



Mémoire de Master

Présenté par :

- Moulla Kenza
- Bourebaba Lydia

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

*Spécialité :
Chimie Analytique*

Thème :

Elimination du colorant bleu de méthylène par
photo-dégradation catalytique en présence de
 TiO_2 dopé par le fer.

Soutenu le :30/09/2021

Devant le jury composé de :

Nom&Prénom	Département d'affiliation	Qualité
Mme TOUATI Djahida	Chimie	Présidente
Mme BARKA Fatiha	Chimie	Examinatrice
Mme Ait BrahamLaila	Chimie	Encadrante

REMERCIEMENTS

*Nous tenons tout d'abord à remercier notre **Dieu** qui nous*

Permettait à accomplir ce travail.

*Ce travail a été réalisé au niveau de laboratoire de à l'université de
Bejaia.*

*J'exprime ma sincère gratitude au professeur madame AIT BRAHAM
notre encadreur pour nous avoir proposé ce sujet et je la remercie Pour
ses visions et ses conseils durant tous ce chemin.*

Sans oublier monsieur Ait MERZEG Farid pour son aide.

*Nos vifs remerciements vont autant aux membres de jury pour
L'honneur qui ont accepté d'évaluer notre travail.*

*Ainsi nous remercions tous les enseignants qui nous ont
Suivis durant notre cursus universitaire.*

*Je remercie l'équipe des techniciennes de Laboratoire de Chimie.
Qui nous ont conseillé, guidé, encouragé et aidé.*

Merci.

DEDICACE

*A mes très chers parents **Kamel** et **Fatima** source de vie, d'amour et d'affection et aucune dédicace ne saura leurs exprimer la profondeur de mes sentiments.*

*A mon seul et unique frère **Samir** et mes deux précieuses sœurs **Lynda** et **Ania**.*

*A ma chère amie collègue **Lydia***

*A ma chère amie **Hanane***

A tous les membres de ma famille

Je vous dédie ce travail

KENZA ...



DEDICACE

A mes très chers parents qui ont sacrifié tout pour moi

A mon adorable frère qui m'as encouragé tout au long de mon cursus

A toute ma famille

A ma chère amie collègue Kenza

Je vous dédie ce travail.....



LYDIA

Liste des figures
Partie I : Synthèse Bibliographique

Chapitre I :

Figure 1 : Eaux polluées par différent colorants03
Figure 2 : Domaine d'absorption de quelques couleurs	09
Figure 3 : Structure chimique d'un colorant azoïque.....	11
Figure 4 : Structure chimique d'un colorant anthraquinonique.....	12
Figure 5: Structure chimique d'un colorant Xanthène	12
Figure 6: Structure chimique d'un colorant indigoïde.....	12
Figure 7 : Structure chimique d'un colorant phtalocyanine.....	13
Figure 8 : Structure chimique d'un colorant nitrés et nitrosés.....	13
Figure 9 : Structure chimique d'un colorant triphénylméthane.....	14
Figure 10 : Schéma d e différentes méthodes de traitements des colorants.....	20

Chapitre II :

Figure 1 : Procédés d'oxydation producteurs des radicaux hydroxyles.....	25
Figure 2 : La base de photo-catalyse.....	26
Figure 3 : Principe de la photo -catalyse.....	28
Figure 4 : Dégradation des polluants sur la surface de TiO ₂	30

Partie II : Etude expérimentale

Chapitre I :

Figure 1 : pH mètre	37
Figure 2 : Balance analytique	37
Figure 3 : Plaque chauffante	38

Figure 4 : Centrifugeuse	38
Figure 5 : Appareil UV-Visible.....	39
Figure 6 : Poudre de dioxyde de titane	40
Figure 7 : Les structures cristallographiques de différentes phases de TiO ₂	41
Figure 8 : Structure chimique de Bleu de méthylène	43
Figure 9 : Eaux polluées par Bleu de Méthylène.....	43
Figure 10: Principe de fonctionnement de spectrophotomètre UV-Visible.....	45
Figure 11 : Schéma de diffraction des rayons X par une famille de plans réticulaires.....	47
Figure 12: Montage de traitement catalytique.....	48
Figure 13 : Résultats finaux de traitement thermique	49
Figure 14 : Préparation de la solution de bleu de méthylène.....	49
Figure 15 : Détermination de la longueur d'onde maximale	50
du colorant BM.	
Figure 16 : Série de solution filles à différentes concentrations.....	51
Figure 17 : Courbe d'étalonnage obtenue par UV-Visible pour.....	51
[BM]= 5 mg/l et pH=6.	

Chapitre II :

Figure 1 : Spectre Infrarouge de poudre de TiO ₂ dopées à 0%,1% et 2% de fer.....	53
Figure 2 : Spectre DRX de TiO ₂ dopé à 0% de fer	55
Figure 3 : Spectre DRX de TiO ₂ dopé à 1% de fer.....	56
Figure 4: Effet de la teneur en fer sur la dégradation de BM.....	58
Figure 5: Effet du pH sur le taux de dégradation de BM.....	60
[BM]= 5mg/l pH =11.	

Figure 6 : Influence de la masse de catalyseur $\text{TiO}_2\text{-Fe}$61

Figure 7: Influence de la concentration initiale C_0 du BM.....63

Liste des tableaux

Partie I : Synthèse Bibliographique

Chapitre I :

Tableau 1 : Origines des eaux polluées.....	06
Tableau 2 : Principaux groupements chromophores et auxochromes.....	08
Tableau 3 : Classification des colorants selon le domaine d'application.....	16
Tableau 4 : Résumé l'estimation des degrés de fixation des différents colorants aux fibres de textile.....	19

Chapitre II :

Tableau 1 : Principaux procédés d'oxydation.....	24
Tableau 2 : Potentiel standard de certaines espèces oxydantes dans l'eau.....	25

Partie II : Etude expérimentale

Chapitre I :

Tableau 1 : Caractéristiques de TiO_2	40
Tableau 2 : Caractéristiques de phase anatase et rutile.....	42
Tableau 3 : Caractéristique de Bleu de Méthylène.....	43
Tableau 4 : Absorbance de différentes solutions filles à différentes concentrations.....	51

Chapitre II :

Tableau 1 : Les valeurs des pics de la forme TiO_2	57
Tableau 2 : Les valeurs de C/C_0 en fonction de temps (min).....	58
Tableau 3 : Les valeurs de taux dégradation de BM en fonction de la teneur en Fe	59
Tableau 4 : Les valeurs de taux dégradation de BM en fonction de pH du milieu	61
Tableau 5 : Les valeurs de taux dégradation de BM en fonction de masse de catalyseur	62
Tableau 6 : Les valeurs de taux dégradation de BM en fonction de C_0 du colorant.....	63

Sommaire

Liste des abréviations

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction générale01 -02

Partie I : Synthèse bibliographique

Chapitre I : Pollution de l'eau et méthodes de traitement.

Introduction03

I-1- Pollution des eaux04

I-1-1-Définition des eaux usées.....04

I-1-2-Origine des eaux usées04

I-2-Pollution des eaux par les colorants06

I-2-1- Historique des colorants.....07

I-2-2-Définition d'un colorant07

I-2-3-Types des colorants08

I-2-4-Classification des colorants10

I-2-4-1-Classification technologique10

I-2-4-2-Classification technique10

I-2-4-3-Classification chimique.....11

I-2-4-4-Classification tinctoriale.....14

I-3-Utilisation des colorants16

I-4-Toxicité des colorants.....	17
I-5-Méthodes de dégradation des colorants dans les eaux usées.....	19
I-5-1-Méthodes biologiques	20
I-5-2-Méthodes physiques	21
I-5-3-Méthodes Chimiques	21
Conclusion	22

Chapitre II : Procédés d'oxydation avancée, la photo-catalyse hétérogène

Introduction	23
II-1-Procédés d'oxydation avancée	23
II-2-Réactivité du radical OH.....	24
II-3-Définition de la photo dégradation	26
II-3-1-Définition de photo-dégradation directe	26
II-3-2- Définition de photo-dégradation indirecte.....	26
II-4-La photo-catalyse hétérogène	27
II-4-1- Principe	27
II-5-Facteurs influençant la photo-dégradation	31
II-5-1-Effet de la concentration initiale du polluant.....	31
II-5-2-Effet du pH.....	32
II-5-3-Effet de température	32
II-5-4-Effet de turbidité	32
II-5-5-Effet des ions en solution.....	32
II-5-6-Effet d'intensité d'irradiation.....	33
II-5-7-Effet de la masse de catalyseur	33

II-5-8-Effet de cristallinité de catalyseur	34
II-6-Utilisation des colorants	34
II-7- Avantages et les inconvénients de la photo-catalyse.....	34
II-7-1-Avantages	34
II-7-2-Inconvénients.....	35
Conclusion	

Partie II : Etude expérimentale

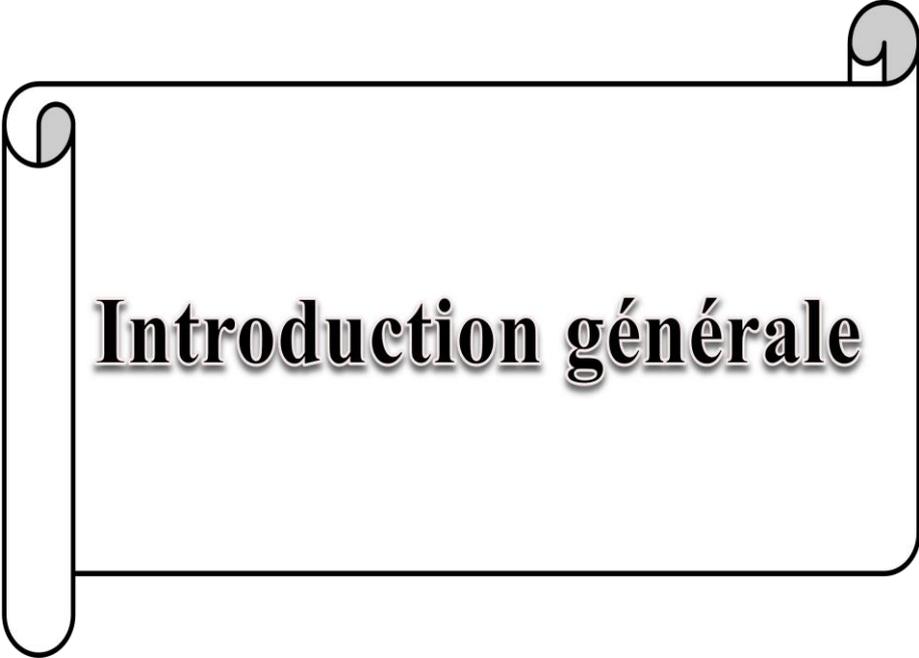
Chapitre I : Matériels et méthodes

I-1- Matériels et produits chimiques utilisés	37
I-1-1-Matériels utilisés.....	37
I-1-2- Les produits chimiques	39
I-2-Caractérisation du catalyseur	44
I-2-1-Analyse par spectroscopie UV-Visible.....	44
I-2-2-Analyse par Infrarouge à transformée du Fourier	45
I-2-3-Analyse par diffraction rayon X.....	46
I-3- Conditions expérimentaux.....	47
I-4-Méthode de synthèse des catalyseurs	48
I-5-Préparation de la solution de Bleu de méthylène	45
I-6-Détermination de la longueur d'onde maximale du colorant.....	50
I-7-Etablissement de courbe d'étalonnage.....	50
I-8-Détermination de taux d'élimination T(%).....	5

Chapitre II : Résultats et discussion

II-1- Analyse spectrale de TiO ₂ et les catalyseurs TiO ₂ -fer par Infrarouge.....	53
II-2- Analyse spectrale de TiO ₂ et les catalyseurs TiO ₂ –fer par la diffraction du rayon X.	55
II-3-Etude de l'activité photo-catalytique sous UV-Visible.....	58
II-3-1- Choix du catalyseur	58
II-3-2- Effet de pH initial de la solution sur la photo-dégradation de BM.....	60
II-3-3 – Effet de masse de catalyseur sur la photo-dégradation de BM.....	61
II-3-4- Effet de la concentration initiale de colorant sur la photo-dégradation en présence de TiO ₂	62

Conclusion générale.



