrons

La concentration en oxygène dans un réacteur photocatalytique affecte directement la vitesse de réaction. De plus, l'oxygène est nécessaire pour la minéralisation des polluants, car il diminue la recombinaison trou/électron, et forme les espèces $O_2\bullet$ très réactives. L'injection de l'oxygène dans le réacteur n'est pas toujours nécessaire. En effet, l'eau peut s'oxygéner par agitation. L'ajout d'accepteur d'électron permet de réduire le phénomène de recombinaison électron/trou. Le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) est un oxydant inorganique le plus étudié pour son effet positif sur la cinétique de photo dégradation. En effet, c'est un meilleur accepteur d'électrons par rapport à l'oxygène [30]. L'énergie minimale requise à la réduction de l'oxygène pour réduire des radicaux hydroxyles est de 3.0 eV tandis que pour le H_2O_2 elle est de 2.2 eV. De plus, en fonction de la longueur d'onde de la radiation incidente, l'eau oxygénée peut produire des radicaux hydroxyles $\bullet OH$ pour la dégradation photocatalytique. Cependant, il a été montré que l'effet de H_2O_2 sur la cinétique de dégradation, n'est pas toujours positif et cela dépend de sa concentration et du système étudié. [31].

III.2.4.10 Turbidité

La turbidité se réfère souvent à des particules insolubles, qui sont présentes dans les eaux [32]. La présence de ces matières particulaires insolubles est très préjudiciable au traitement photocatalytique car ils peuvent affecter la pénétration de la lumière UV par une forte diffusion et absorption des rayons [33]. Afin d'assurer une réaction photocatalytique rapide, la turbidité de l'eau doit être maintenue au dessous de 5 Unité de Turbidité Néphélométrique (UTN) [34, 35]

III.2.5. Les différents types de photoréacteurs

Bien que le nombre de publications concernant les photoréacteurs reste encore faible par rapport à celui traitant des photocatalyseurs, il est en constante augmentation. La « conception » du photoréacteur n'est pas le but principal des recherches en photocatalyse, ce domaine n'a été développé que depuis le début des années 1990. Pour cela, nous allons présenter les options envisageables pour la conception d'un réacteur, puis présenter quelques réacteurs originaux qui ont pour vocation de transférer les prototypes photocatalytiques. [28]

III.2.6.Généralités sur les oxydes semi-conducteurs à propriétés photocatalytique

Le catalyseur est au coeur du processus photocatalytique. Puisque la photocatalyse repose sur l'excitation d'un photocatalyseur par un rayonnement lumineux d'énergie au moins égale à celle de la bande interdite (BI). Ces photocatalyseurs sont plus communément appelés semi-conducteurs. Il existe de nombreux semi-conducteurs Les oxydes métalliques représentent une grande partie des semi-conducteurs utilisés pour leurs propriétés photocatalytique. La liste des principaux solides étudiés est présentée dans le tableau (I-2), avec les valeurs des potentiels de leur bande de valence (BV), bande de conduction (BC), l'énergie du gap et la longueur d'onde permettant d'activer le catalyseur. Pour franchir ce gap, la radiation doit être égale ou inférieure à l'énergie du gap.

Tableau III.1 : Positions des bandes de différents semi-conducteurs aux propriétés photocatalytique en solution aqueuse à pH = 1. [Florence, 2004][28]

Semi-conducteur	B.V. (V)	B.C. (V)	Gap (eV)	λ . (nm)
TiO ₂ anatase	3.1	-0.1	3.2	387
SnO ₂	4.1	+0.3	3.9	318
ZnO	3.0	-0.2	3.2	387
ZnS	1.4	-2.3	3.7	335
WO ₃	3.0	+0.2	2.8	443
CdS	2.1	-0.4	2.5	496
GaP	1.3	-1.0	2.3	539

III.2.7.Avantages de la photocatalyse

La photocatalyse présente plusieurs avantages parmi lesquelles on peut citer :

- X C'est une technologie destructive et non sélective
- X Minéralisation totale possible: formation de H₂O et CO₂ et autres espèces
- X Elle fonctionne à température et pression ambiante
- X Catalyseur utilisé non toxique, actif sous différentes formes physiques, bon marché
- X Elle est efficace pour de faibles concentrations en polluants
- X Elle nécessite une faible consommation d'énergie. [28]

III.2.8.La photocatalyse, au cœur de l'innovation durable

La photocatalyse fut mise en évidence il y a plus de cinquante ans. Son application Apparâit au **Japon** en 1967 par le professeur Akira Fujihira. Les recherches et le Développement se poursuivent et c'est au sein des creusets japonais que les premières réalisations apparaissent en 1990. L'aventure de la photocatalyse peut alors prendre son essor dans les laboratoires européens où elle fait son entrée dans de nombreux secteurs et applications industrielles, du bâtiment à l'automobile en passant par l'électroménager, l'éclairage et le sanitaire. Le **marché mondial** de la photocatalyse s'élèverait à un milliard d'euros, celui de l'Europe à quelques centaines de millions d'euros. **En France**, le secteur est trop fragmenté pour parler de marché. Il s'agit plus de produits de niche. La R&D est active et, régulièrement, de nombreux industriels diffusent leurs nouveaux produits dans le cadre d'une stratégie de développement durable, solide et cohérente. D'ailleurs, **la photocatalyse** est citée dans le rapport du Ministère de l'Industrie portant sur « **les technologies clés 2010** » comme l'une des technologies sortaises pour le développement économique de la France. [36]

III.3. Conclusion

Cette étude décrit un nouveau procédé de traitement de rejet non biodégradable qui est la photocatalyse hétérogène: c'est une combinaison d'un catalyseur semi-conducteur, l'oxyde de zinc, ZnO avec une source de lumière ultraviolette. La cinétique de dégradation photocatalytique montre un accord assez satisfaisant avec le modèle de Langmuir-Hinshelwood. La détermination des constantes cinétiques est importante pour la conception et l'optimisation des systèmes à l'échelle industriels.

Méthodes et Matériels

IV.1 Introduction :

Ce chapitre présente le matériel et la méthodologie suivie pour réaliser le travail.

L'objectif est d'appliquer la photocatalyse hétérogène pour la dégradation de l'indole en fonction du temps.

IV.2 Matériels :

IV.2.1 Dispositif expérimental:

Le photo-réacteur utilisé est sous forme d'escaliers. Cette dernière engendre une turbulence, permettant une bonne agitation (aération) et homogénéisation de la solution.

La recirculation d'eau est assurée par une pompe péristaltique, et le débit de recirculation est varié à l'aide d'une vanne installée à l'amont de la pompe, et cela afin d'étudier l'effet du débit de recirculation sur l'efficacité de traitement.

Ce système présente plusieurs avantages :

- Une faible absorption d'énergie lumineuse suite à une création d'une faible épaisseur de liquide sur le media catalytique.
- La teneur en oxygène dans la solution à traiter est suffisante pour permettre la dégradation photocatalytique des polluants organiques car le ruissèlement du liquide sur les marches améliore le transfert d'oxygène dans la solution à traiter.
- Les marches d'escalier permettent de développer une grande surface de contact pour le transfert d'oxygène et adsorption de la lumière par le media catalytique (ZNO)



Figure IV.1. : Diapositif expérimental : réacteur en escalier.

IV.2.2 La centrifugeuse :

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

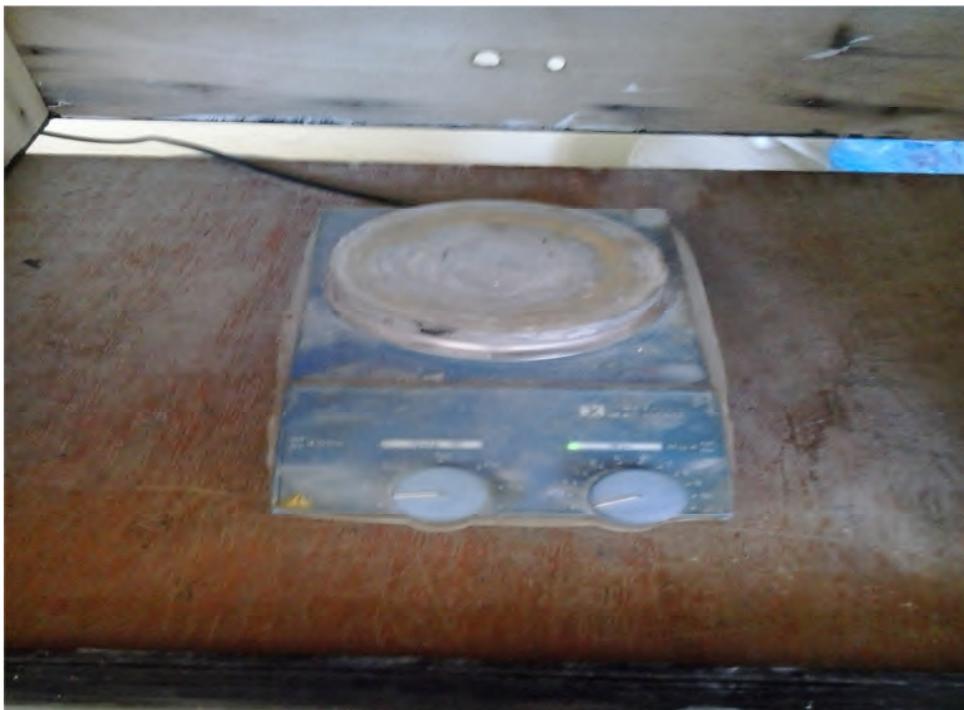


La centrifugation a été réglé à (1500tr /min) pendant 3 min.



IV.2.3 L'agitatrice :

Est utiliser pour l'agitation de la solution lors de sa préparation et à la cour de traitement pour assurer une bonne homogénéisation de la solution irradiée.



Notre agitation a été pendant 30 min.

IV .3.Produit et réactifs :

On a utilisé différents produit chimiques sont décrites ci-dessous

IV.3.1 Le polluant :

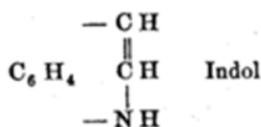
À la cour de la réalisation de notre travail on a utilisé l'indole

IV.3.2 L'indole :

L'**indole** est un composé organique aromatique hétérocyclique. Le nom *indole* est dérivé de l'indigo, un pigment bleu dont la molécule contient deux groupements indoles soudés. Il peut être décrit schématiquement comme étant formé d'un cycle benzénique et d'un cycle pyrrole accolés. Le doublet électronique porté par l'atome d'azote dans la représentation participe à la délocalisation aromatique. Contrairement aux amines classiques, l'indole n'est donc pas une base puisque le caractère aromatique serait perdu en cas de réaction chimique mettant en jeu ce doublet.

L'indole est un composé solide à la température ambiante, qui possède une odeur intense de matière fécale. En revanche à faibles concentrations, il possède une odeur fleurie, et est un constituant d'un grand nombre de parfums.

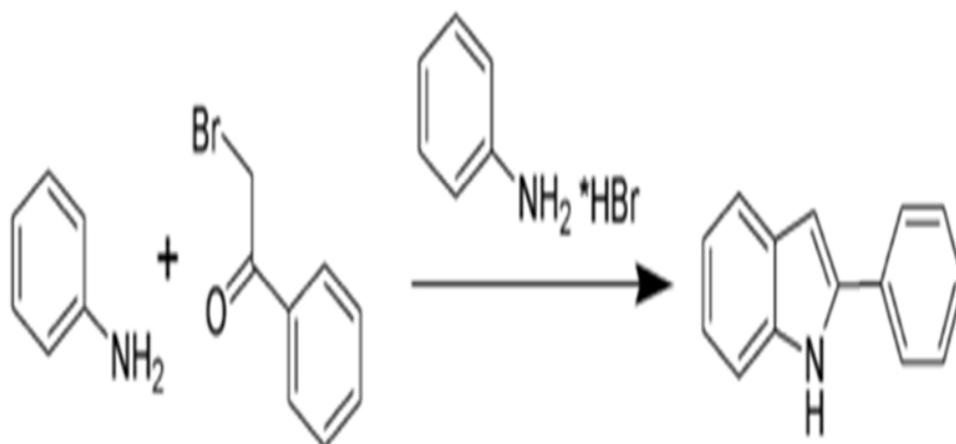
La chimie de l'indole a commencé à se développer avec l'étude de l'indigo, pigment de couleur bleue.