Introduction générale

Introduction générale :

La pollution des eaux provenant des rejets de l'industrie textile présente un vrai problème dont les aspects sont différents selon le niveau de développement des pays. Cette industrie génère de grandes quantités d'effluents fortement contaminés par les colorants.

En effet, l'impact de ces eaux, trop colorées, de pH très variables et à fortes demandes chimiques en oxygène (DCO) est sévèrement ressenti par la faune et la flore appartenant aux écosystèmes où sont évacués ces rejets. Une sensibilisation des acteurs socio-économiques accompagnés d'une sévère réglementation en rapport avec les rejets, contribueraient à lutter contre cette dérive [1].

Malgré tout l'effort et l'encouragement considérable fourni des intervenants dans le traitement des eaux usées, malheureusement on estime généralement qu'une quantité considérable de ces eaux polluées sont acheminées vers une station de traitement alors que le reste est évacué dans le milieu naturel. Ceci conduit à une accumulation croissante de substances récalcitrantes difficilement biodégradables dans les eaux. La situation s'aggrave par l'insuffisance d'un système adéquat de traitement des eaux capable de diminuer la concentration des substances toxiques qui représentent des risques chimiques chroniques [1].

Les développements récents dans le domaine du traitement chimique des eaux ont permis une amélioration des procédés de dégradation oxydante des composés organiques en milieu aqueux, grâce à l'application des méthodes catalytiques et photochimiques. De nouveaux procédés de traitement ont émergé au cours des vingt dernières années parmi lesquels les Procédés d'oxydation Avancée (POA), qui se sont avérés très intéressants pour la dégradation des molécules organiques récalcitrantes. [2]

Ces techniques sont complémentaires aux méthodes habituelles de floculation, de précipitation, d'adsorption sur charbon actif ou des procédés membranaires. L'oxydation avancée a pour but la minéralisation complète des polluants aqueux en dioxyde de carbone, l'eau et autres ions minéraux. [2].

Ces procédés reposent sur la formation des radicaux hydroxyles $\text{HO}\cdot$, possédant un pouvoir Oxydant supérieur à celui des oxydants traditionnels tels que Cl_2 , ClO_2 .

Les POA incluent des procédés d'oxydation en phase homogène ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ (réactif de Fenton), $\text{O}_3/\text{OH}\cdot$, $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, ...), des procédés photochimiques (UV seul, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, Fe^{3+}/UV ,

Photo-Fenton, TiO_2/UV , O_3/UV ,...) et des procédés électrochimiques directs et indirects.

[2]

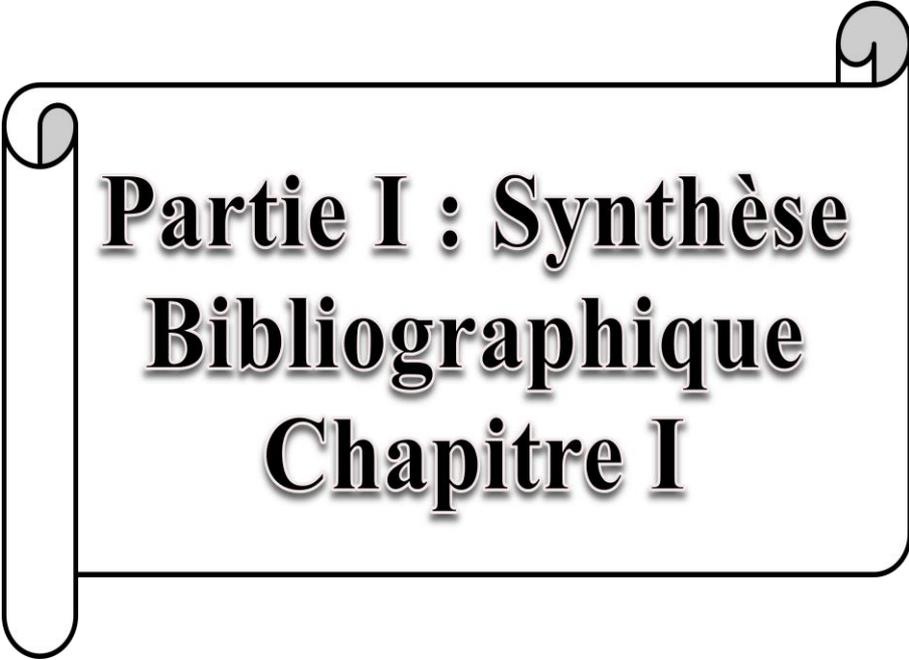
L'objectif de cette étude est de montrer l'intérêt de la photo catalyse hétérogène sur la dégradation d'un colorant. Ce procédé utilise des réactifs relativement peu coûteux et non toxiques, et ont un fort potentiel d'application industrielle.

Le travail que nous vous présentons a pour objet d'étudier l'efficacité de Fe- TiO_2 comme catalyseur pour l'élimination d'un colorant textile le Bleu de méthylène en milieu aqueux par le procédé photo catalytique en suivant le taux de dégradation du colorant en fonction du différents paramètres physico-chimiques tels que le pH du milieu réactionnel et la concentration du polluant en solution .

Ce travail est composé de deux parties principales :

- ❖ La première partie est la synthèse bibliographique qui est répartie en deux chapitres :
 - I. Le premier chapitre donne des généralités sur la pollution de l'eau et une considération théorique sur les colorants et leurs impacts.
 - II. Le deuxième chapitre explique le procédé de photo-catalyse hétérogène et les différents facteurs qui l'influencent.
- ❖ La deuxième partie est une présentation du matériel, méthodes et protocoles expérimentaux utilisés ainsi que les résultats de notre travail.

Le mémoire est achevé par une conclusion générale résumant tous les points et résultats obtenus.



**Partie I : Synthèse
Bibliographique
Chapitre I**

Chapitre 1 : Pollution de l'eau et méthodes de traitement

Introduction :

L'eau ce bien précieux, est la source de la vie sur terre. Etant polluée, elle touche les écosystèmes et la santé humaine. En vue d'assurer un environnement durable pour tous, les milieux aquatiques doivent rester dépourvus de pollutions provenant des rejets industriels, hospitaliers ou domestiques.

Les activités industrielles (rejets industriels) représentent une source de pollution très importante, un million de tonnes de colorants sont produits chaque année, ils sont utilisés par différentes industries à savoir l'industrie textile, cosmétique, et plastique. (Figure 1). [3].

L'industrie textile utilise de grands volumes d'eau, un grand nombre de colorants est rejeté dans l'environnement. La quantité libérée dans le milieu naturel est estimée entre 15 et 20% de la production mondiale, elles sont directement déversées dans les rivières ou en mers et la présence de ces molécules dans l'eau est considérée comme étant un énorme danger à cause de leur stabilité chimique et leur toxicité.. C'est pour cette raison que les études récentes visent la décontamination et la dépollution de ces eaux avant de les rejeter dans la nature [4].



Figure 1 : Eaux polluées par différents colorants .

I-1-La pollution des eaux :

I-1-1--Définition :

La pollution de l'eau ou eaux usées (ou eaux résiduaires, eaux résiduelles, eaux d'égout, aussi appelées « effluents liquides ») sont des « eaux polluées » par un usage humain, constituées de toutes les eaux de nature à contaminer les milieux dans lesquels elles sont déversés [2].

Cependant il existe deux principales formes de pollution des eaux :

✚ La pollution naturelle :

La teneur de l'eau en substances indésirables n'est pas toujours le fait de l'activité humaine. Certains phénomènes naturels peuvent également y contribuer. Le contact de l'eau avec les gisements minéraux peut par érosion ou dissolution, engendrer des concentrations inhabituelles en métaux lourds, en arsenic et le contact avec la matière organique peut par dégradation générer des substances humiques. Des irrptions volcaniques, peuvent aussi être à l'origine de pollution. [4]

✚ La pollution industrielle :

Si la pollution domestique des ressources est relativement constante, les rejets industriels sont, au contraire, caractérisés par leur très grande diversité, suivant l'utilisation qui est faite de l'eau au cours du processus industriel. Selon l'activité industrielle, on va donc retrouver des pollutions aussi diverses que : des polluants physiques, chimiques ou biologiques. [2, 5].

I-1-2-Origine des eaux usées :

En Suivant l'origine et la qualité des substances polluantes, on distingue quatre catégories d'eaux usées :

❖ . Les eaux usées domestiques :

Elles proviennent des différents usages domestiques de l'eau. Elles sont constituées essentiellement d'excréments humains, des eaux ménagères de vaisselle chargées de détergents, de graisse appelées eaux grises et de toilette chargées de matières Organiques azotées, phosphatées et de germes fécaux appelées eaux noires [4].

❖ Les eaux usées industrielles :

Elles sont très différentes des eaux usées domestiques. Leurs caractéristiques varient d'une industrie à l'autre. En plus des matières organiques, azotées ou phosphorées, elles sont très chargées en différentes substances chimiques, organiques et métalliques.

Leurs origines industrielles peuvent également contenir :

- Des graisses (industries agroalimentaires, équarrissage).
- Des hydrocarbures (raffineries).
- Des acides, des bases et divers produits chimiques (industries chimiques divers, tanneries).
- Des métaux (traitements de surface, métallurgie).
- De l'eau chaude (circuit de refroidissement des centrales calorifiques).
- Des matières radioactives (centrales nucléaires, traitements des déchets radioactifs). [5]

❖ les eaux agricoles :

L'agriculture est une source de pollution des eaux non négligeable car elle apporte les engrais et les pesticides. Elle est la cause essentielle des pollutions diffuses.

Les eaux agricoles issues de terres cultivées chargées d'engrais nitrates et phosphates, sous une forme ionique ou en quantité telle, qu'ils ne seraient pas finalement retenus par le sol et assimilés par les plantes, conduisent par ruissellement à un enrichissement en matières azotées ou phosphatées des nappes les plus superficielles et des cours d'eau ou des retenues. [5]

❖ Les eaux pluviales :

Les eaux de pluie ruissellent dans les rues où sont accumulés polluants atmosphériques, poussières, débris, suies de combustion et hydrocarbure rejetés par des véhicules. Les eaux de pluies, collectées normalement à la fois avec les eaux usées puis déversées dans la canalisation d'assainissement et acheminées vers une station d'épuration, sont souvent drainées directement dans les rivières entraînant ainsi une pollution intense du milieu aquatique [4].

Le tableau(1) suivant présente la nature de différents polluants et l'origine de chacun.

Tableau 1 : Les origines de pollution des eaux. [5]

Nature des polluants	Origine
Pollution organique non toxique	Eaux usées domestiques et industrielles.
Pollution azotée et phosphorée	Dégradation des molécules organiques azotées.
Pollution toxique et substances dangereuses	Dues en général aux rejets industriels, mais aussi aux rejets agricoles pour les produits phytosanitaires et les rejets urbains.
Pollution par les matières en suspensions	rejets urbains et industriels.
Pollution acide	Pollution atmosphérique, engrais azotés, rejets urbains et industriels.
Pollution saline	Rejets industriels
Pollution radioactive	Rejets industriels

I-2-Pollution des eaux par les colorants :

La pollution des eaux par les colorants qui est la plus courante reste un défi majeur, surtout dans les pays en voie de développement qui n'ont pas encore toutes les possibilités d'intégrer les concepts de développement durable. Par ailleurs, en répondant à des critères socioéconomiques, l'industrie textile est encline à synthétiser des colorants de plus en plus stables, donc difficiles à éliminer dans les eaux de rejet.

Les effluents contenant des colorants nécessitent un traitement spécifique vu l'impact singulier qu'ils causent dans les eaux de réception. Les colorants ne sont pas facilement biodégradables dans les conditions aérobies en raison de la complexité des structures chimiques et de la présence de cycles aromatiques. Par ailleurs, dans des conditions anaérobies les colorants azoïques peuvent être réduits en sous-produits dangereux par oxydation, hydrolyse ou d'autres réactions chimiques ayant lieu dans les eaux usagées [6]. Parmi ceux-ci, le phénol qui constitue une matière première de base dans la fabrication des colorants de ce fait, il est souvent trouvé dans les effluents issus de l'industrie textile.

En raison de leur forte toxicité dans l'eau, les composés phénoliques sont particulièrement ciblés en pollution de l'eau. D'autre part, les traitements conventionnels (adsorption sur charbon actif, procédés membranaires, coagulation-floculation, oxydations chimiques) présentent l'inconvénient de transférer la pollution d'une phase aqueuse vers une nouvelle phase, et conduisent pour la plupart à la formation de boue à forte concentration en colorant, créant ainsi un problème de déchets secondaires ou à une régénération des matériaux souvent très coûteuse. [7]

L'ozonation et la chloration sont des traitements qui peuvent également être utilisés pour la destruction de colorants, mais la première est encore chère et la deuxième ne réduit pas la quantité de carbone dans l'effluent. [8]

I-2-1-Historique de la découverte des colorants:

Depuis des temps reculés, l'homme a coloré ses mets afin de provoquer l'appétence du consommateur. En 1500 avant Jésus Christ, les seuls colorants étaient d'origine naturelle soit végétaux; animaux et minéraux l'indigo pour le bleu, le bois de Campeche pour le noir, les cochenilles pour le rouge et oxyde de fer pour le jaune,...etc. [9]. Jusqu'à la moitié du XIX^e siècle, la mauvéine ; c'est le premier colorant de synthèse a été découvert par un chimiste anglais William Henry Perkin en 1856. Obtenue par l'oxydation de l'aniline (tirée de goudron de houille) par l'action de l'acide sulfurique en présence de bicarbonate de potassium pour produire un solide noir. Aujourd'hui compte plus de 10000 colorants synthétiques [10].

I-2-2-Définition d'un colorant :

On appelle un colorant, une substance colorée ou non qui, mise au contact de façon appropriée avec un support (matière textile) se fixe ou se dissout dans ce dernier de façon durable (manière définitive), il possède deux groupements [11] :

- **Chromophores** : Ce sont des groupements d'atomes au sein de la molécule responsable de sa faculté d'absorption dans l'UV/Visible. Il est constitué en général d'un groupement d'atomes présentant des doubles liaisons chimiques, Les électrons des liaisons moléculaires sont capables d'absorber certaines radiations visibles c'est à dire ils confèrent la couleur. [11]
- **L'auxochromes**: Ce sont des groupements saturés qui, lorsqu'ils sont liés avec un chromophore, modifient la longueur d'onde λ max et l'intensité du maximum

d'absorption .Les matières colorantes se distinguent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (380 à 750 nm). La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés groupes chromophores. La molécule colorante est un chromogène (l'assemblage de groupe chromophore et auxochrome) telle que plus le groupement chromophore donne facilement un électron, plus la couleur est intense [11].

Pigment : matière colorante insoluble dans les solvants et les substrats.

Tableau 2 : Principaux groupes chromophores et intensité auxochromes, [10]

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

I-2-3-Types des colorants :

➤ Colorants textiles :

La classification des colorants textiles repose sur des données chimiques ou technologiques. La classification chimique se base sur la structure des molécules, en particulier sur la nature des groupes actifs qu'elles comportent. En teinture, ce sont les facteurs intervenant au cours du traitement qui conditionnent le choix des colorants et leur mode de classification. Ainsi les colorants acides, selon la classification chimique, sont des composés dont la molécule comporte une ou plusieurs fonctions acides ; les colorants dispersifs selon la classification technologique, conviennent pour les fibres peu polaires c'est-à-dire des fibres dont les groupes fonctionnels ne sont pas hydrolysables. Ils sont caractérisés par une cinétique lente du processus de teinture ce qui oblige à opérer à haute température et même sous pression. [9].

➤ Colorants alimentaires :

Etant donné l'emploi massif des colorants dans l'alimentation (particulièrement les azoïques) et devant les risques de toxicité qu'ils peuvent engendrer chez l'être humain, les pouvoirs publics se sont attachés à légiférer leur utilisation et à les classer. Ainsi, depuis longtemps, un effort a été consenti dans le but d'établir une classification des différents colorants. La plus ancienne est la C.X-Rose Colour Index de 1924; est apparue ensuite celle de shültz en 1931 et enfin celle de la D.F.G en 1957.

Il existe plusieurs types de colorants alimentaires autorisés en alimentation : les colorants naturels (ex. : le vert de la chlorophylle), les colorants dérivés des colorants naturels (modifiés par le processus d'extraction ou un traitement chimique ultérieur, comme la norbixine ou les chlorophyllines), les colorants de synthèse fabriqués par l'industrie chimique qui comprend les colorants « identique nature » (qui existent dans la nature, mais produits industriellement, comme l'astaxanthine) et les colorants artificiels (qui n'ont pas d'équivalent dans la nature et sont généralement dérivés de la pétrochimie).ltz en 1931 et enfin celle de la D.F.G en 1957.[11]

La figure suivante (Figure 2) montre le domaine d'absorption de quelques colorants.

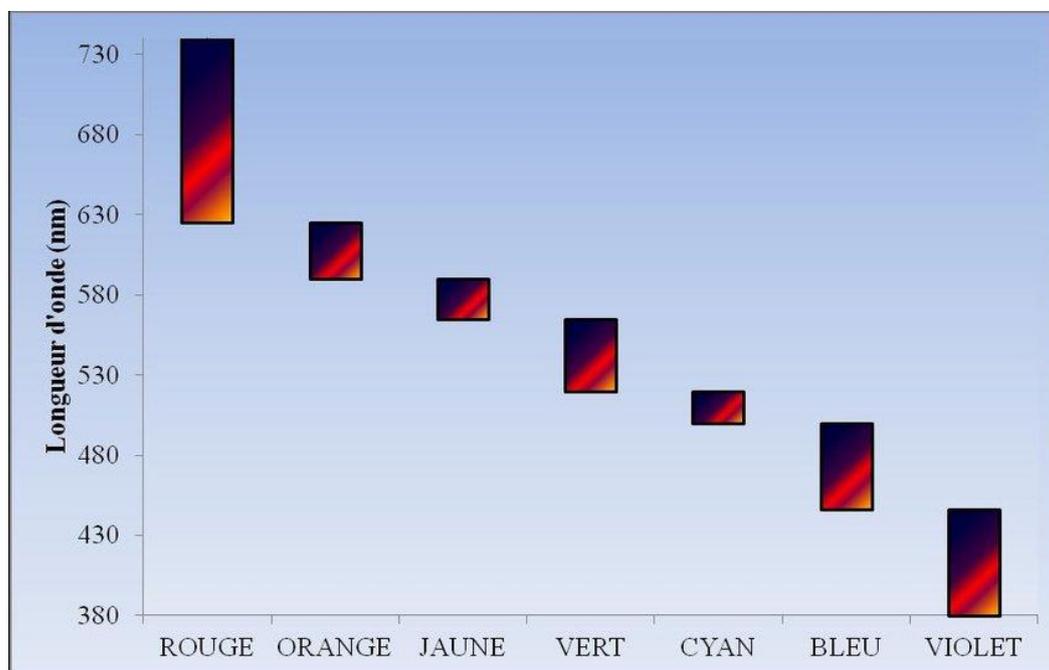


Figure 2 : Domaine d'absorption de quelques colorants.

Partie I : Synthèse Bibliographique

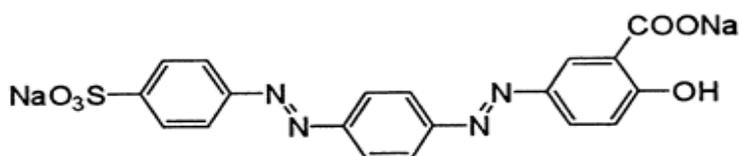
I-2-4- Classification des colorants :

Les colorants sont classés selon leur structure chimique et leur méthode d'application sur différents substrats (textiles, papier, cuir, matières plastiques,.....etc.) [12]

I-2-4-1-Classification technologique (appellation usuelle):

La classification technologique permet à l'utilisateur de connaître le mode d'application du colorant, et donc ses domaines d'utilisation, ses propriétés (solubilité, affinité pour tel type de fibres ou matériaux, nature de la fixation ...) et Cette classification comprend trois éléments: Le nom générique de la classe d'application; La couleur; Le numéro d'ordre chronologique d'inscription au "couleur index "[10].

Par exemple : Mordant orange 6



- **Classe d'application** : Mordant.
- **Couleur** : Orange
- **C.I** : Insérée en 6^{ème} position parmi les colorants mordants oranges

I-2-4-2-Classification technique (nature des colorants) :

On peut classer les colorants organiques en deux catégories suivant leur synthèse:

- ✓ Colorants naturels.
- ✓ Colorants synthétiques.

-Les colorants naturels:

Dés 1500, les Egyptiens réalisèrent des teintures avec le safran, indigène;...etc.). La majorité des colorants utilisés sont d'origine végétale, extraits des plants (bois, racines, fleurs, fruits) ou bien d'origine animale, extraits des insectes comme cochenille, ou bien minérale comme oxyde de fer et même à partir des microorganismes. Les colorants naturels

Partie I : Synthèse Bibliographique

sont extraits des éléments naturels par des procédés simples comme chauffage ou le broyage. [13]

-Les colorants synthétiques:

Les colorants synthétiques et artificiels n'existent pas dans la nature. Ils sont obtenus à partir de réactions chimiques (Tartazine ; Jaune de quinoléine ; ...etc.), la majorité de ces colorants sont synthétisés principalement à partir des produits pétroliers, notamment du benzène et de ses dérivés (naphtalène C₁₀H₈, anthracène C₁₄H₁₀,...). Ils sont de plus en plus utilisés dans les industries de coloration et des textiles grâce à leur synthèse assez facile, à leur production rapide. [13].

I-2-4-3-Classification Chimique :

La classification chimique est faite selon la nature du groupe chromophore :

-Colorants Azoïques :

Les colorants "azoïques" sont caractérisés par le groupe fonctionnel azo (-N=N-) unissant deux groupements (A et B) alkyles ou aryles identiques ou non (azoïque symétrique et dissymétrique) (Figure 3) [13]

Le groupement chromophore (-N=N-) a été découvert par Peter Griess en 1858.

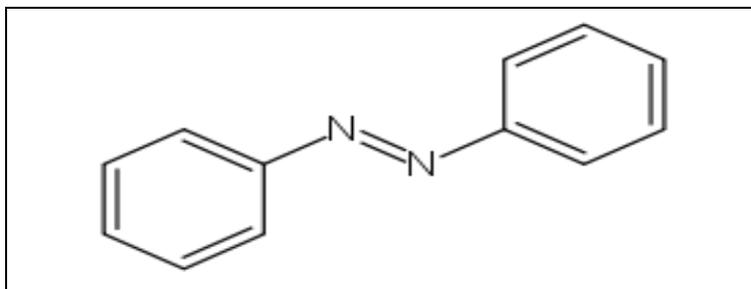


Figure 3 : Structure chimique d'un colorant azoïque.

-Colorants anthraquinoniques :

Ce sont les dérivés de 9,10 anthraquinones.

L'anthraquinone constitue un chromogène très important, qui conduit à des colorants par introduction de radicaux auxochromes OH, NH₂, NR₂. (Figure 4) [18]

Partie I : Synthèse Bibliographique

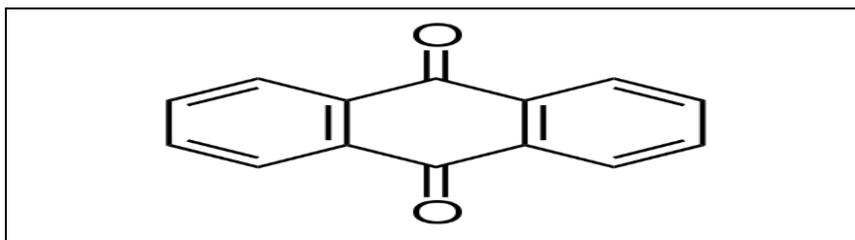


Figure 4 : Structure chimique d'un colorant anthraquinoniques.