Structure chimique de l'indole d'après Baeyer, 1869

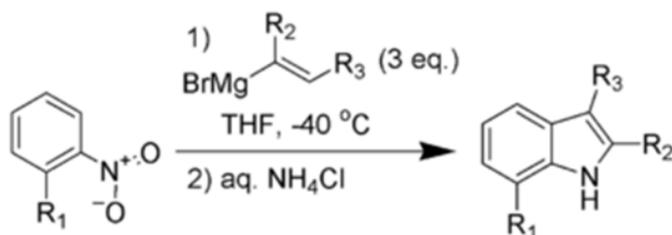
➤ Synthèse de Bischler-Möhlau

Développée au cours de la décennie 1880, la méthode de Bischler-Möhlau est l'une des toutes premières techniques de synthèse de l'indole. Au cours de la réaction, de l' α -bromoacétophénone réagit avec un excès d'aniline en milieu acide pour former un 2-aryl-indole. Cependant, elle ne permet pas de préparer directement de l'indole non substitué.



➤ Synthèse de Bartoli

La synthèse de Bartoli est une méthode de synthèse d'indole substitué, à partir d'un nitrobenzène ortho-substitué et d'un organomagnésien vinyle. [37]



IV .4. Le catalyseur utilisé :

Le catalyseur utilisé au cours de travail est l'oxyde de zinc (ZnO) et cela suite à ses propriétés fondamentales.

IV.4.1 Propriétés de l'oxyde de zinc

L'oxyde de zinc a une structure cristalline de type hexagonal compact (Cf. Figure IV .2.) Les atomes de zinc et d'oxygène sont placés dans des sites tétraédriques. Les paramètres de maille du solide sont $a = 3,25 \text{ \AA}$ et $c = 5,20 \text{ \AA}$. Le volume d'une maille élémentaire est de $47,60 \text{ \AA}^3$.

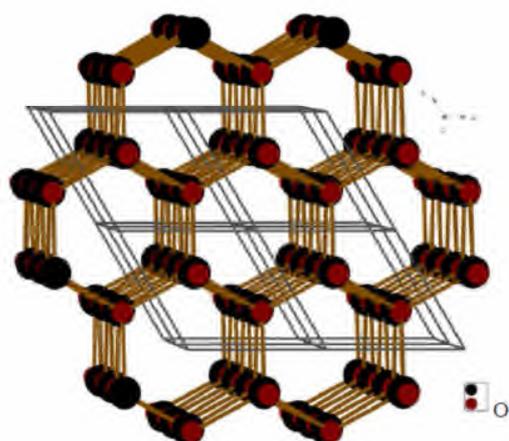


Figure IV.2.: Structure cristalline de l'oxyde de zinc de type hexagonal.

Cet oxyde est légèrement sur-stœchiométrique en zinc ($Zn_{1+x}O$), les estimations de l'excès de zinc variant beaucoup dans la littérature.³² L'oxyde possède des atomes de zinc en position interstitielle, neutralisés par des électrons. Il s'agit donc d'un semi-conducteur de type n avec une bande interdite de $3,37 \text{ eV}$, ce qui correspond à une longueur d'onde 365 nm (UV).³³ Des coefficients de diffusion du zinc en position interstitielle dans le ZnO ont été calculés sous différentes conditions de température et de pression.³⁴ Pour des températures comprises entre 180 et 350°C , sous air, le coefficient de diffusion des atomes de zinc en position interstitielle chargés $+1$ suivrait la loi :

$$D_{Zn^{o_i}} = 2,65 \cdot 10^{-4} \cdot e^{\left(\frac{-53000}{RT}\right)} \quad (\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$$

Avec R la constante des gaz parfaits en $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

T : la température en K

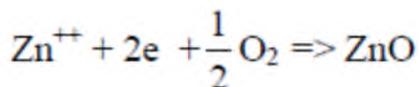
Cependant, la caractérisation des défauts dans l'oxyde de zinc est toujours une question débattue. En effet, selon une étude de *Kohan et al.*³⁵, le fait qu'il y ait un excès de zinc dans ZnO ne suffit pas à déterminer s'il s'agit de défauts tels que des atomes de zinc en position interstitielle ou bien

des lacunes d'oxygène. Ils ont également étudié l'énergie de formation des défauts à l'aide de simulations numériques, et ont montré par cette technique que les principaux défauts dans l'oxyde de zinc seraient les lacunes de zinc et d'oxygène. Une autre étude plus récente de *Sokol et al.*³⁶ montre que l'énergie de formation du zinc en position interstitielle est assez faible et similaire à celle de formation des lacunes d'oxygène sous atmosphère réductrice. De plus, sous atmosphère oxydante, les atomes d'oxygène en position interstitielle semblent présenter l'énergie de formation la plus faible parmi tous les défauts intrinsèques. [38]

IV.4.2 Propriétés électriques du ZnO

Le ZnO est un semi-conducteur dégénéré de type n. La grande conductivité de couches de cet oxyde pur est due à la forte concentration en porteurs de charges (électrons) étant donné que la mobilité dans ces couches est considérablement plus faible que celle en volume du matériau correspondant. La forte concentration en électrons est souvent attribuée à la déviation par rapport à la stœchiométrie ou à la présence de défauts dans la structure. ZnO est un semi-conducteur du groupe AII-BIV qui présente une bande interdite d'environ 3,3 eV ce qui permet de le classer parmi les semi-conducteurs à large bande interdite [39]. Cette valeur de bande interdite peut varier suivant le mode de préparation et le taux de dopage entre 3,30 et 3,39 eV [40,41].

Il y a une certaine anomalie dans la littérature concernant l'énergie du gap. Pour Srikant et Clarke [42] le gap d'énergie du ZnO, à température ambiante, est de 3,3 eV, tandis qu'une bande de valence à la transition de niveau de donneur à 3,15 eV explique le fait qu'une plus petite valeur (typiquement 3,2 eV) est souvent rapportée. Ainsi, le gap à température ambiante du ZnO est compris entre 3,2 et 3,3 eV. Une conductivité élevée ($> 5,103 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) est possible dans le ZnO de type n, en raison des défauts intrinsèques des dopants (Al, In, Ga, B, F) ou en combinaison [43]. Les mobilités des électrons dans des couches minces de ZnO rapportées, sont typiquement de l'ordre de 20 à 30 $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$. En outre, la mobilité électronique maximale obtenue dans les cristaux simples du ZnO est de l'ordre de 200 $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$. La réaction de formation (stœchiométrie) est la suivante :



Cependant la conductivité de type p a été obtenue pour la première fois par Aoki et al. [44]. Les propriétés de ZnO peuvent varier par dopage :

√ soit en s'écartant de la stœchiométrie ZnO, principalement, par l'introduction d'atomes de Zn en excès en position interstitielle, ou par la création de lacunes d'oxygène (les centres créés se comportent alors comme des donneurs d'électrons) [45]

√ soit en substituant des atomes de Zn ou d'O du réseau par des atomes étrangers de valence différente (élément du groupe III (F-, Cl-)). Il est intéressant de noter que le dopage de ZnO avec l'aluminium fait diminuer la concentration de Zn en position interstitielle, réduisant de ce fait la rapidité d'oxydation du Zn [46]. Ce phénomène peut revêtir une grande importance puisque cela réduirait considérablement l'adsorption d'oxygène qui a été une des causes principales de limitation de l'utilisation de ZnO comme conducteur transparent. En pratique, on obtient uniquement par dopage une conductivité de type n. Les taux de dopage obtenus peuvent être très élevés et de l'ordre de 10^{20} atomes/ cm^3 , permettant d'atteindre des résistivités très faibles de l'ordre de $10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ [47].

IV.4.3 Les propriétés électromécaniques du cristal de ZnO

La structure du cristal ZnO appartient au groupe de symétrie C_{4v} ($P63mc$). Le cristal de ZnO présente des propriétés de piézoélectricité, c'est-à-dire sous l'effet d'une tension mécanique le cristal se polarise (effet direct) et qu'à l'inverse, l'application d'un champ électrique conduit à une déformation du cristal. Le cristal de ZnO étant anisotrope, ses constantes de piézoélectricité sont différentes selon son orientation. Les coefficients piézoélectriques e_{31} et e_{33} varient, respectivement, autour de $-0,52$ C/m² et de $+1,20$ C/m² [48]

IV.4.4 Les propriétés optoélectroniques de ZnO

Le ZnO possède des propriétés électriques très intéressantes du point de vue de la microélectronique. Sa structure électronique a été largement étudiée [49-50]. Il en ressort que le ZnO est un semi-conducteur à gap direct à température ambiante. La valeur du gap électronique de ZnO pur est d'environ 3,3 eV supérieur à celle des semi-conducteurs classiques (Tableau IV.1).

La valeur du gap correspond à l'énergie nécessaire pour faire passer un électron de la bande de valence à la bande de conduction. C'est un paramètre fondamental pour les applications de type émission de lumière (diodes et lasers).

Tableau IV.1 : Comparaison des diverses propriétés de semi-conducteurs couramment utilisés dans l'industrie de la microélectronique.

Composé	Si	GaAs	ZnO	GaN
Energie du gap (eV)	1.12	1.41	3.37	3.50
Energie de l'exciton (meV)	15	4.2	60	25

L'énergie du premier exciton de ZnO est de 60 meV et celle du second exciton est de 15 meV [51]. Ces énergies sont à comparer à l'énergie due à l'agitation thermique : $kT \approx 20$ meV (à température ambiante). Cette énergie caractérise la stabilité de l'exciton, donc de l'état excité.

L'énergie du premier exciton de ZnO est bien supérieure à celle des matériaux semi-conducteurs classiques (Tableau IV.1), ce qui en fait un matériau très prometteur pour de possibles applications dans le domaine laser. De nombreuses méthodes de synthèse ont été mises au point pour la fabrication de systèmes basés sur le ZnO. Chacune de ces méthodes possède ses avantages et ses inconvénients.

La synthèse de nanostructures basées sur ZnO est également un domaine en ébullition. En effet, lorsque l'on diminue suffisamment la taille des objets, on observe des modifications

importantes des propriétés mécaniques, optiques, et électroniques. De plus, l'intérêt grandissant des industriels pour la miniaturisation des systèmes notamment dans le domaine de la microélectronique (pour les microprocesseurs, par exemple) nécessite des études approfondies sur les effets de taille dans les systèmes à taille réduite. Les études sur la synthèse de nanostructures à base de ZnO sont très nombreuses et la variété de structures obtenues pour ZnO est grande (Figure IV.3).