-Colorants Xanthènes :

Se sont des Composés hétérocycliques de formule (C₁₃ H₁₀ O), dont le squelette se retrouve dans de nombreux colorants naturels et synthétiques. (Figure 5) [14-15]

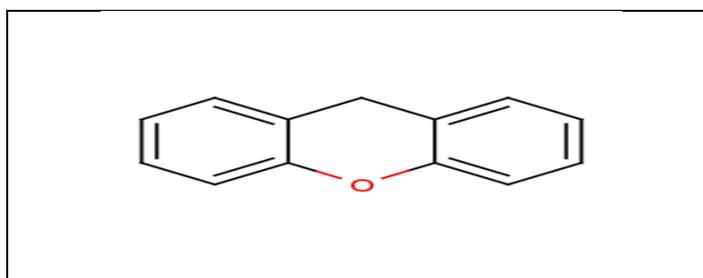


Figure 5 : Structure chimique d'un colorant Xanthène.

-Colorants Indigoïdes :

L'indigo est un pigment extrait de l'indigotier donc c'est un colorant naturel. Il a été synthétisé pour la première fois par Adolf Von Baeyer en 1882. (Figure 6)[16]

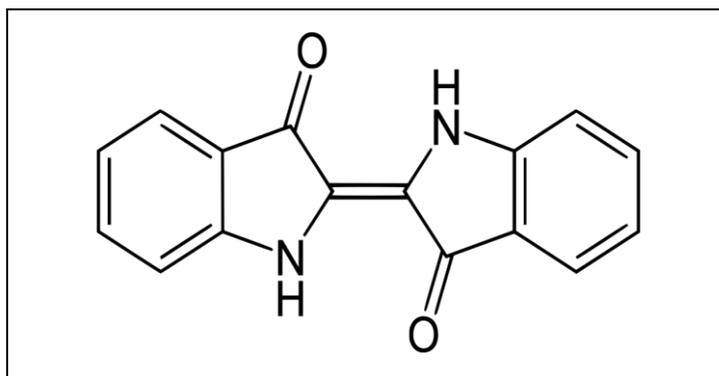


Figure 6 : Structure chimique d'un colorant indigoïde (Indigo).

- Colorants Phtalocyanines :

Les phtalocyanines ont une structure complexe possédant un atome métallique central. Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc. (Figure 7). [19]

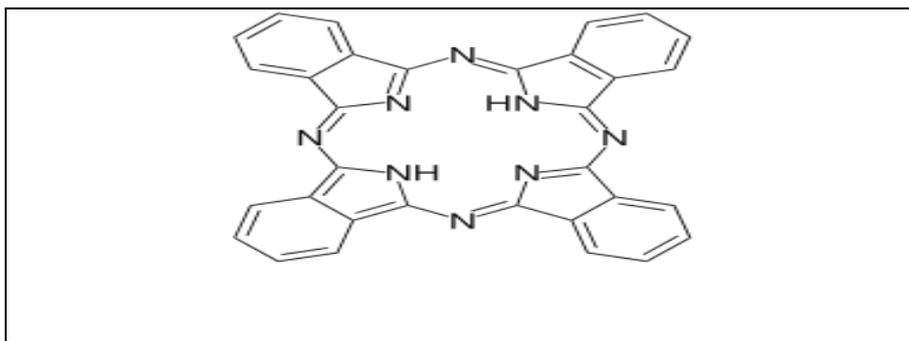


Figure 7 : Structure chimique d'un colorant phtalocyanine.

-Les colorants nitrés et nitrosés :

Ils sont encore moins nombreux et d'un faible intérêt industriel ; Ces sont généralement des complexes métalliques de dérivés nitro naphthols en position ortho c.-à-d, ils sont formés à partir de nitration de composés phénols. (Figure 8)

- Les nitrosés : Sont synthétisés par action de l'acide nitreux HNO₂ sur les phénols.
- Les nitrés : Formés par l'action de l'acide nitrique HNO₃ sur les phénols

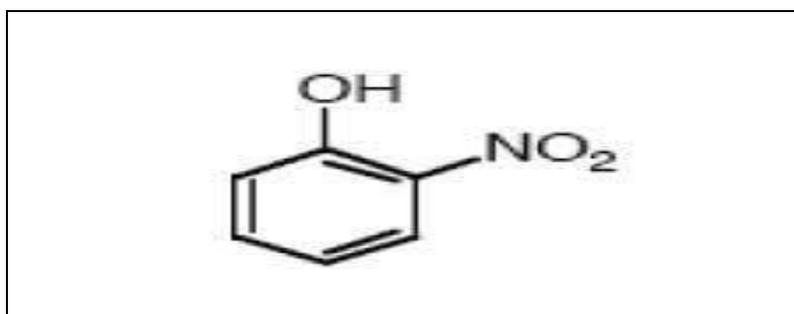


Figure 8 : Structure chimique d'un colorant Nitrés et nitrosés.[17]

-Les colorants triphénylméthanes :

Les colorants triphénylméthanes dérivent du triphénylméthane, qui est un hydrocarbure possédant trois cycles phényle liés à un carbone central. On retrouve cette structure de base dans un grand nombre de composés organiques colorés. Les colorants triphénylméthanes et leurs dérivés hétérocycliques constituent la plus ancienne classe de colorants synthétiques (Figure 9). [13,14].

Partie I : Synthèse Bibliographique

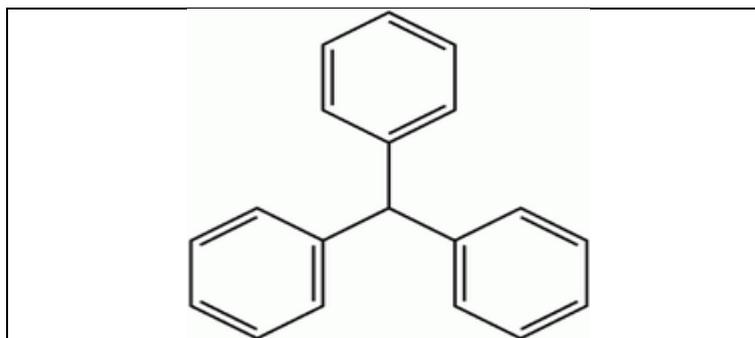


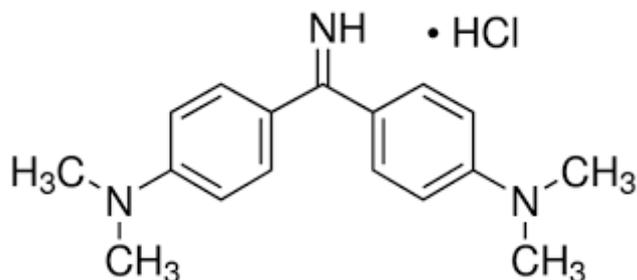
Figure 9 : Structure chimique d'un colorant triphénylméthane.

I-2-4-4-Classification selon le domaine d'application (tinctoriale) :

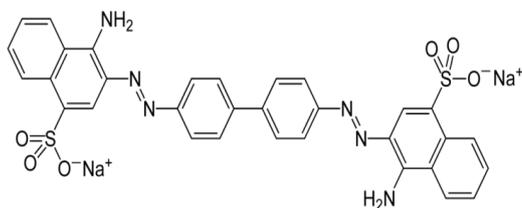
La classification tinctoriale des colorants repose sur la nature du groupe auxochrome qui détermine le type de la liaison colorant- substrat (Tableau 3).

Tableau 3 : Classification des colorants selon le domaine d'application.

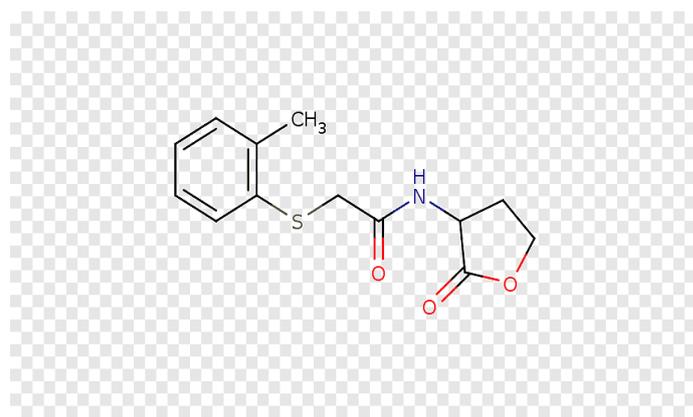
Colorant	Caractéristiques générales
<p>Colorants à mordant Exemple :</p> <p>C.I. Mordant Blue 9</p>	<p>Les mordants les plus utilisés sont les dichromates ou des complexes du chrome. Ils sont utilisés pour teindre la laine, le cuir, la soie, le papier et les fibres cellulosiques modifiées. [21]</p> <p>La plupart des colorants à mordant sont azoïques ou triphénylméthanes.</p>
<p>Colorants acides ou anioniques Exemple :</p> <p>C.I. Acid Red 27</p>	<p>Ces colorants sont ainsi dénommés car ils permettent de teindre certaines fibres (fibres animales protéiniques, polyamide, laine, soie) en bain acide. Ils sont constitués d'un groupe chromophore (responsable de l'effet de coloration) et d'un ou plusieurs groupes sulfonates permettant leur solubilisation dans l'eau. [22]</p>

Colorants basiques ou cationiques**Exemple : AURAMINE**

Les colorants cationiques (ou basiques) sont des cations colorés. Ils sont utilisés pour la teinture des fibres à groupement acide tel que les fibres synthétiques acryliques. La plupart de ces colorants sont des triphénylméthanés, anthraquinoniques ou azoïques. [24]

Colorants directs**Exemple : Rouge congo**

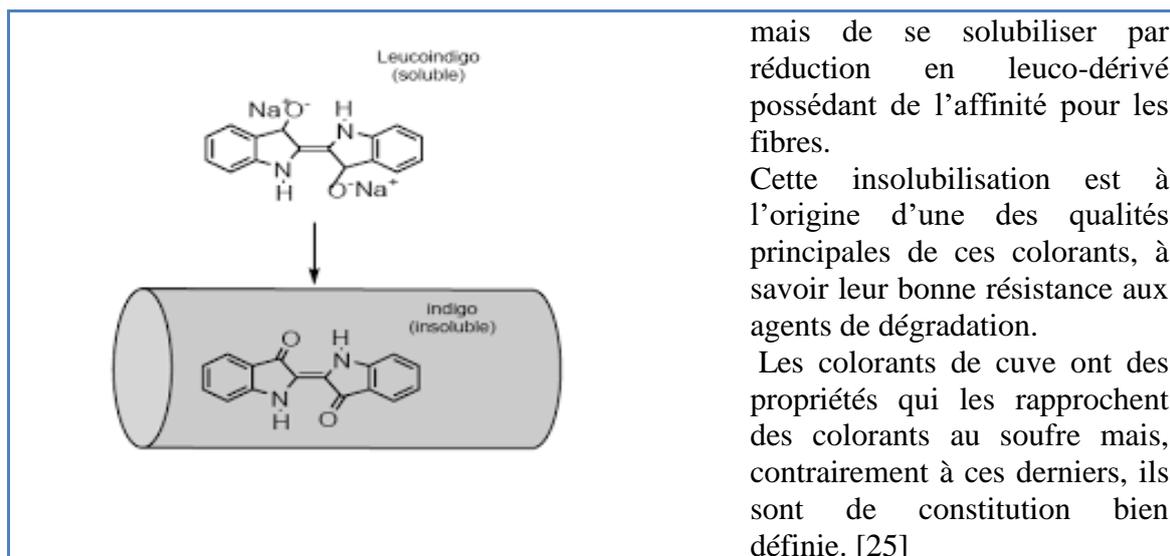
Les colorants directs sont des colorants solubles dans l'eau (présence de groupes sulfonates), et essentiellement des colorants azoïques ou aussi des phtalocyanines. [11]

Colorants au soufre**Exemple : MTT**

Ces colorants sont obtenus par fusion de dérivés aminés ou de phénols en présence de soufre ou de sulfures. Ils sont insolubles dans l'eau. Leur utilisation en teinture n'est rendue possible qu'en les réduisant en leuco-dérivés présentant de l'affinité pour les fibres. Après teinture, le colorant est ré-oxdé en sa forme insoluble qui reste emprisonnée dans la fibre. Les colorants au soufre conduisent à des teintures solides mais de nuance en général terne. [23,26]

Colorants de cuve et leurs leuco-dérivés :

L'expression cuve a été conservée pour désigner toute une série de colorants ayant les caractéristiques communes d'être insolubles dans l'eau,



I-3-Utilisation des colorants:

Les domaines d'utilisation ou d'application des colorants sont nombreux et variés, dont voici quelques-unes essentielles :

-Utilisation industrielles : Industrie des colorants constitue un marché économique considérable car de nombreux produits industriels peuvent être colorés, principalement :

- Dans l'industrie du bâtiment : Colorants pour toutes les techniques de la peinture (pigments), céramique, matériaux de construction.
- Dans l'industrie textile (à usage vestimentaire, du transport, de décoration et textiles à usage médical ...).
- Dans l'industrie agro-alimentaire (colorants alimentaires).
- Dans l'imprimerie (encre, papier);
- Dans l'industrie des matières plastiques (pigments).
- Dans l'industrie cosmétique (dont les colorations capillaires).
- Dans l'industrie pharmaceutique (colorante et conservatrice).
- Dans diverses industries, utilisées par huiles et carburants.

-Utilisation alimentaires :

Dans la vie quotidienne l'homme donne une grande importance aux colorants alimentaires puisqu'ils permettent de renforcer la couleur d'un produit. L'industrie alimentaire mondiale utilise une grande quantité de colorants naturels ou artificiels, surtout dans les conserves, les

confiseries, les boissons, mais aussi dans les sucres les fruits et légumes et les matières grasses (huiles, beurre, fromages), Mais en raison de leur utilisation intensive les réglementations internationales: Food and Agriculture organisation (FOA), l'Organisation mondiale de la santé (OMS) et the World Health Organization (WHO) est réglementée l'usage des colorants par un législation stricte.[26]

I-4-Toxicité et impact environnemental :

Les colorants sont des composés difficilement biodégradables par les micro-organismes, ils sont toxiques ou nocifs pour l'homme et les animaux.

✚ Toxicité sur la santé humaine :

Plusieurs travaux de recherche sur les effets toxiques des colorants sur la santé humaine ont été développés.

- En effet, des chercheurs (Desoille, 1987), ont montré que les colorants aminés sont souvent aptes à provoquer des irritations de la peau et des dermites. Des effets similaires avec production d'eczéma et d'ulcération ont été observés chez les ouvriers d'usine de fabrication des colorants de la série du triphénylméthane (Abouzaid, 2001). Des réactions allergiques, asthme quelquefois et surtout des dermites eczémateuses ont été observés avec divers colorants aminés azoïques, anthraquinoniques, ainsi qu'avec certains colorants du groupe des naphthalènes (chelite de rouge).
- Les colorants de synthèse à base d'amines entraînent des risques cancérigènes, des tumeurs urinaires et plus spécialement les tumeurs bénignes et malignes de la vessie (Desoille, 1987). [25]
- En 1913, pour la première fois, on se rendit compte qu'il y avait une relation entre la production d'aniline et l'apparition de cancers de la vessie : ces maladies ont particulièrement touché les ouvriers allemands (Bliefert, 2004).
- D'autres recherches ont signalé que la tartrazine développe un certain nombre de réactions adverses chez certains individus comme le prurit, l'œdème, l'urticaire, l'asthme et la rhinite (Han et al, 2008).
- Les colorants azoïques sont aussi responsables d'apparition de l'hépatomes chez l'homme. Les colorants métallifères sont parmi les substances qui représentent de grands risques pour la santé de l'homme. Ils peuvent également causer des dégâts

Partie I : Synthèse Bibliographique

sur les réseaux d'assainissement et des perturbations des traitements biologiques dans les stations d'épuration à cause de leur toxicité élevée (Norseth, 1981). [24].

+ Toxicité des milieux aquatiques par des rejets textiles :

Les rejets d'effluents des industries textiles, chargés en colorants, dans les rivières, peuvent nuire grandement aux espèces animales, végétales ainsi qu'aux divers microorganismes vivant dans ces eaux. Cette toxicité, pourrait être liée à la diminution de l'oxygène dissout dans ces milieux. Par ailleurs, Leur très faible biodégradabilité, due à leur poids moléculaire élevé et à leurs structures complexes, confère à ces composés un caractère toxique pouvant être élevé ou faible (Rais et al, 2010). De ce fait, ils peuvent persister longtemps dans ce milieu, engendrant ainsi des perturbations importantes dans les différents mécanismes naturels existant dans la flore (pouvoir d'auto épuration des cours d'eau, inhibition de la croissance des végétaux aquatiques...) et dans la faune (destruction d'une catégorie de poissons, de microorganismes...). [26]

+ Impacts environnementaux :

Les principales questions environnementales soulevées par les activités de l'industrie textile concernent essentiellement les rejets dans l'eau, les émissions dans l'air ainsi que la consommation d'énergie. Parmi celles-ci, l'eau représente la préoccupation première (Chowdhury et al, 2009). A l'exception d'une faible quantité d'eau évaporée pendant le séchage, la majeure partie de l'eau utilisée est rejetée sous forme d'effluents aqueux. Par conséquent, la quantité d'eau évacuée et la charge chimique qu'elle véhicule constituent un problème majeur. La charge de pollution produite par les activités de l'industrie textile est majoritairement imputable aux substances contenues dans la matière première avant qu'elle n'entre dans la phase du processus d'ennoblissement. On retrouve généralement les produits d'encollage, de préparation les impuretés des fibres naturelles et matières associées (Bouafia, 2010). [26]

I-5-Méthodes de dégradation des colorants dans les eaux usées :

Les eaux usagées contaminées par des colorants doivent être traitées car leur présence dans la nature peut causer des dégâts incontestables, et pour ce faire il existe de nombreuses méthodes de dépollution on cite les techniques biologiques et physico-chimiques.

Tableau 4 : Résumé l'estimation des degrés de fixation des différents colorants aux fibres de textile. [29].

Classe de Colorant	Fibres Utilisées	Fixation (%)	Pertes dans l'effluent (%)
Acide	Polyamide	80-95	5-20
Azoïque	Cellulose	95-100	0-5
Basique	Acrylique	97-98	2-3
De cuve	Cellulose	80-95	5-10
Direct	Cellulose	70-95	5-30
Dispersé	Synthétique	80-92	8-20
Réactif	Cellulose	50-80	20-50

⇔ Le traitement des rejets, compte tenu de leur hétérogénéité de composition, Conduira toujours à la conception d'une chaîne de traitement assurant l'élimination des différents polluants par des étapes qui sont brièvement discutés dans les sections qui suivent : (Figure 10).

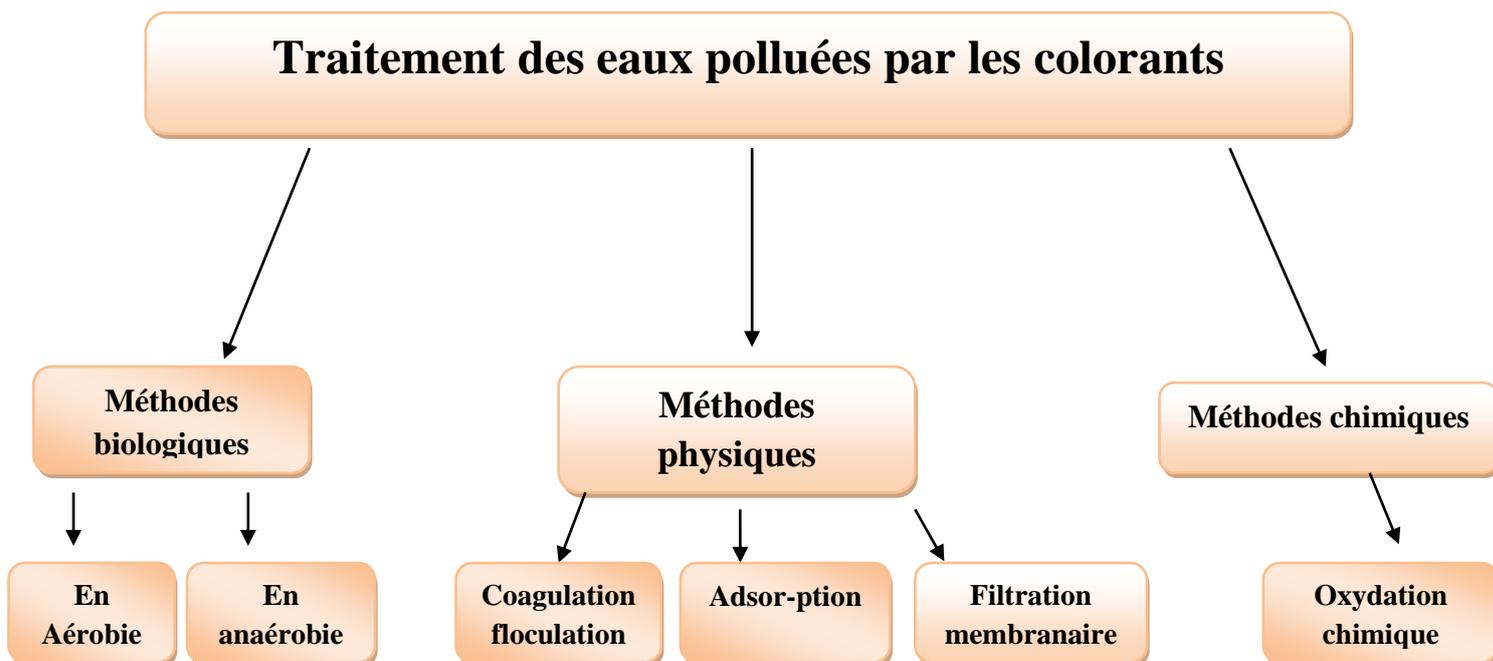


Figure 10 : Schéma de différentes méthodes de traitements des colorants.

I-5-1-Méthodes biologiques :

Ces méthodes sont très respectueuses de l'environnement, elles reproduisent artificiellement ou non les phénomènes naturels d'autoépuration de la nature. Facile à mettre en œuvre elles font appel généralement aux procédés à culture libre comme les boues activées et le lagunage, et d'autre part on distingue deux procédés à culture fixée : les lits bactériens et les bio filtres. Ces méthodes consistent à décomposer des polluants organiques dans l'eau par des microorganismes. On trouve deux types de traitement : [27]

- **Traitement aérobie:**

En présence d'air ou d'oxygène dissout dans les eaux usées, les bactéries dégradent les polluants organiques. La technique est efficace pour le déplacement DBO-5, DCO et les produits organiques suspendus, produits organiques volatils, nitrates, phosphates, etc.

- **Traitement anaérobie:**

À l'inverse de la biodégradation aérobie, la digestion anaérobie des composés organiques s'effectue en l'absence d'oxygène et forme du dioxyde de carbone, du méthane, de l'eau, de l'azote, du soufre. L'inconvénient c'est lorsque le volume à traiter est grand le recyclage devient essentiel. Et par ailleurs, la majeure partie des effluents sont récalcitrants comme les

colorants, les antibiotiques, les pesticides, les insecticides, ceci rend le procédé irréalisable. Il faut donc le coupler avec une autre technique qui rend la pollution biodégradable. [27]

I-5-2-Méthodes physiques :

Dans les procédés physiques il y a l'adsorption (sur charbon actif, argiles, zéolithes, la floculation, l'extraction, la décantation etc... . Ces techniques ne dégradent pas les effluents, elles les transferts d'une phase à une autre pour qu'ils soient mieux stockés et gérés, l'ennui c'est que ces méthodes peuvent créer une autre forme de pollution [27].