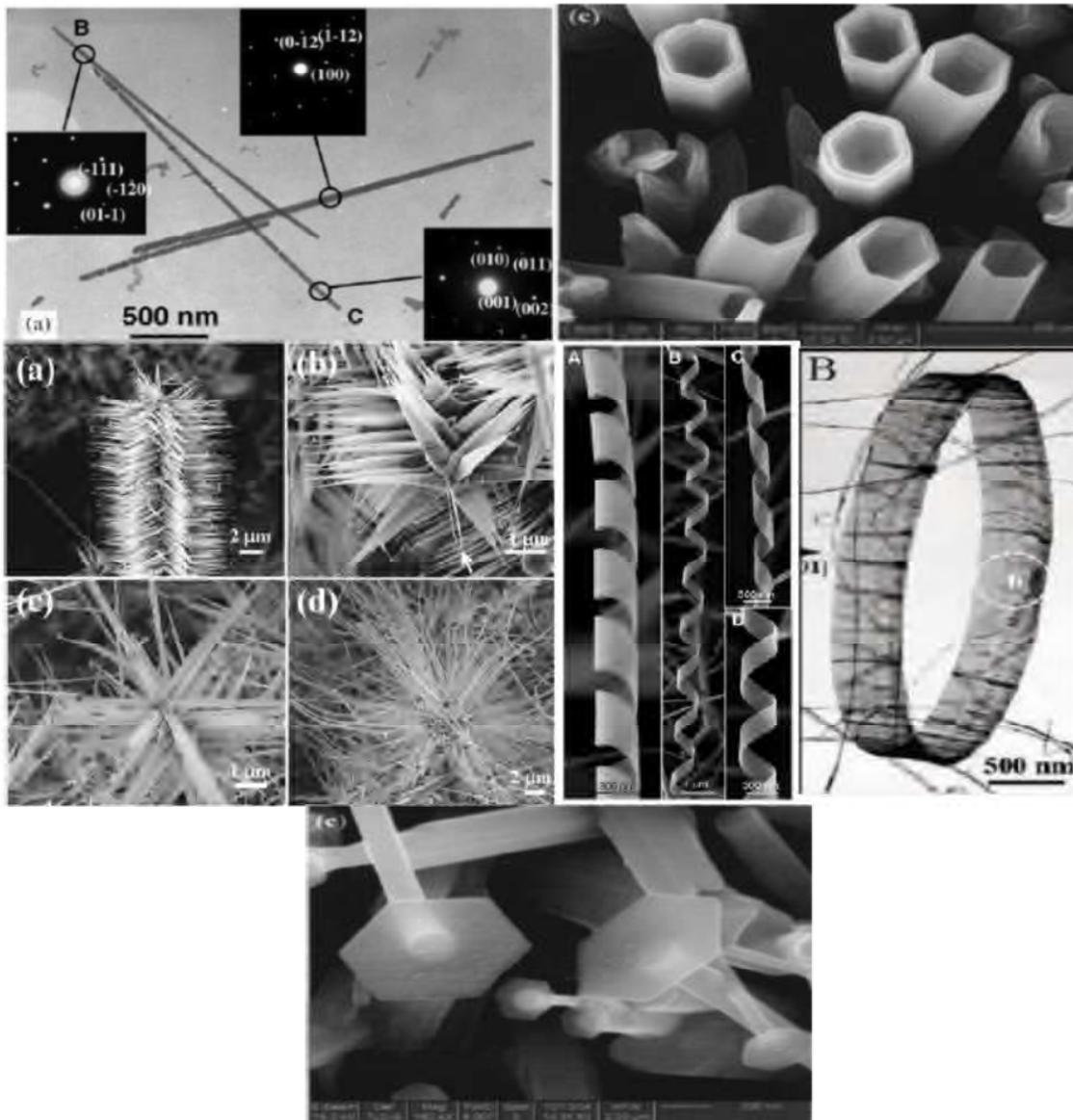


Figure IV.3: Différentes nanostructures de ZnO obtenues par différentes méthodes de déposition; nano fils [52] nanotubes [53], nano-punaise [54], nano-pointes [55], nano-hélices [56] et nano-anneau [57].

IV.5. Méthodologie et procédure expérimentale

L'objectif général de cette étude consiste à concevoir, tester et optimiser un procédé de traitement par photocatalyse hétérogène pour la dégradation d'un polluant organique persistant et étudier l'influence de certains paramètres sur le procédé à savoir :

- ✓ Influence de la concentration de polluant ;
- ✓ Influence de la concentration de catalyseur ;
- ✓ Influence de débit ;
- ✓ Influence de volume sur l'indole ;

Préparation des solutions

- ✚ Des quantités de polluant et de catalyseur pesées avec une balance électrique



- ✚ La dilution de ces quantités dans l'eau distillée, dans une fiole jaugée, de volume relatif à la concentration qu'on désire préparer en faisant varier chacun des paramètres un à un dans son domaines de définition, cette préparation est suivie d'une homogénéisation, sur une plaque à agitation magnétique pendant 30 min, tout en évitant le contact avec la lumière de jour.
- ✚ l'opération est commence, des prélèvements on été réalisés à l'intervalle du temps égaux (10 min), la durée de chaque expérience est (150 min)
- ✚ Pour éliminer la turbidité de la solution avant l'analyse de l'absorbance on fait les échantillons prélevés dans une centrifugeuse à une vitesse de 1500tr /min pendant 3 min.

IV.6. La technique analytique utilisée

Il ya plusieurs méthodes pour l'analyse des eaux ont été remplacées par la spectrométrie.

Au cours de la réalisation de ce travail, on a utilisé la technique de la spectrophotométrie UV-Visible.

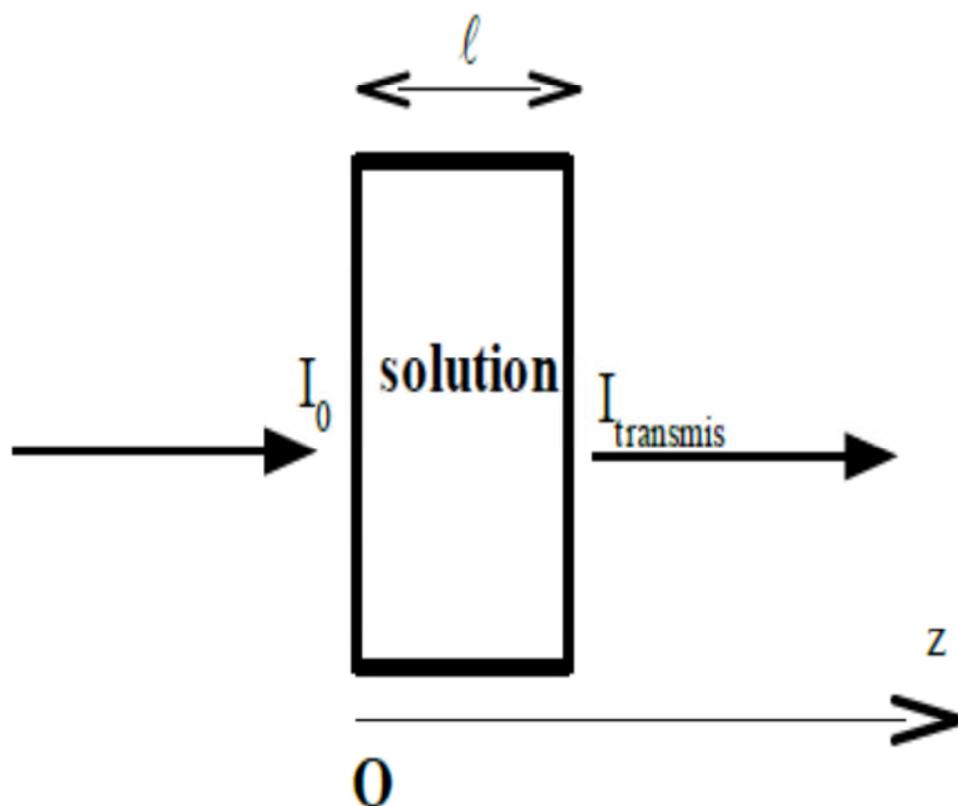
IV.7. Spectrophotométrie UV-Visible

IV.7.1 Rappels théoriques :

Nous avons suivi la technique photocatalytique, et la détermination de la concentration des polluants, et la détermination des densités optiques des solutions du polluant, à différents temps de réaction par spectrophotométrie dans le domaine d'UV, Les mesures reposent sur la loi de Beer-Lambert.

IV.7.2 Loi de Beer-Lambert

Le principe de l'utilisation de la spectrophotométrie pour l'analyse quantitative est basé sur le fait que l'intensité d'absorption (ou d'émission) est fonction de la concentration de la particule qui absorbe (ou qui émet) de la lumière.



Lorsque d'une lumière monochromatique d'intensité I_0 traverse un milieu homogène, l'intensité de la lumière émergente I décroît selon une fonction exponentielle lorsque l'épaisseur l du milieu

absorbant augmente. Si on étudie principalement des solutions, la loi de Beer fait intervenir les concentrations et s'exprime sous la forme suivante

$$\log \frac{I_0}{I} = \epsilon c l = D$$

où ϵ est le coefficient d'extinction molaire ($\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), c est la concentration de la solution ($\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$), l est le **chemin optique** (cm). Le rapport I/I_0 est appelé la **transmission** (aussi appelée « **transmittance** » et notée T), celle-ci est reliée à la **densité optique**, D , (aussi appelée « **absorbance** ») par la relation :

$$D = \log \frac{1}{T}$$

Un spectre d'absorption (ou d'émission) présente la variation de l'absorption (ou d'émission) en fonction de la longueur d'onde. [58]

IV.8. Spectrophotomètre.

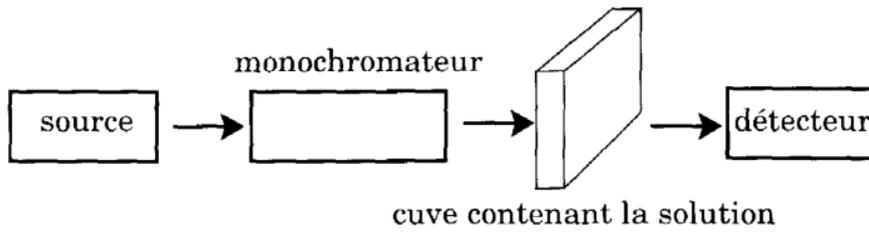


L'absorption des radiations lumineuses par la matière dans le domaine s'étendant du proche ultraviolet au très proche infrarouge a beaucoup d'applications en analyse chimique quantitative. Le calcul des concentrations des différentes espèces en solution, par application de la loi de Beer et Lambert, constitue la base de la colorimétrie.

Les mesures d'absorbance des solutions sont effectuées à l'aide d'un spectrophotomètre. Globalement, un spectrophotomètre est constitué de la réunion de trois parties distinctes: la source lumineuse, le système dispersif (monochromateur) et le détecteur. Dans tout le problème,

les parois de la cuve contenant la solution sont considérées comme infiniment fines, non absorbantes et non réfléchissantes.

Schéma de principe



Résultats et discussions

Introduction

Ce chapitre est consacré à l'étude du processus de photocatalyse, l'influence de divers paramètres sur la cinétique de dégradation photocatalytique

Nous exposons les propriétés requises de la photocatalyse hétérogène et la dégradation d'un polluant organique. Plusieurs paramètres sont étudiés. Ce sont : l'effet de la concentration du polluant, l'influence de catalyseur, l'influence de volume, l'influence de débit.

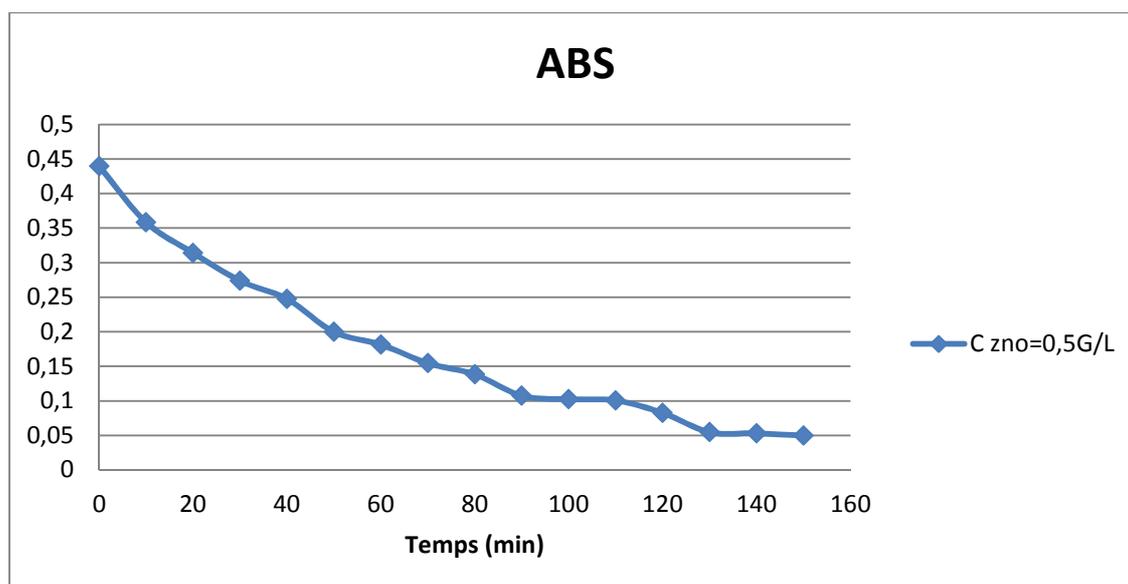
V.1 .l'effet de la concentration du catalyseur :

La détermination des cinétiques de réaction ainsi que l'influence de certains Paramètres Physico-chimiques sur ces derniers est une étape importante.