De plus, ces techniques, non destructives, nécessitent des opérations postérieures onéreuses de régénération et de post traitement des déchets solides.

▪ Filtration sur membrane :

Dans ce procédé, les polluants sont retenus par une membrane semi perméable dont le diamètre des pores est inférieur à celui des molécules à éliminer. C'est une technique qui est largement utilisée dans le dessalement de l'eau de mer. Selon la qualité de l'eau désirée, on distingue la microfiltration, l'ultrafiltration ou la nano filtration [24].

▪ Adsorption :

L'adsorption est un phénomène physique ou chimique qui a lieu à l'interface solide/soluté où des molécules à traiter sont piégées à la surface de l'adsorbant. Ce type de traitement est favorisé lorsque l'effluent à traiter est de type macromoléculaire et l'adsorbant est sous forme de fines particules. Il existe cependant deux types d'adsorption : La chimie-sorption, La physisorption [24].

I-5-3-Méthodes chimiques :

Ces traitements peuvent être classés selon deux catégories :

- a)- Les méthodes de récupération qui consistent à précipiter, complexer ou coaguler.
- b) -Les méthodes d'oxydation classique.

I-5-3-a-Méthodes de récupération :

▪ Clarification :

La clarification par coagulation-floculation-décantation est un procédé très utilisé. Il permet l'élimination des matières en suspension. Les matières colloïdales sont coagulées par un apport en sels minéraux. Il y a formation de floccs qui entraînent les particules coagulées. Le mode d'action des coagulants a fait l'objet d'un grand nombre de recherches destinées à améliorer le rendement d'élimination des composés organiques. [27].

▪ Précipitation :

Par ajout d'un agent chimique permettant de rendre insoluble l'espèce chimique à traiter que l'on peut ensuite récupérer par filtration. Par exemple, le phosphore difficilement dégradable par voie biologique, est précipité sous forme de phosphate (PO_4^{3-}) à l'aide de sels de fer(III) ou d'aluminium. Il peut aussi être adsorbé par les hydroxydes d'aluminium. [27]

I-5-3-b-Méthodes d'oxydations classiques :

La chloration et l'ozonation constituent les deux voies majeures d'oxydation classique. Elles sont surtout appliquées à la désinfection, étape commune à tous les traitements de l'eau. Le chlore et l'ozone agissent sur les métaux, les matières organiques et inactivent les bactéries. [27]

➤ Les procédés d'oxydation avancée: nous allons les détailler dans le chapitre suivant.

Conclusion :

Les données bibliographiques montrent que les colorants sont des polluants utilisés dans de nombreux secteurs industriels (le domaine automobile, chimique, papeterie, le secteur textile ...etc.). Les rejets chargés de colorant posent des problèmes majeurs, dangers potentiels et les dangers à long terme; et on présente les méthodes de traitement des eaux usées contaminées par les colorants (coagulation floculation ; adsorption ; oxydation chimique et filtration membranaire...).



Chapitre II

Partie I : Synthèse Bibliographique

Chapitre II : Photo catalyse hétérogène et les procédés d'oxydation avancée.

Introduction :

Dans cette partie, nous allons regrouper le principe et les facteurs influençant la photo-catalyse hétérogène, et les procédés d'oxydation avancés.

La photo-catalyse est aussi utilisée pour le traitement des eaux et a trouvé plusieurs applications dans le domaine de l'environnement.

II-1- Procédés d'oxydation avancée (POA) :

Les procédés d'oxydation avancée sont des procédés de traitement des eaux ayant connu une évolution au cours de ces vingt dernières années. Elles visent la minéralisation des contaminants organiques en anhydride carbonique CO_2 , eau H_2O et éléments inorganiques.

Les POA sont fondés sur le même principe de base qui est: générer les espèces radicalaires très oxydantes pour dégrader les polluants organiques, elles sont caractérisées par la production des radicaux HO^\bullet [27] On peut distinguer quatre types de procédés d'oxydations avancées :

- POA basés sur la photolyse (UV, UV/ H_2O_2).
- POA basés sur l'ozonation (O_3 , O_3/UV , $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$).
- POA basés sur la réaction de Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, $\bullet\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, électro Fenton),
- POA basés sur l'utilisation de semi-conducteurs (TiO_2/UV).

Ces procédés offrent de nombreux avantages:

- Simple à réaliser.
- Élimination rapide des polluants.
- Production in-situ des radicaux réactifs.
- Ne produisent pas de déchets secondaires.

Partie I : Synthèse Bibliographique

□ Efficaces pour le traitement des composés récalcitrants, toxiques et non biodégradables. [27].

Les principaux POA fréquemment cités dans la littérature sont mentionnés dans le tableau suivant (Tableau 1).

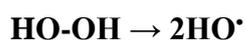
Tableau 1 : Principaux procédés d'oxydation. [29]

Procédés non photochimiques	Procédés photochimiques
Peroxonation (O_3 / H_2O_2)	Photolyse (UV/H_2O_2 ; $UV/H_2O_2/O_3$; UV/O_3)
Procédé Fenton (Fe^{2+}/ H_2O_2)	Photo-Fenton ($Fe^{2+}/H_2O_2/UV$)
Sonochimie	Photolyse de l'eau ($UV-V/H_2O$)
Radiolyse γ	Photocatalyse Hétérogène (UV/TiO_2 ; UV/ZnO)
Electro-Fenton (électrode de graphite)	Sono-photocatalyse
Oxydation électrochimique (Pt, Ti/IrO ₂ , Ti/RuO ₂ , Ti/SnO ₂ , PbO ₂ , Gr, etc.).	

L'efficacité de ces techniques est due au fait que les POA possèdent une plus grande efficacité thermodynamique et une grande vitesse d'oxydation grâce à la participation d'espèces radicalaires, principalement le radical HO[•]

.II-2- Réactivité du radical hydroxyle :

Les POA sont basés sur la génération et l'utilisation d'un oxydant très fort qui est le radical hydroxyle. Ce dernier peut être produit par différents procédés: chimique, photochimique, biologique, électrochimique, sono- chimique, radio-lytique et techniques de décharge, par le clivage de la liaison selon l'équation :



Une fois produit en milieu homogène (photolyse de H_2O_2), ou en milieu hétérogène (activation d'un semi conducteur), le radical hydroxyle (HO[•]) est une espèce très réactive et dont le pouvoir oxydant est élevé $E^{\circ} [HO^{\bullet}/H_2O_2] = 2,8$ V. C'est pourquoi l'oxydation par HO[•] a été l'objet de l'attention de la plupart des développeurs des technologies d'oxydation

Partie I : Synthèse Bibliographique

avancée [29-27]. Le potentiel de certaines espèces (Tableau 2).

Tableau 2 : Le potentiel standard de certaines espèces dans l'eau.

Oxydant	Potentiel standard E ⁰ (V) ENH
Fluorure (F ₂ /HF)	3.03
OH.	2.8
Oxygène atomique (O ₂)	2.42
Ozone O ₂	2.07
H ₂ O ₂	1.78
HO ₂ ⁻	1.70
MnO ₄ /MnO ₂	1.68
Cl ₂	1.57
Acide hypochloreux	1.49
Chlore (Cl)	1.39
Brome(Br ₂)	1.09
Iode(I ₂)	0.54

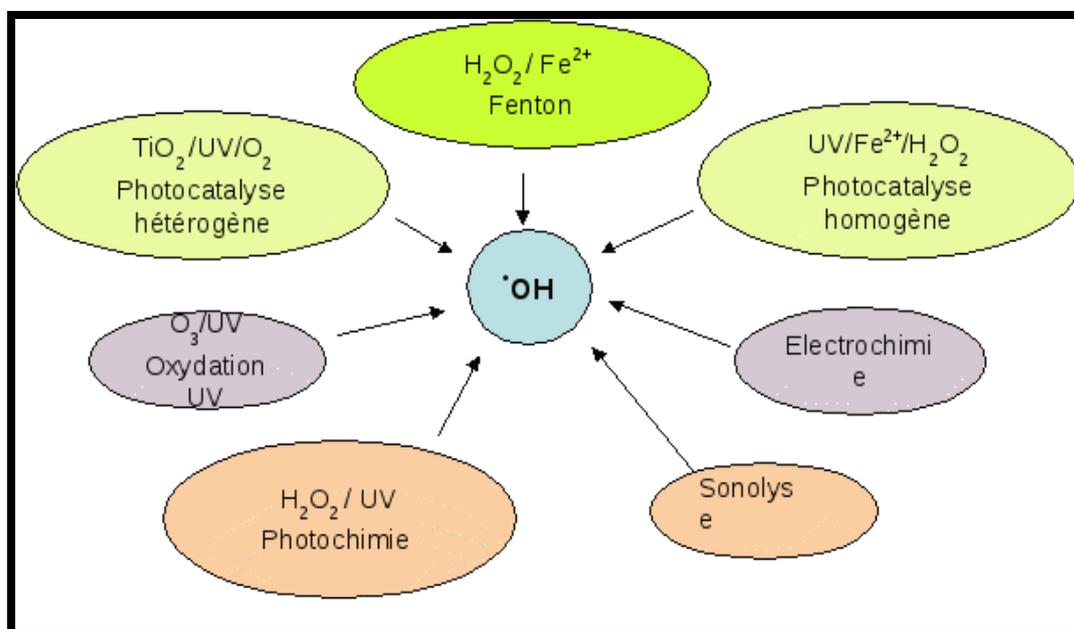


Figure 1 : Procédés d'oxydation producteurs des radicaux hydroxyles.

Partie I : Synthèse Bibliographique

II-3-Définition de la photo dégradation :

La **photo-dégradation** est la dégradation d'une molécule photodégradable -causée par l'absorption de photons, en particulier ceux émis par le Soleil et correspondant aux rayonnements ultraviolet, visible et infrarouge [29].(Figure 2).

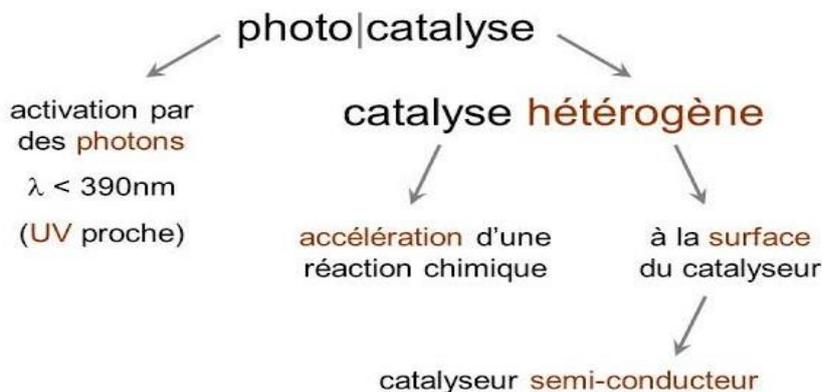


Figure 2 : Base de photo catalyse.

On distingue deux types de dégradation photo-catalytique des composés organiques dans l'environnement (directe et indirecte).

II-3-1- La photo-dégradation directe :

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

II-3-2- La photo-dégradation indirecte :

La photo-dégradation indirecte est la dégradation influencée par la présence de certains composés qui existent généralement dans la nature appelés photo-sensibilisateurs ou espèces réactives .Ils absorbent eux –même la lumière et transmettent ensuite l'excédent de leur énergie à la molécule polluante .Deux types de photo dégradation indirecte peuvent être envisagé : [29]

Partie I : Synthèse Bibliographique

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

II-4- La photo-catalyse hétérogène :

II-4-1 : le principe :

De nos jours, le terme « photo-catalyse » se réfère plus spécifiquement à la « photo-catalyse hétérogène » dans laquelle le photo-catalyseur

Est un semi-conducteur (le plus souvent utilisé est le dioxyde de titane TiO_2 ou bien l'oxyde de zinc ZnO), et non une molécule ou un complexe métallique de transition .la photo-catalyse hétérogène permet la dégradation et dans le cas idéal la minéralisation en formant de l'eau (H_2O et du dioxyde de carbone CO_2).

La photo-catalyse repose sur l'absorption, par un photo-catalyseur généralement semi-conducteur (SC), d'une radiation lumineuse d'énergie supérieure ou égale à l'énergie (E_g) de sa bande interdite (différence d'énergie entre la bande de valence (BV) ou dernière bande totalement ou partiellement occupée par des électrons dans la théorie des bandes et la bande de conduction (BC) ou première bande non occupée par des électrons). Cette absorption d'énergie entraîne le passage d'électrons de la bande de valence dans la bande de conduction créant des lacunes électroniques, communément appelées « trous » (h^+) dans la bande de valence. Les paires électrons-trous (e^-/h^+) ainsi générées donnent au solide ses propriétés oxydo-réductrices. Ces paires (e^-/h^+) peuvent se recombiner, soit directement, soit indirectement (via les défauts de surface) par des processus radiatifs ou non, sans donner lieu à une réaction chimique (recombinaison de charges).

En revanche, si les charges photo-générées migrent en surface et rencontrent un accepteur (A) et un donneur d'électron (D) adsorbés à la surface, un transfert de charge se produit. [30]

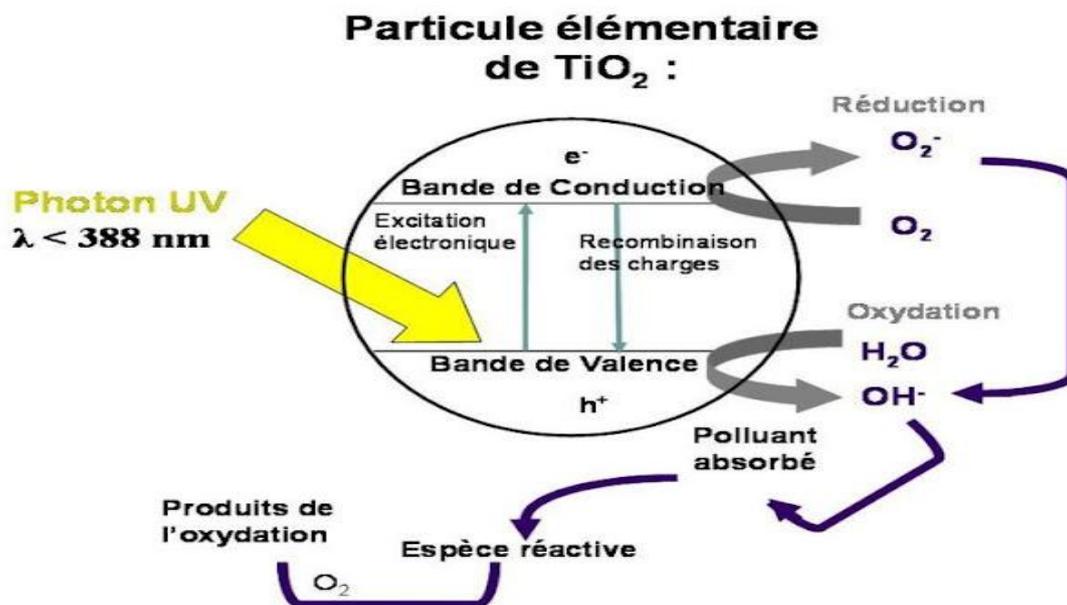


Figure 3: Principe de la photo catalyse.

Le principe de la photo-catalyse repose sur 04 étapes consécutives, prenons l'exemple de la photo-catalyse hétérogène UV/TiO₂ :

★ **Etape 1 :**

Production de paires électron/trou, elle consiste à produire les paires d'e-/trou car le TiO₂ est un semi-conducteur ayant une structure électronique à bande interdite. Le processus photo-catalytique repose sur l'excitation du TiO₂ par des photons de toutes longueurs d'onde de la région des UV ($\lambda < 380$ nm). Ainsi, s'il est soumis à un rayonnement de photons d'énergie au moins égale à celle de la bande interdite, un électron du semi-conducteur peut passer de la bande de valence (BV) à une orbitale vacante de la bande de conduction (BC). Il y a alors création d'un site d'oxydation (trou) au niveau de la bande de valence, et d'un site de réduction (un électron) dans la bande de conduction :



★ **Etape 2 :**

Séparation des électrons et trous : la durée de vie des paires (e-/h⁺) est de quelques nanosecondes et leur recombinaison s'accompagne d'un dégagement de chaleur en l'absence d'accepteur et de donneur d'électrons appropriés, une réaction de recombinaison trou/électron

Partie I : Synthèse Bibliographique

très rapide a lieu. Pour que l'oxydation photo-catalytique soit efficace, il faut bien sûr éviter cette recombinaison.

Ceci est rendu possible par le transfert et le piégeage des charges libres vers des niveaux d'énergie intermédiaires grâce à des irrégularités de structure ou via des molécules adsorbées. Ainsi, le piégeage des électrons peut intervenir au niveau de sites défectueux du catalyseur (Ti^{3+} au lieu de Ti^{4+}) ou des molécules d'oxygène adsorbées.

Dans ce dernier cas, les molécules d'oxygène forment des espèces O_2^- très réactives. Le schéma de la (fig.4) résume les différentes réactions au niveau du catalyseur (TiO_2) tout en expliquant la dégradation des polluants. [31]

★ Etape 3 : Réactions d'oxydation et de réduction

Les charges créées migrent à la surface du catalyseur et réagissent avec des substances adsorbées susceptibles d'accepter ou de donner des électrons. Ce sont ces réactions d'oxydation ou de réduction qui sont intéressantes pour la dépollution.

D'un côté, les électrons réagissent avec des accepteurs d'électrons tels que l'oxygène adsorbé pour former des radicaux super-oxydes :



En présence de protons adsorbés, le radical super-oxyde peut mener à la formation d'un radical hydro-peroxyde puis de peroxyde d'hydrogène décomposé à la surface du catalyseur en radical hydroxyle sous l'action des radiations :



D'autre part, les trous h^+ réagissent avec certaines espèces susceptibles de donner des électrons. Ainsi, ils forment des radicaux hydroxyles et R^{\cdot} en oxydant ces donneurs d'électrons tels que l'eau, les anions OH^- et les produits organiques R adsorbés à la surface du semi-conducteur :

Partie I : Synthèse Bibliographique



★ Etape 4 :

Dégradation des molécules organiques Les radicaux générés (OH^{\bullet} , O_2^{\bullet} , R^{\bullet}) sont très oxydants et peuvent décomposer des composés (polluants réfractaires, pesticides, herbicides, colorants, etc.) adsorbés sur la surface du semi-conducteur, jusqu'à les minéraliser dans cas parfait.

Les produits finaux de ce mécanisme sont principalement de l'eau et du dioxyde de carbone. Comme signalé plus haut, la réaction de recombinaison trou/électron est un facteur qui limite l'efficacité de cette méthode. C'est pourquoi de nombreuses recherches sont effectuées pour augmenter l'efficacité photo-catalytique. Dans cette optique, on peut envisager le dopage du semi-conducteur par d'autres métaux (pour élargir la gamme d'adsorption vers le visible) ou encore l'addition au milieu réactionnel d'accepteurs d'électrons (ozone, peroxyde d'hydrogène, Fe^{3+} , ...) limitant la recombinaison des charges et renforçant considérablement la formation de radicaux OH^{\bullet} . [30-31]



✧ Illustration dans la figure 4 :

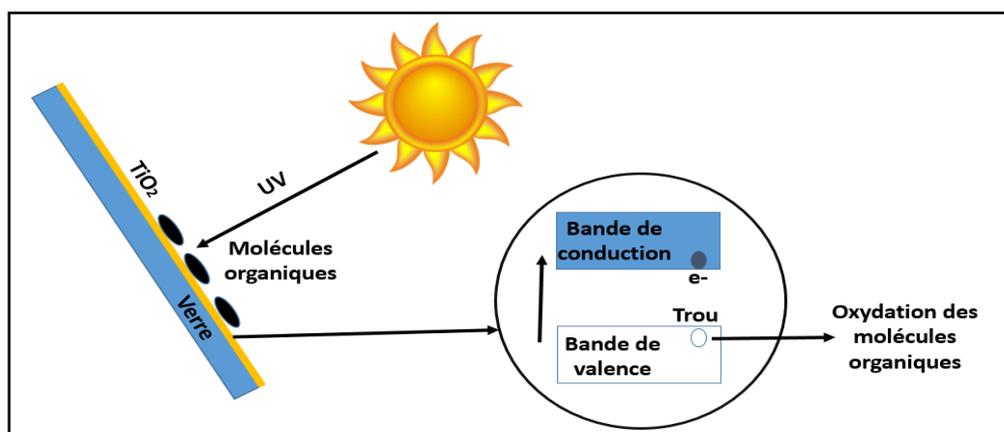


Figure 4 : dégradation des polluants sur la surface de catalyseur TiO_2 .

Partie I : Synthèse Bibliographique

-Toutes les techniques d'oxydation avancée sont fondées sur le même principe de base : générer des espèces radicalaires très oxydantes, comme les radicaux hydroxyles OH^\bullet , pour dégrader les polluants organiques.

II-5-Facteurs influençant la photo dégradation hétérogène :

Les principaux facteurs influençant la photo catalyse hétérogène sont : [2]

- La concentration en catalyseur.
- La concentration initiale du polluant.
- Le pH
- Le flux lumineux
- La structure cristalline
- La taille des particules
- La composition aqueuse
- L'oxygène dissous
- La température
- Le débit

II-5-1-Influence de la concentration initiale de colorant :

Lorsque la concentration initiale du colorant est élevée le nombre de molécules adsorbées sur la surface du catalyseur augmente.

Pour de faibles concentrations initiales en colorant, l'expression de la vitesse de photo dégradation suit la loi cinétique de Langmuir-Hinshelwood (L-H). Les études cinétiques, ne peuvent pas permettre de déterminer si le processus se produit à la surface du catalyseur ou bien en solution. L'isotherme de (L-H) a été utilisée en premier dans la modélisation, il est généralement admis que la constante de vitesse et son ordre sont « relatifs ». [33]

Partie I : Synthèse Bibliographique

II-5-2-Influence du pH :

La littérature s'accorde à dire que la valeur du pH est l'un des facteurs le plus influent dans le processus de photo catalyse, En solution, le pH agit significativement sur la distribution des charges à la surface de photo catalyseur, Le pH pour lequel la charge de surface de l'oxyde est nulle s'appelle Point de Charge Zéro (pH PZC). [34]

Le point de charge zéro du TiO₂ est égal à 6.8.

La surface de TiO₂ est positivement chargée dans des conditions acides (pH < 6.8), pendant qu'elle est négativement chargée en milieu alcalin (pH > 6.8).



II-5-3-Influence de la température :

Le système photo catalytique ne requiert pas de chaleur car il s'agit d'un processus d'activation photonique. L'énergie d'activation est très faible (quelques kJ/mol) pour une gamme de température de 20 à 80°C. Dans cet intervalle, la température n'a qu'un effet minime sur le phénomène électronique de la photo catalyse. [33-34]

II-5-4-Influence de la turbidité :

Causée par la présence de particules et matières en suspension, est une mesure de l'aptitude de l'eau à disperser et absorber la lumière. Cela dépend de nombreux facteurs comme la taille, la quantité, la forme, l'indice de réfraction des particules et la longueur d'onde de la lumière irradiante. La présence de ces matières en suspension peut interférer avec l'intensité du rayonnement UV .L'insatisfaction des méthodes classiques d'épurations des eaux usagées ont poussées les chercheurs à trouver des alternatives menant ainsi à des solutions plus adéquates .La photo catalyse hétérogène est une méthode qui émerge depuis quelques années et elle est prisée pour ses nombreuses caractéristiques telles que le rendement élevé, la régénération facile du catalyseur et la non consommation d'énergie. [12]

II-5-5-Influence des ions en solution :

La cinétique de disparition de polluant peut être modifiée par des ions communément présents dans les eaux, tels que les ions hydrogénocarbonates, chlorures et sulfates.