Les vitesses de réactions initiales sont directement proportionnelles à la masse (m) de catalyseur. Toutefois, au-dessus d'une certaine valeur limite (m), les vitesses des réactions deviennent indépendantes de (m). À forte concentration en catalyseur, on aura une augmentation de l'opacité ce qui masque une partie de la surface photosensible. [60] Les expériences concernant l'évaluation de l'influence de la masse de ZnO, ont été réalisées avec deux quantités de ZnO de : 0,5 et 3,5 g/.sous l'effet des paramètres suivante :

$Q_{EAU}=7,33 \text{ ml /s}$; $UV=72 \text{ w}$; $C_{\text{indole}}=10 \text{ mg/l}$, $V_{EAU}=1 \text{ L}$.

Les différentes absorbances sont sur la figure suivante :



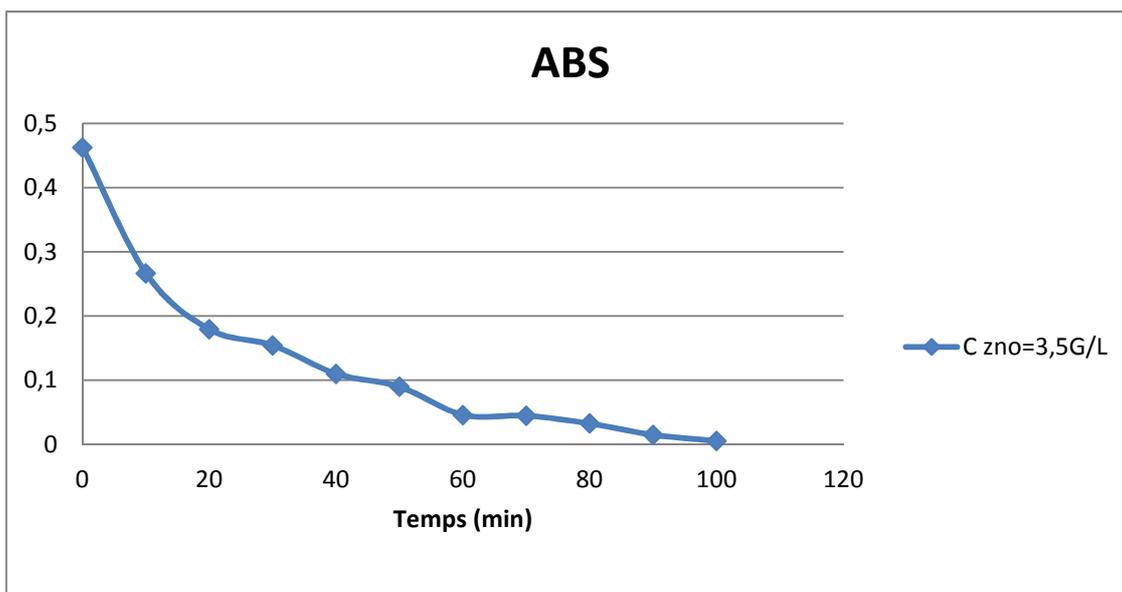


Figure V.1.1 : Variation des absorbances en fonction de temps

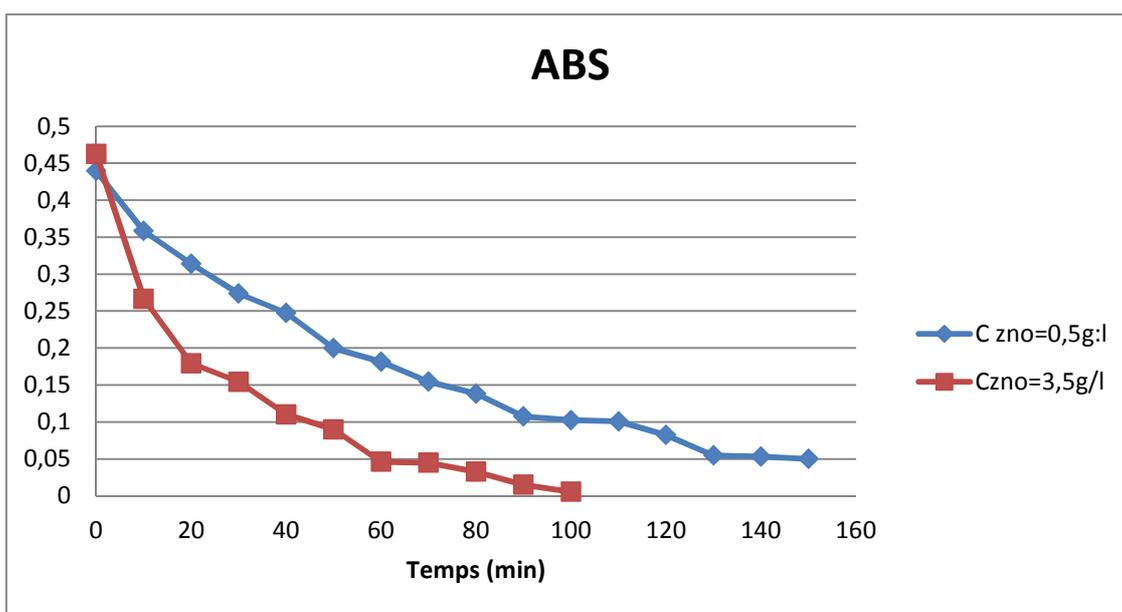


Figure V.1.2 : Cinétique de dégradation de l'indole à différentes concentrations de ZnO.

La figure (V.1.2) montre une diminution notable de la concentration de l'indole pour les différentes concentrations de ZnO. Une valeur minimale de la concentration de l'indole après 60 minutes jusqu'à 0 mg/l à 100 minutes pour la concentration de ZnO égale à 3,5 g/L

Par contre au concentration de ZnO égale à 0,5 g/l, il faut arriver à la valeur 130 min pour observer la valeur minimale après elle reste stable jusqu'à la dernière valeur

Il faut signaler que l'augmentation de la concentration de catalyseur accélère la diminution.

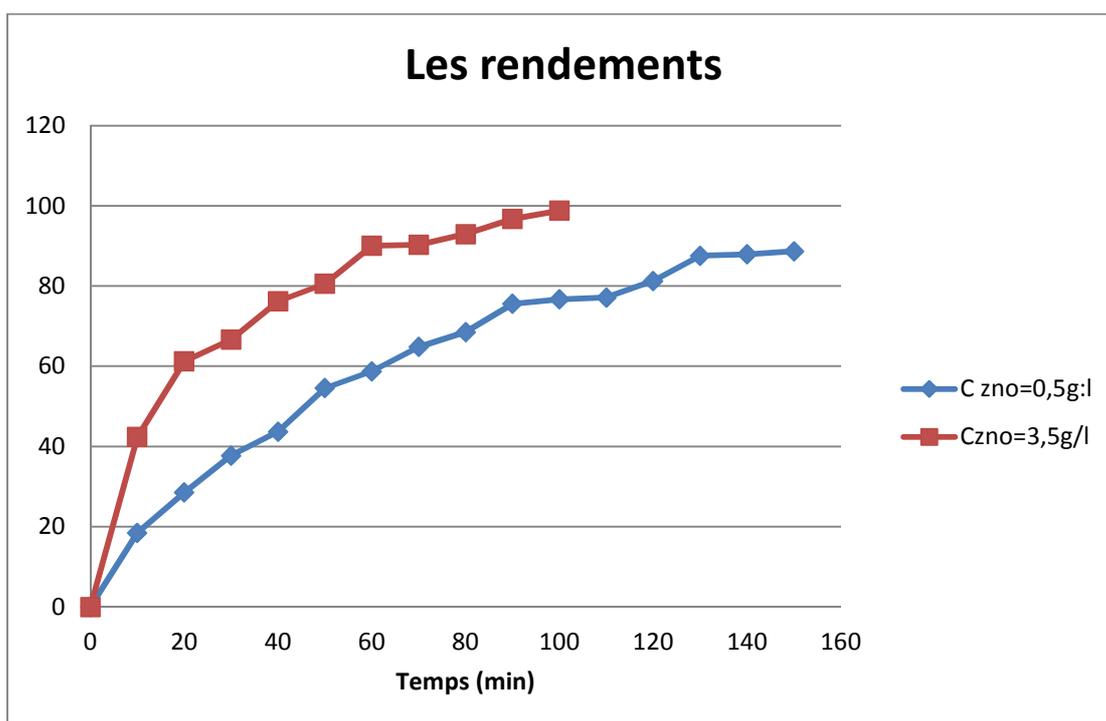


Figure V.2 Comparaison des rendements.

Le résultat obtenu montre que l'efficacité de dégradation de l'indole croît avec la croissance de la concentration de ZnO ; dans notre cas la valeur optimale obtenue est 3.5g/l.

Cette valeur permet d'atteindre un taux de dégradation de 99 % après 150 min d'irradiation, la comparaison des différents rendements des 10 expériences sont illustrées dans la figure V.2

On a trouvé que 3,5g/s est la valeur optimale de catalyseur.

Il ya beaucoup des études qui montre que la dégradation du polluant augmente avec l'augmentation de la concentration du catalyseur jusqu'à l'obtention de la valeur optimal puis diminue .en revanche au de la de la valeur optimale la solution devient trouble et un effet d'écran ce produit et empêche ainsi la diffusion de la lumière UV dans la solution provoquant une diminution de l'efficacité de dégradation. [61]

V. 2. L'effet de débit Q_{eau} :

Les débits d'eau à traiter sont importants. Il est clair qu'à de tels débits, la surface active offerte par le réacteur doit compenser les temps de passage très courts dans le réacteur [Malato et al ., 1997]. [29]

Pour étudier l'effet de débit sur le rendement de dégradation photocatalytique avec les débits suivant 7,33 et 14,66 ml /s sous l'effet des paramètres suivants :

$C_{ZnO}=3,5 \text{ g/l}$; $C_{indole}=10 \text{ mg /l}$; $UV=72 \text{ w}$, $V=2L$.

Les différentes absorbances sont sur la figure suivante :

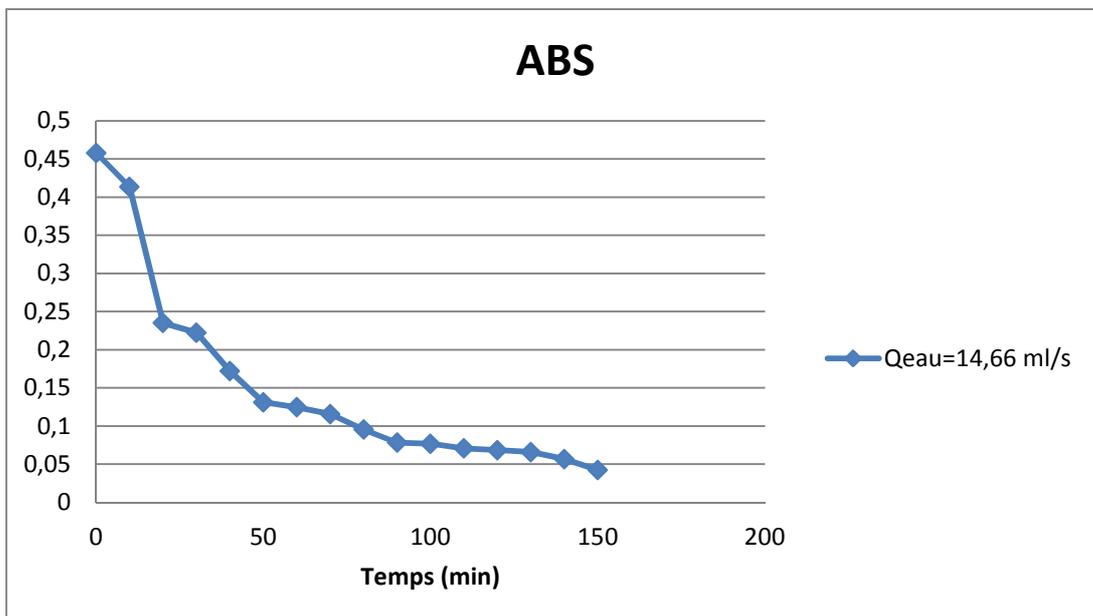
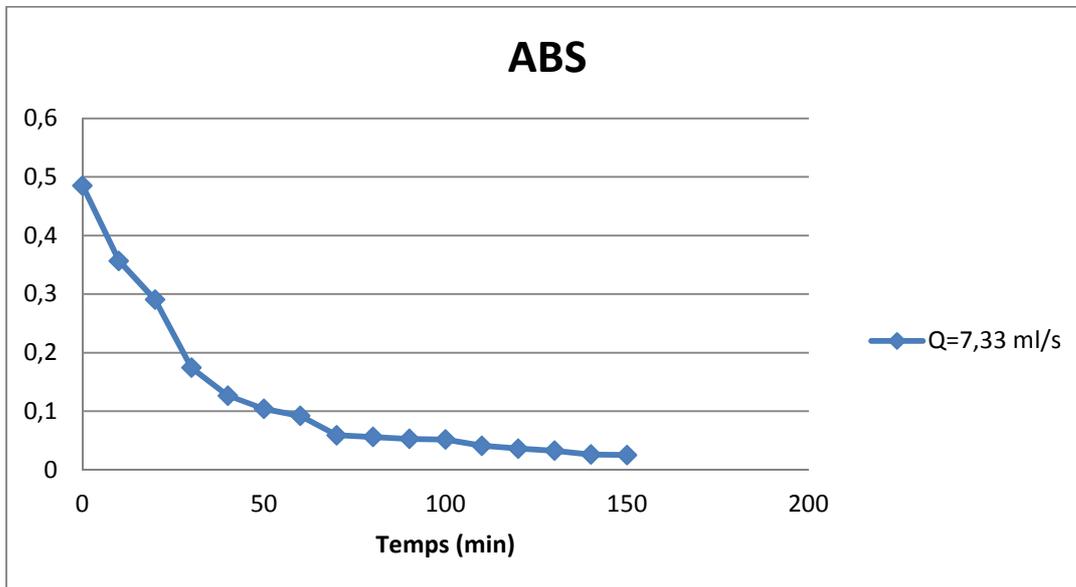


Figure V.3.1 : Variation des absorbances en fonction de temps

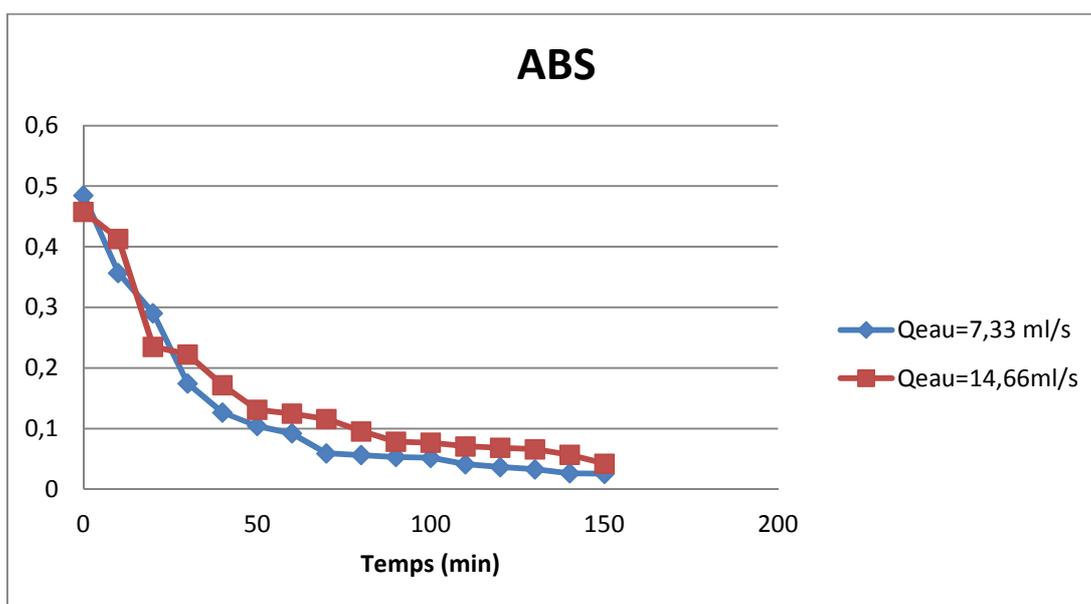


Figure V.3.2 : Cinétique de dégradation de l'indole à différents débits.

La figure v.3.2 montre qu'une diminution remarquable de la concentration de l'indole en fonction de temps, dans les 30 premières minutes on voit clairement que la courbe de concentration de polluant pour le débit égale 14,66 franchissent la courbe de concentration de polluant pour le débit égale 7,33 dans deux points (15 et 25 min) après on a observé une stabilisation dans la dégradation de la concentration de polluant pour les deux débits où la courbe de la concentration pour le débit égale à 14,66 reste au dessus de la courbe de la concentration pour le débit égale à 7,33 ; à partir de 80 min on observe une dégradation de la concentration de polluant prend une valeur minimale avec une bonne dégradation de polluant qui a le débit égale à 7,33 .

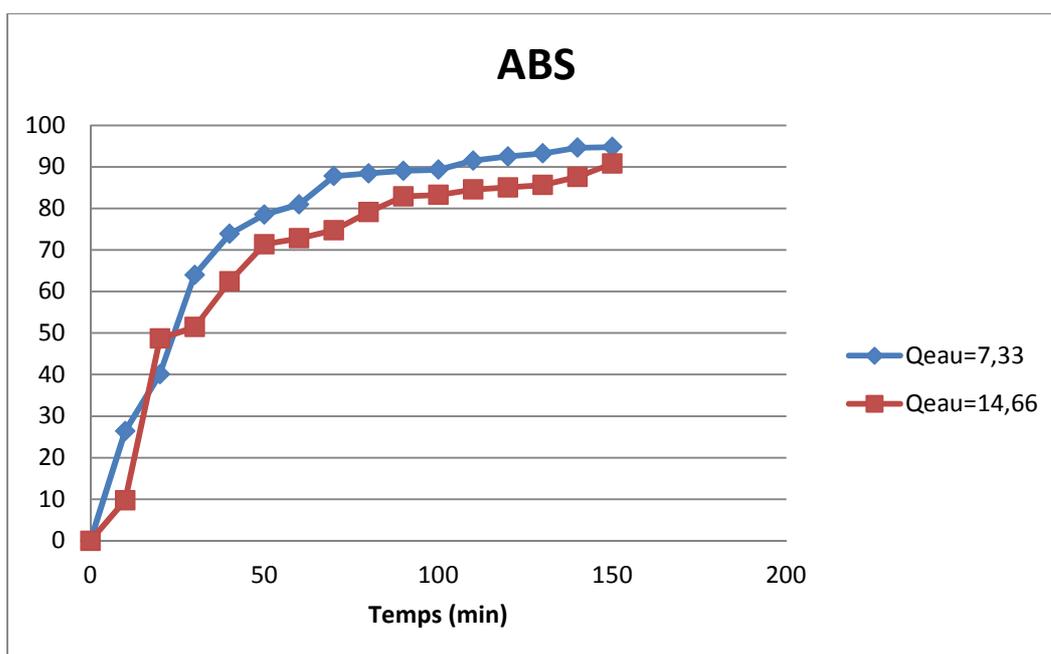


Figure V.4 : Comparaison des rendements.

Les résultats obtenus lors de la réalisation de nos expériences montrent que l'augmentation de débit d'eau de 7,33 ml/s au 14,66 ml/s diminue la vitesse de dégradation de l'indole

On a trouvé que 7,33 ml/s est la valeur optimale de débit.

V.3.L'effet de la concentration du polluant

L'effet de la concentration du polluant est d'une importance majeure pour tous les procédés de traitement des eaux, nous on a prend ce paramètre avec les paramètres suivante :

$C_{ZnO}=3,5g /l$, $Q_{eau}=7,33 ml /s$, $UV=72 w$, $V= 1L$.

Les différentes absorbances sont sur la figure suivante :

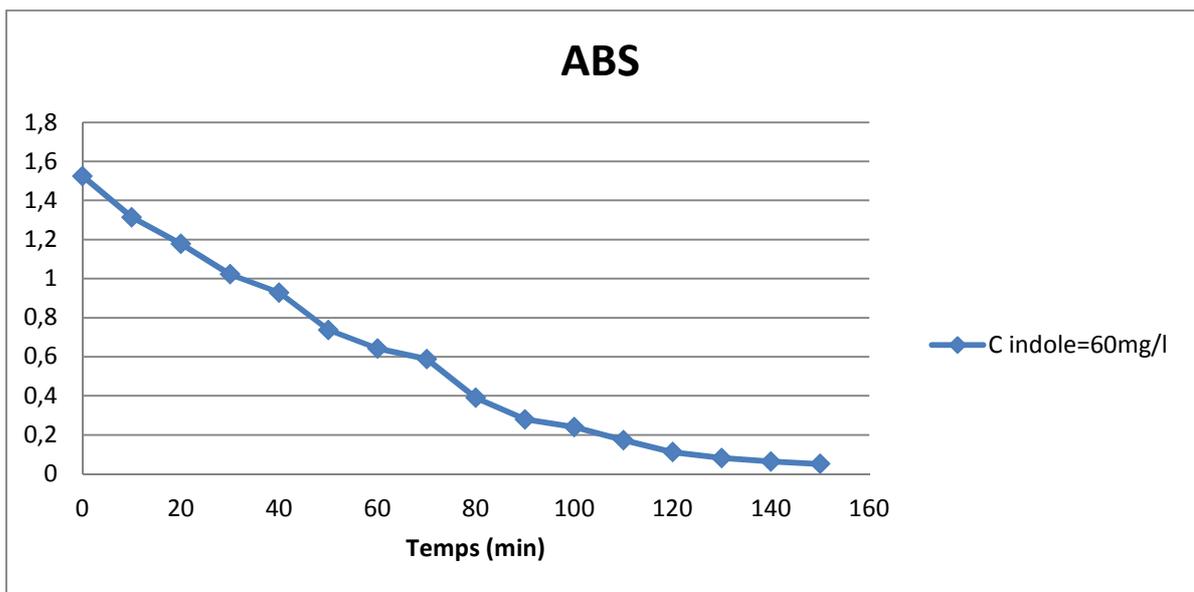
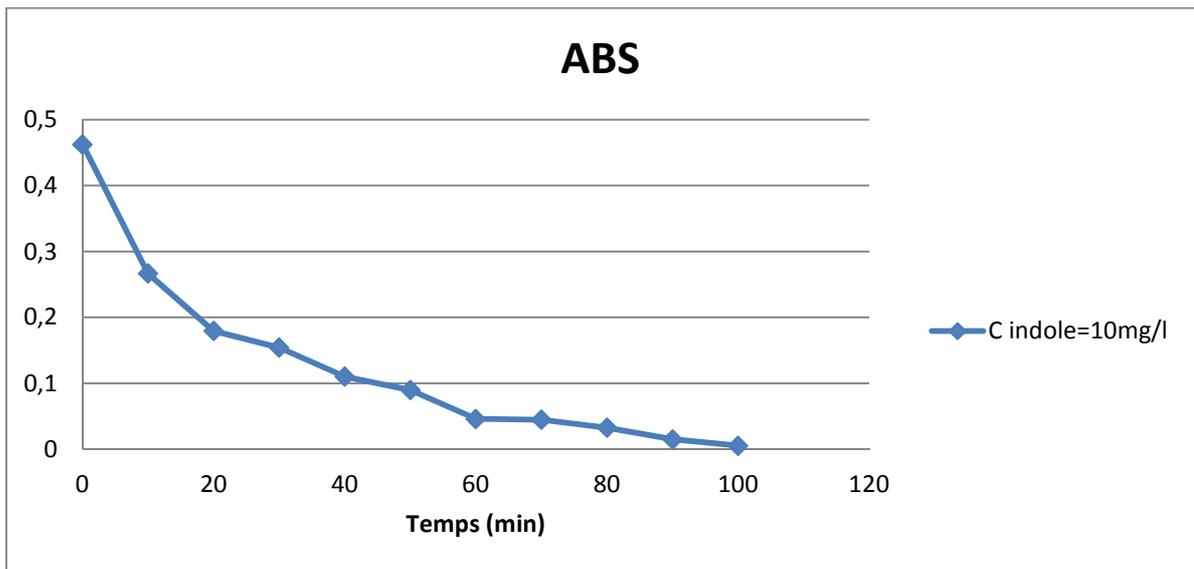


Figure V .5.1 : Variation des absorbances en fonction de temps

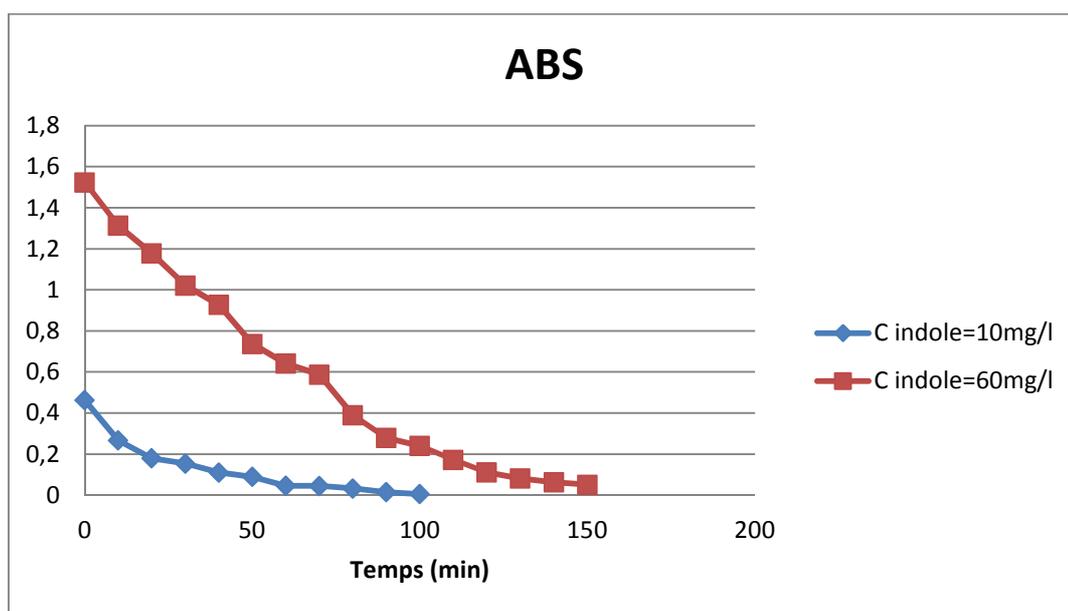


Figure V.5.2 : Cinétique de dégradation de différentes concentrations de l'indole.

La figure (V .5.2) montre une diminution notable, la courbe de la faible concentration prend une valeur minimale jusqu'à 0 dans les 100 minutes premières avant de 50 minutes de l'autre concentration.

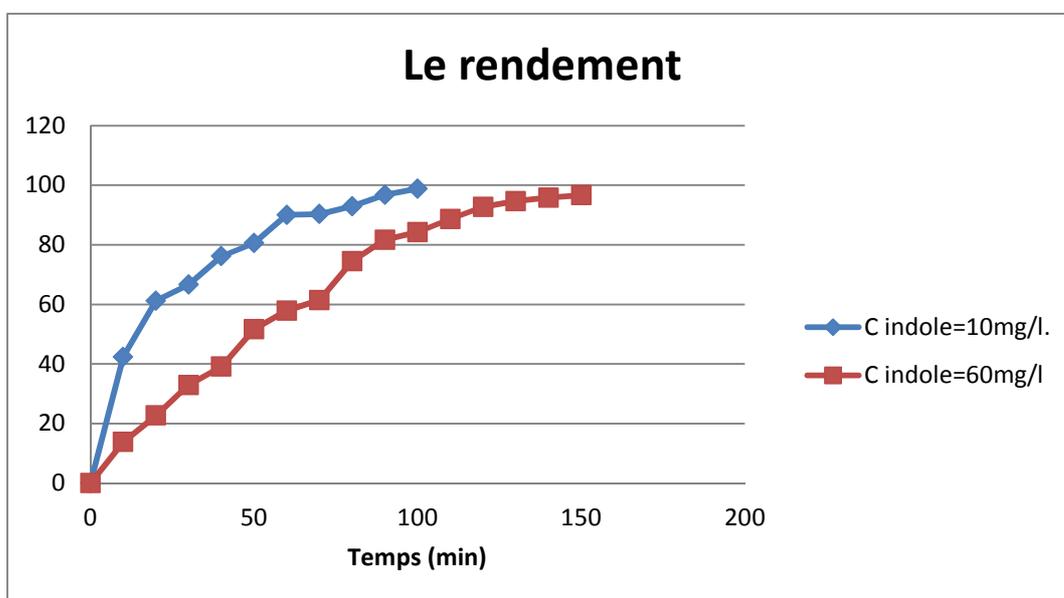


Figure V.6 : Comparaison des rendements.

Les résultats obtenus montrent que la cinétique de dégradation de l'indole est plus rapide pour la concentration la plus faible.

Généralement les vitesses de dégradation augmentent avec la concentration en polluant jusqu'à une valeur limite. En effet, plus la concentration initiale du polluant est élevée, plus celle des sous-produits le sera ce qui conduit à une diminution de la vitesse de dégradation. Il y a alors une adsorption compétitive entre tous ces composés, ce qui peut limiter l'efficacité du procédé en cas de saturation du catalyseur. [62]

L'effet de volume sur la dégradation de l'indole.

Les expériences concernant l'évaluation de l'influence du volume sur le polluant organique ont été réalisées correspondant 1L et 2L sous l'effet des paramètres suivants :

$C_{\text{indole}} = 10 \text{ mg/}$, $Q_{\text{eau}} = 7,33 \text{ ml/s}$, $UV = 72 \text{ W}$, $C_{ZnO} = 3,5 \text{ g/l}$.

Les différentes absorbances sont sur la figure suivante :

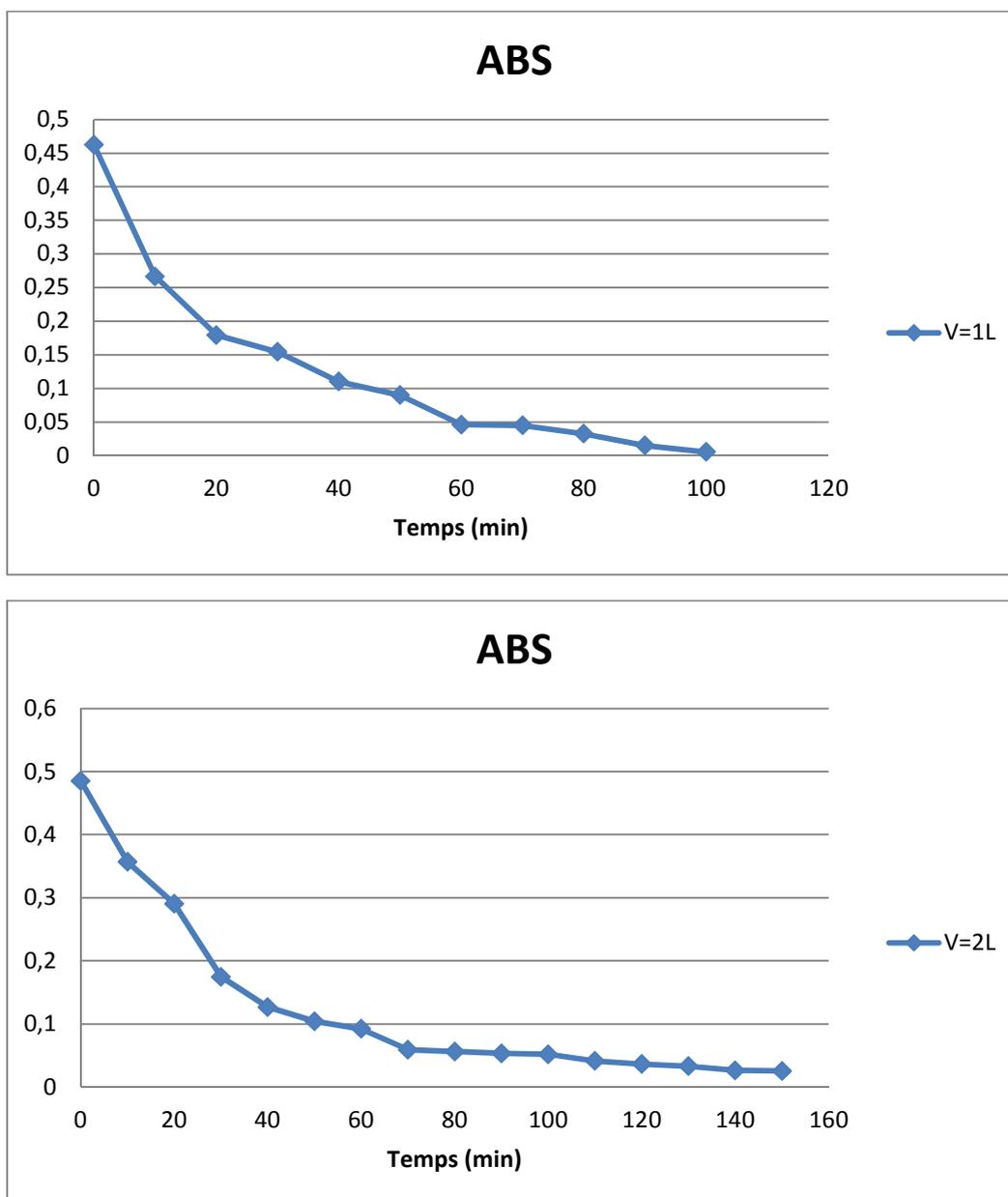


Figure V.7.1. : Variation des absorbances en fonction de temps

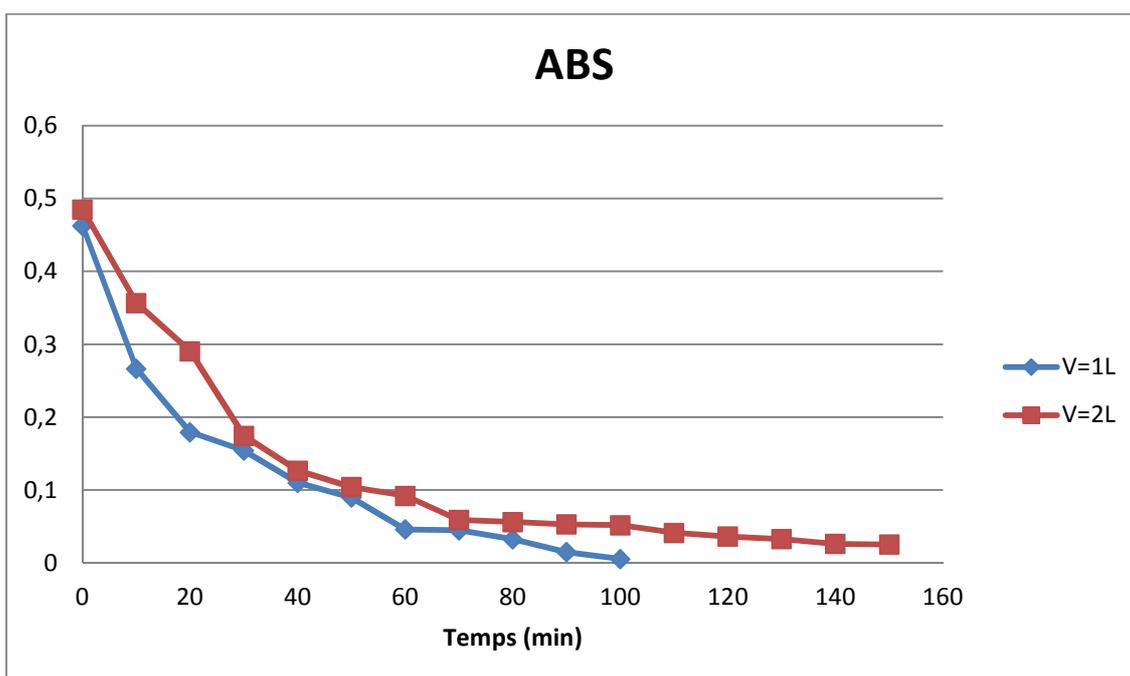


Figure V.7.2 : Cinétique de L'effet de volume sur la dégradation de l'indole.

La figure (V.7.2) montre une diminution notable, la courbe de la faible concentration prend une valeur minimale jusqu'à 0 dans les 100 minutes premières avant de 50 minutes de l'autre concentration.

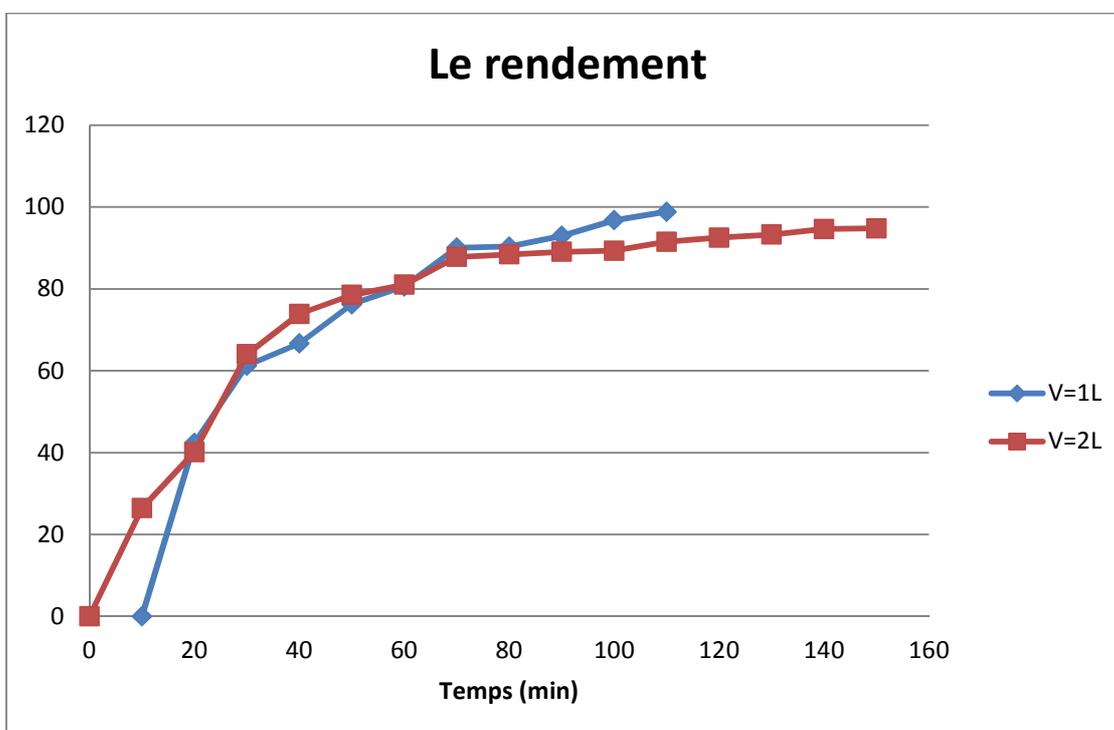


Figure V.8 : Comparaison des rendements.

De la **Figure V.8**, Nous constatons qu'une augmentation du volume contribue à diminuer faiblement la fraction d'indole, l'écart entre les courbes étant relativement faible sauf que l'expérience de $Q=1L$ et terminent avant l'autre donc la figure elle démontre que l'augmentation du volume contribue à la diminution dans la concentration d'indole et de ZnO pour cela il n'y a pas un grand différence entre les résultats.

Conclusion

Les résultats des paramètres qui ont été étudiés sont :

$$C_{ZnO}=3,5 \text{ g/l}$$

$$C_{indole} =10 \text{ mg/l}$$

$$Q_{eau}= 7,33 \text{ ml/s}$$

$$V= 1L$$

Conclusion Générale

Conclusion générale

L'objectif du travail est l'expérimentation d'un autre semi-conducteur en l'occurrence l'oxyde de Zinc (ZnO), qui peut représenter une alternative à TiO₂ pour la dégradation du polluant Indole.

Les eaux polluées sont caractérisées par la présence de substances toxiques et leur rejet dans les milieux naturels peut engendrer des conséquences néfastes sur l'environnement.

Les POP décrits dans le présent rapport d'évaluation se caractérisent par leur lipophile, leur persistance et leur semi-volatilité. Ces caractéristiques prédisposent ces substances à Persister longtemps dans l'environnement et à être transportées sur de longues distances.

La photocatalyse hétérogène en présence du ZnO a fait l'objet de nombreuses études à montrer une grande efficacité d'élimination de la majorité des polluants organiques.

D'après l'étude expérimentale, nous pouvons conclure l'influence de quelques paramètres de la concentration en catalyseur doit être suffisante pour adsorber un maximum de polluant.

L'optimum de la concentration du ZnO pour la dégradation d'indole est de 10mg Par photocatalyse est de 3.5g /l

Dans cette étude, nous avons tout d'abord rassemblé les éléments bibliographiques nécessaires à la pollution / dépollution des eaux et du procédé photocatalytique. Ensuite, nous avons effectué une étude expérimentale comportant deux grandes parties : Le système étudié et les outils expérimentaux utilisés. Et les études de la dégradation photocatalytique des polluants comme l'indole dans un photo-réacteur.

Le but final sera la mise au point d'un réacteur associant les conditions d'utilisation qui seront optimisés en vue d'obtenir les meilleures performances d'élimination des polluants. Ensuite, après avoir démontré la faisabilité technique du procédé, l'appareil (réacteur) est un prototype expérimental.

L'étude cinétique réalisée sur le polluant que nous avons choisi, en présence de ZnO a montré que les résultats expérimentaux sont bien représentés par le modèle de Langmuir-Hinshelwood. Cette technique présente l'avantage de s'effectuer dans des conditions douces, par sa stabilité et son activité photocatalytique. Le ZnO est pris comme une solide photo active de référence, sa mise en oeuvre est simple.

L'utilisation de la lumière solaire diminuerait nettement le coût du traitement, de ce fait, fournissant une étape importante vers des applications de nature industrielle. D'une façon générale, ce procédé peut être qualifié de procédé propre de dépollution et s'inscrit dans une perspective de développement durable et son fonctionnement est basé sur une énergie renouvelable.

ANNEXES

Applications de l'oxyde de zinc

1. Utilisation de poudres de ZnO

L'industrie du caoutchouc est la plus grosse consommatrice de ZnO avec 57 % du marché. Une faible quantité ajoutée, 3 à 5%, permet d'activer le processus de vulcanisation. Une plus grande quantité, 20 à 30 %, améliore la conductibilité thermique, la résistance à l'usure, et ralentit le vieillissement du caoutchouc. L'industrie de la peinture l'utilise également beaucoup car il permet d'obtenir un grand pouvoir couvrant, une meilleure rétention de la couleur, une durabilité plus grande, et une protection contre les rayons ultraviolets, du fait de sa capacité à absorber les rayonnements. Il entre également dans l'industrie des céramiques, en participant à la fabrication du verre, de la porcelaine et des frittés, car il permet de diminuer le coefficient de dilatation et d'améliorer la stabilité en tension. Il peut servir aussi pour la fabrication de varistances car, en présence de petites quantités d'oxydes métalliques (bismuth, praséodyme), le ZnO présente d'excellentes propriétés de non-linéarité électrique. Ceci permet de l'utiliser dans la protection de dispositifs électroniques et notamment dans les stations électriques à haute tension. Enfin, ce composé a d'autres atouts tels que sa non toxicité et un faible coût d'utilisation.

2. Les applications du ZnO en couches minces

Le ZnO présente un ensemble de propriétés physiques susceptibles d'aboutir à de nombreuses applications dans le domaine de l'électronique et de l'optoélectronique. Grâce à ses propriétés semi-conductrices, piézoélectriques, optiques, et catalytiques, le ZnO en couches minces a de multiples applications. Il occupe une place importante dans l'industrie électronique.

En raison de leurs propriétés piézo-électriques, des films de ZnO peuvent être utilisés comme détecteurs mécaniques, ou dans des dispositifs électroniques tels que les redresseurs, les filtres, les résonateurs pour les communications radio et dans les traitements d'image. En particulier, avec le développement des télécommunications, des investigations ont été récemment faites pour leur utilisation dans des dispositifs à onde acoustique de surface; ceci est dû à leur coefficient de couplage électromécanique élevé. Des couches minces de ZnO peuvent servir également de capteurs chimiques très sensibles dans des détecteurs de gaz, oxydés ou réduits, Nanto *et al.* Montrent que des couches minces de ZnO, dopées à l'aluminium, présentent une très grande sensibilité et une excellente sélectivité pour des gaz aminés de type diméthylamine et triméthylamine

Les propriétés optiques du ZnO sont exploitées dans des capteurs intégrés de guides d'ondes optiques. Il peut servir aussi comme électrode transparente dans des dispositifs optoélectroniques (diodes émettant de la lumière), dans des cellules solaires et des photopiles. Les couches minces de ZnO présentent des propriétés électrochromes utiles pour la fabrication des fenêtres intelligentes qui modulent la transmission de la lumière en fonction du rayonnement incident. Chen *et al.* Ont montré la possibilité d'obtenir une émission optique laser avec des couches minces de ZnO réalisées par jets moléculaires assistés par plasma et de les appliquer dans les dispositifs photoniques. Une méthode d'électrodéposition des ions a été développée pour les applications dans les dispositifs photovoltaïques.

Des revêtements de ZnO peuvent être déposés sur des polymères et permettent, ainsi, d'augmenter leur durabilité. Des travaux réalisés montrent la grande efficacité des couches minces de ZnO déposées par pulvérisation cathodique pour protéger le poly (éthylène téréphtalate) (PET) ou le poly (éther éther cétone) (PEEK) contre la photodégradation.

Le polycarbonate utilisé pour le vitrage plastique des automobiles peut aussi être protégé par des couches minces de ZnO déposées par PECVD. D'autres polymères, comme le polyester

et le poly (éthylène-naphthalate) (PEN) ,revêtus de ZnO par pulvérisation cathodique magnétron peuvent être utilisés dans l’affichage des dispositifs électroniques comme les ordinateurs portables et les téléphones cellulaires.

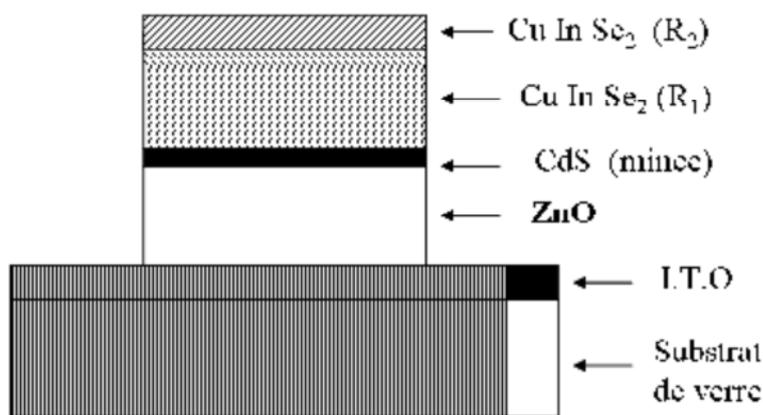
3. Application aux photopiles solaires

Les progrès réalisés durant ces dernières années dans la filière des photopiles solaires en couches minces à base de ZnO sont remarquables. La structure de base d'une cellule solaire est montrée sur la figure 1.6. Elle est composée d'un empilement de couches déposées comme suit :

√ Une électrode transparente et conductrice d'I.T.O (oxyde d'indium dopé à l'étain) est déposée sur un substrat de verre utilisé comme contact.

√ Une couche de ZnO non dopée ou dopée à l'aluminium ou à l'indium est déposée sur la couche d'I.T.O. Pour former la jonction, le CuInSe₂ est déposée en deux étapes : une première couche,

R₁, de grande résistivité (10 Ω.cm) et d'épaisseur (1 à 1,5 μm) formant l'hétérojonction avec la couche mince de CdS, et une deuxième couche, R₂, de faible résistivité (10⁻¹ Ω cm) et d'épaisseur (0,8 à μm) permettant la prise de contact. Par rapport à la photopile type CdS/CuInSe₂, l'introduction du ZnO permet un élargissement de la fenêtre de capture. Ceci va permettre un accroissement du courant de court-circuit. L'augmentation du photocourant provient du fait que le ZnO transmet des photons dont les longueurs d'ondes sont comprises entre 380 et 520 nm jusqu'au CuInSe₂ alors que normalement ils sont absorbés dans le CdS plus épais, le ZnO réduit les pertes par réflexion au-delà du spectre visible.



Coupe d'une photopile solaire

Plusieurs facteurs limitent le photocourant comme ; les réflexions optiques, l'absorption optique non désirée dans la couche frontale, l'absorption optique incomplète dans la couche absorbante, et la collecte incomplète des porteurs minoritaires ; Pour y remédier, il faudrait :

√ améliorer la structure et la conductivité de la couche frontale transparente de ZnO afin de réduire les pertes par réflexions et par absorption plasma ;

√ réduire l'épaisseur de la couche absorbante de CuInSe₂ ;

√ utiliser un réflecteur arrière qui susciterait l'absorption de photons dans la région active du composant ;

√ Et améliorer la durée de vie des porteurs minoritaires et/ou utiliser des miroirs pour les porteurs minoritaires, pour augmenter la réponse vers les grandes longueurs d'ondes.

4. Optoélectronique dans les hétéro structures à base du ZnO

Le formidable essor des filières industrielles basées sur le développement de la microélectronique et de l'optoélectronique repose sur une seule propriété de l'électron ; sa charge électrique. L'autre caractéristique de l'électron, son spin, est utilisée pour le stockage d'information par des matériaux magnétiques, mais elle a été jusqu'à présent complètement ignorée dans les semi-conducteurs. Un effort important de recherche se développe actuellement afin d'utiliser simultanément la charge et le spin de l'électron. L'objectif est de réaliser l'intégration simultanée des capacités de stockage et de traitement de l'information, mais aussi d'exploiter, à terme, la nature quantique de l'état de spin pour l'intégration ultime conduisant à l'ordinateur quantique. Les matériaux semi-conducteurs magnétiques sont particulièrement bien adaptés pour cette application.

Références bibliographiques

Les Références

- [1] Yasmina MOKHBI, Réalisation d'un prototype expérimental d'un réacteur photocatalytique pour une éventuelle utilisation dans les procédés de dépollution ; le : 29 / 06 / 2011 .
- [2] Par le comité de recherche et de sensibilisation d'Eau Secours! November 2006
- [3] The Environmental Pollution Panel President's Science Advisory Committee (1965)
- [4] City of Saskatoon. 2007. Wastewater Treatment Process.
- [5] Environnement Canada. 2004. water pollution
- [6] Diaphragme. Net99 Principaux types de pollution des eaux continentales, nature de produits polluants et leurs origines, de produits polluants et leurs origines, Écosystèmes aquatiques (Hachette, d'après, Écosystèmes aquatiques (Hachette, 1996)
- [7] karim meziani./ micro tamisage de l'effluent d'un bioréacteur à lit mobile (mbr) /juin2013
- [8] Dépollution des eaux usées sur un support naturel Chitosane-Bentonite Mme BENOSMAN née BENGRIINE /2011, Asma
- [9] Polluants organiques persistants: la Commission demande instamment à l'UE de ratifier les accords Internationaux. / Bruxelles, juin 2003
- [10] This article appeared in pesticides news no 40. june 1998
- [11] Rapport d'évaluation DDT-aldrine-dieldrine-endrine-chlordane, Heptachlore Hexachlorobenzène, Mirex-toxaphène, Biphényles polychlorés, Dioxines et furanes
- [13] Yasmina MOKHBI, Réalisation d'un prototype expérimental d'un réacteur photocatalytique pour une éventuelle utilisation dans les procédés de dépollution, le : 29 / 06 / 2011)
- [14] Queffeuilou A., Etude cinétique de la dégradation photocatalytique de composés organiques volatiles (COV) et modélisation par une approche numérique de la mécanique des fluides, *Thèse de doctorat d'université Nancy*, 2009.
- [15] Herrmann J.M., Guillard C., M Arguello., Aguera A., Tejedor A., Piedra L., Fernandez-Alba A. Photocatalytic degradation of pesticide pirimiphos-methyl. Determination of the reaction Pathway and identification of intermediate products by various analytical methods. *Catal. Today*, 54 (1999) 353-367.
- [16] Chitour S. E., *Chimie des surfaces, introduction à la catalyse*, 2ème édition avec complément, (1981).

Les Références

- [17] Revue des Energies Renouvelables ICRES-07 Tlemcen (2007) 163 – 170.
- [18] ROBERT D., PISCOPO A., WEBER J.V., - Selective solar photodégradation of organ pollutant mixtures in water. *Solar Energy*, 77 (2004) 553-558.
- [19] PAZ Y., - Preferential photodegradation- why and how? *Comptes Rendus Chimie*, 9 (2006) 74-7877
- [20] Cunningham J. (1999). Aerobic and anaerobic TiO₂-photocatalysed purifications of waters containing organic pollutants. *Catalysis Today*, 53, 145-158.
- [21] Djebbar K. and sehili T. (1998). Kinetics of heterogeneous photocatalytic decomposition of 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid over titanium dioxide and zinc oxide in aqueous solution. *Pestic. Sci.*, 54, 269-276.
- [22] Djebbar K. E. (2002) Transformation directe et indirecte de deux herbicides, le 2,4-D et lediuron en solution aqueuse. Thèse, Université Mentouri-Constantine.
- [23] *étude de la transformation photocatalytique de deux herbicides de la famille des phenylurees (linuron et monolinuron) en solution aqueuse couplage du procede avec les ultrasons* srazika zouaghi 17 décembre 2006.
- [24] malato s., et guillard c., *water science technology*, vol.35 (4), pp 157-164, 1997.
- [25] Buxton G., Greenstick C.L, Hellman W.P and Ross A.B. (1988). Critical review of rate constants for reaction of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals (OH[•]/O^{-•}) in aqueous solution. *J Phys Chem Ref Data* 17, 513-886. Pichat P. (1994). L'actualité chimique, Supp. N° 7, Photochimie.
- [26] J.M. Herrmann, Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants, *Catalysis today* 53 (1999) 115-129.
- [27] D.F. Ollis, E. Pelizzetti, N. Serpone, Photo catalyzed destruction of water Contaminants, *Environmental Science & Technologie* 25 (1991) 1522-1529.
- [28] K.M. Schindler, M. Kunst, Charge - carrier dynamics in titania powders, *The Journal of Physical Chemistry* 94 (1990) 8222-8226.
- [29] Yasmina MOKHBI, Réalisation d'un prototype expérimental d'un réacteur photocatalytique pour une éventuelle utilisation dans les procédés de dépollution, le: 29 / 06 / 2011)
- [30] I. Baudin, J. M. Laine, D. D. Dionysiou, M. T. Suidan, Effect of ionic strength and

Les Références

hydrogen peroxide on the photocatalytic degradation of 4-chlorobenzoic acid in water. Appl. Catal. B, 26 (2000) 153-171.

[31]. Zakaria radouane salh ; Elimination d'un polluant organique par photo dégradation par des photos –inducteurs en phase homogène et hétérogène ;31/10/2010

[32]. J.J. Pignatello, Dark and photoassisted iron(3+)-catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide, Environmental Science & Technology 26 (1992) 944-951.

[33] M.L. Chin, A.R. Mohamed, S. Bhatia, Performance of photocatalytic reactors using immobilized TiO₂ film for the degradation of phenol and methylene blue dye present in water stream. Chemosphere, 57 (2004) 547-554.

[34] S. Gelover, L.A. Gomez, K. Reyes, M.T. Leal, A practical demonstration of water disinfection using TiO₂ films and sunlight. Water Res., 40 (2006) 3274-3280.

[35] P. Fernandezs-Ibanez, C. Sichel, M.I. Polo-Lopez, M. de Cara-Garcia, J.C. Tello, Photocatalytic disinfection of natural well water contaminated by *Fusarium solani* using TiO₂

slurry in solar CPC photo-reactors. Catal. Today, 144 (2009) 62-68.

[36] La Photocatalyse : technologie de dépollution pour améliorer le cadre de vie, respirer, bâtir, et rénover dans le respect de l'environnement , Novembre 2008

[37] (*Indoles Part One*, W. J. Houlihan (ed.), Wiley Interscience, New York, 1972.)

[38] Etude de la cinétique et du mécanisme de sulfuration de ZnO par H₂S Laure Nevus Submitted on 6 Feb 2013)

[39] V. Srikant, and D.R. Clarke, J. App. Phys., 83 (1998) 5447.

[40] M. Rebien, W. Henrion, M. Bär, and C.H. Fischer, App. Phys. Lett., 80 (2002) 3518.

[41] F. Ng-Cheng-Chin, M. Roslin, Z.H. Gu, and T.Z. Fahidy, J. Phys. D: Appl. Phys., 31 (1998)L71.

[42] V. Srikant, and D.R. Clarke, J. App. Phys., 83, 5447 (1998).

[43] K.I. Chopra, S. Major and D.K. Pandya, Thin solid Films 1, 102 (1986).

[44] T. Aoki, Y. Shimizu, A. Miyake, A. Nakamura, Y. Nakanishi, and Y. Hatanaka, Physica Status Solidi b, 229, 2, 911 (2001).

Les Références

- [45] A.F. Kohn, G. Ceder, D. Morgon, and C.G. Van de Walle, Phys. Rev.B., 61 (2000)15019.
- [46] K. Tominaga, T. Murayama, I. Mori, T. Ushiro, T. Moriga, and I. Nakabayashi, Thin Solid Films, 386 (2001) 267.
- [47] T.L. Chu, and S.S. Chu, Solid-State Electronics, 38 (1995) 533.
- [48] U. Ozgur, Y.I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M.A. Reshchikov, S. Dogan, V. Avrutin, S.J. Cho, and H. Morkoc, Journal of Applied Physics, 98 (2005) 041301.
- [49] R.T. Girard, O. Tjernberg, G. Chiaia, S. Söderholm, U.O. Karlsson, C. Wigren, H. Nylen, and I. Lindau, Surface Science, 373 (1997) 409.
- [50] K. Ozawa, K. Sawada, Y. Shirotori, K. Edamoto, and M. Nakatake, Physical Review B, 68 (2003) 125417.
- [51] E. Baur , and J. Tobler, Zeitschrift für Elektrochemie, 6 (1933) 169.
- [52] Y. Leprince, G.Y. Wang, X.Z. Zhang, and D.P. Yu, Journal of Crystal Growth, 287 (2006)89.
- [53] Y.J. Xing, Z.H. Xi, Z.Q. Xue, X.D. Zhang, J.H. Song, R.M. Wang, J. Xu, Y. Song, S.L. Zhang, and D.P. Yu, Applied Physics Letters, 83 (2003) 1689.
- [54] P.X. Gao , and Z.L. Wang, Applied Physics Letters, 84 (2004) 2883.
- [55] P.X. Gao, Y. Ding, W.J. Mai, W.L. Hughes, C.S. Lao, and Z.L. Wang, Science, 309 (2005)1700.
- [56] X.Y. Kong, Y. Ding, R. Yang, and Z.L. Wang, Science, 303 (2004) 1348.
- [57] A.S. Perl , Am. Ceram.Soc. Bull. , 73 (1994) 140.
- [58] Travaux pratiques de chimie analytique, spectrophotométrie colorimétrie, 2002 2003
- [59] DS sciences physiques mathsp², 23 Janvier 2008
- [60]CHEBLI Derradji , Traitement des eaux usées industrielles: Dégradation des colorants azoïques par un procédé intégré couplant un procédé d'oxydation avancée et un traitement biologique, le 18/02/2012
- [61] Zakaria radouan salh ,2010 élimination d' polluant organique par photo dégradation par des photo-inducteurs en phase homogène et hétérogène mémoire magister université Constantine
- [62] Saquib & Muneer et al. 2003; Sakthivel et al. 2003; Carp et al. 2004, Lhomme 2006.