Partie I : Synthèse Bibliographique

Lucas Vaz et al (1998) ont montré que l'addition de ces ions à une concentration de (10^{-3} mol.L $^{-1}$) au milieu réactionnel entraîne une diminution notable de la cinétique de disparition de l'uracile. Cependant, les ions nitrates ont très peu d'incidence sur la photo dégradation. Quand aux ions métalliques, leur présence est courante dans les eaux naturelles et dans les rejets industriels. Ces ions affectent sensiblement la vitesse et l'efficacité des réactions photo catalytiques.

Ainsi, la variation de la vitesse de photo dégradation a été observée pour les hydrocarbures aromatiques, les acides benzoïques, les composés phénoliques, et d'autres composés organiques en présence d'ions métalliques, essentiellement Cu^{2+} , Fe^{3+} et Ag^+ [Litter et al. 1999. Sykora et al. 1997] ont montré que l'influence des ions est fortement dépendante du type et de la concentration de l'ion considéré. [18-26]

La variation de la vitesse de photo dégradation par ajout d'ions métalliques peut être attribuée, dans un premier temps, à la faculté que possède cet ion à capturer les électrons formés à la surface du catalyseur, réduisant ainsi la recombinaison trou électron. La vitesse d'annihilation trou- électron étant réduite, la quantité de radicaux hydroxyles à la surface du TiO_2 en est augmentée.

II-5-6-Influence de l'intensité d'irradiation :

La vitesse de la réaction V est proportionnelle au flux de radiation. Ceci confirme la nature photo-induite de l'activation du processus catalytique, avec la participation des charges électriques photo-induites (électrons et trous) au mécanisme de réaction. L'utilisation optimale de la puissance lumineuse correspond au domaine où V est proportionnel à I [Modestov et al. 1998]. [26]

II-5-7-Effet de la masse du photo-catalyseur :

En général, la vitesse initiale, comme en catalyse hétérogène, est proportionnelle à la masse de catalyseur. Cependant en photo catalyse, cette linéarité n'est valable jusqu'à une certaine valeur de masse au-delà de laquelle il n'y a plus d'effet sur la vitesse : c'est la masse optimale. Celle-ci est fonction de la géométrie du réacteur et des conditions expérimentales. En effet, jusqu'à une certaine quantité de photo-catalyseur, toute la surface photo-catalytique est exposée au rayonnement UV.

Partie I : Synthèse Bibliographique

Au-delà de cette quantité, certaines particules font écran à leurs voisines, empêchant de fait l'activation de ces dernières. [33]

II-5-8-Influence de la cristallinité du catalyseur :

La vitesse de dégradation de certains polluants peut varier en fonction du catalyseur utilisé. En effet, elle dépend fortement du mode de préparation de catalyseur (support, cristallinité, etc....) et des conditions expérimentales (poudre, disposition du support, etc.).

En général, le catalyseur peut se présenter sous diverses formes cristallographiques dont les principales sont l'anatase et le rutile. On considère que l'anatase est la forme photo active, alors que le rutile a une faible activité photo catalytique. Sur le marché, la plupart des semi-conducteurs présentent une forme cristalline purement anatase. Cependant, pour différentes raisons qui ne sont pas encore explicables, un mélange d'anatase et de rutile possède la meilleure photo activité (exemple : TiO₂ Degussa-P25, qui est constitué de 80% d'anatase et de 20% de rutile). [33]

II-6- Utilisation des Procédés d'oxydation Avancée :

Les POA sont utilisés [14] :

- Pour oxyder des composés minéraux toxiques (oxydation des cyanures provenant des effluents de traitements de surface par exemple).
- Pour oxyder des composés toxiques ou inhibiteurs vis-à-vis des micro-organismes.
- En prétraitement avant un traitement biologique pour augmenter la biodégradabilité (amélioration du rapport DBO₅/DCO).
- Ou pour minéraliser des polluants organiques dans le cas d'effluents à forte teneur en DCO (plusieurs centaines de g/L).

II-7-Avantages et inconvénients de la photo-catalyse :

II7-1-Avantages :

La photo catalyse présente plusieurs avantages parmi lesquelles on peut citer :

- C'est une technologie destructive et non sélective.

Partie I : Synthèse Bibliographique

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

II-7-2-Inconvénients:

- Limitation de transfert de masse.
- Récupération nécessaire du photo-catalyseur après réaction.
- Colmatage des filtres.
- Efficacités et durée de vie de la lampe limitée.

Le procédé photo-catalyse hétérogène se révèle très efficace pour la dégradation de la matière organique. L'efficacité de cette technique dépend de différents paramètres tels que les concentrations en polluant, la concentration en catalyseur, l'intensité du flux lumineux.

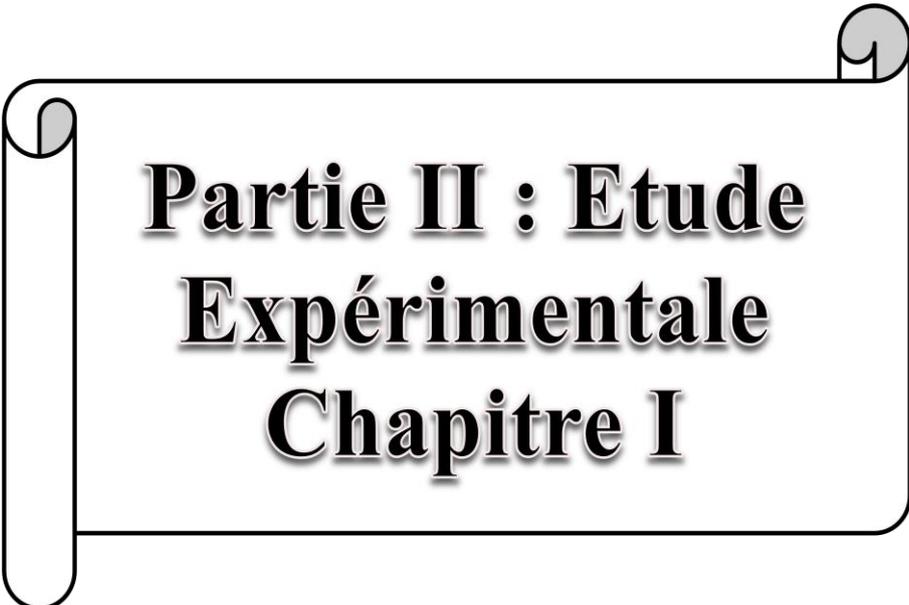
Conclusion :

Dans ce chapitre, nous avons fait une synthèse bibliographique sur les colorants, les méthodes du traitement des eaux et les travaux publiés sur la dégradation des polluants organiques et plus précisément, les colorants de textile. Ces données bibliographiques mettent en évidence la nécessité de la dépollution des eaux usées.

Une technique de traitement adaptée aux colorants doit, avant tout, dégrader les molécules jusqu'à la minéralisation complète afin d'éviter la formation de sous-produits plus dangereux que les composés initiaux et plus particulièrement, empêcher la formation de produits cancérigènes. Les procédés d'oxydation avancée répondent à ces critères grâce à l'utilisation d'oxydants puissants (radicaux hydroxyles) capables de décolorer la solution, par destruction des groupes chromophores et réduire le taux de matière organique non biodégradable. Ce

Partie I : Synthèse Bibliographique

chapitre a cherché à démontrer que les radicaux hydroxyles (OH^\bullet) sont capables de dégrader La quasi-totalité des polluants organiques persistants à cause de leur pouvoir oxydant très élevé et de leur non sélectivité vis-à-vis des micropolluants organiques. Leur action sur les composés organiques se fait, soit par un arrachement d'un atome d'hydrogène (déshydrogénation), soit par addition sur une double liaison éthylénique ou un cycle aromatique (hydroxylation), soit par un transfert électronique.



**Partie II : Etude
Expérimentale
Chapitre I**

Chapitre I : Matériels et méthodes

Dans ce chapitre, nous exposons les produits chimiques et le matériel, ainsi que les procédés expérimentaux et méthodes analytiques utilisées pour la réalisation de ce mémoire.

I-1-Matériels et les produits chimiques utilisés :

I-1-1-Matériels utilisés :

- **pH mètre :**

Les mesures du pH ont été effectuées avec un HANNA pH211 micro processor à affichage numérique avec électrode au calomel. L'étalonnage de l'appareil est réalisé avec des solutions tampons standards (Figure 1).



Figure 1 : pH mètre.

- **Balance analytique :** les pesés ont été réalisées sur une balance analytique de marque KERN de capacité 220g et de précision de (± 0.1), (Figure 2).



Figure 2 : Balance analytique.

- **Plaque chauffante à agitateur magnétique** : de marque Hotplate stirrer SB162-3 (Figure 3).



Figure 3 : Plaque chauffante.

- **Etuve** : de marque BINDER.
- **Centrifugeuse** : La centrifugation est effectuée à l'aide d'une centrifugeuse de type Hettich Zentrifugen EBA 20, pour assurer la séparation de la solution de bleu de méthylène du catalyseur en poudre avant de faire les analyses UV-Visible (Figure 4).



Figure4 : Centrifugeuse.

- **Four** :

Le traitement thermique de la poudre de TiO_2 est effectué dans un four de marque Vecstar Ltd, muni d'un système de contrôle de température. L'échantillon a été introduit dans le four, mis dans un creuset en porcelaine et chauffé directement sous air ambiant avec une vitesse de chauffage de $10^\circ \text{C}/\text{min}$ et un palier de 1h à la température finale de 850°C . [29]

- **Le spectrophotomètre (UV-Visible) :** de marque UV mini-1240, (Figure 5).



Figure 5 : Appareil UV-Visible.

I-1-2-Les produits chimiques utilisés :

- Bleu de méthylène fourni par Biochem Chempharma .
- Acide chlorhydrique (HCl), de pureté 36.5 à 38 % et de densité 1.19 et de masse molaire 36.5g/mol.
- Hydroxyde de Sodium (NaOH), de pureté 98 à 100.5 % et de masse molaire 40g/mol.
- Carbonate de Sodium (Na₂CO₃), de pureté 99% et de masse molaire 105.99g/mol.
- Dioxyde de Titane (TiO₂), de pureté de 99 % et de masse molaire 79.87g/mol.
- Dioxyde de fer.

🧪 Catalyseur (TiO₂) :

Le dioxyde de titane TiO₂ est le photo catalyseur le plus souvent utilisé grâce à sa grande efficacité, son coût modéré et son effet non toxique.

Le TiO₂ en poudre a été utilisé en suspension dans cette étude. Il s'agit essentiellement du TiO₂ P25 commercialisé par les firmes DEGUSSA. Il se présente sous forme de poudre blanche. Il existe sous plusieurs formes allotropiques, c'est-à-dire des réseaux cristallins de même formule chimique mais de configuration géométriques différentes dont on trouve : l'anatase (70%) et le rutile (30%) [35]. Les caractéristiques de ce catalyseur sont données dans le tableau suivant (Tableau 1) et la (Figure 6).

Tableau 1 : Caractéristiques de TiO₂.

Nom	Dioxyde de titane « TiO ₂ , P25 »
Formule chimique	TiO ₂
Masse molaire (g/mole)	79,87
Masse volumique (g/cm ³)	3,8
Pureté	99
Etat physique	Poudre blanche
pH en solution aqueuse	3-4
Porosité	Non poreux



Figure 6 : La poudre de dioxyde de titane.

✚ **Le dioxyde de titane, un semi-conducteur photo-activé :**

Les propriétés de « photo-catalyseur » du dioxyde de titane sont liées à son caractère semi-conducteur à large bande interdite. C'est une céramique semi-conductrice peu onéreuse, absorbant les UV, abondante et inerte chimiquement. Elle existe sous différentes formes cristallines dont les propriétés différentes permettent des applications variées.

La figure 7 suivante donne les structures cristallographiques de différentes phases de TiO_2 , et leur Caractéristiques sont données dans le tableau 2. [36]

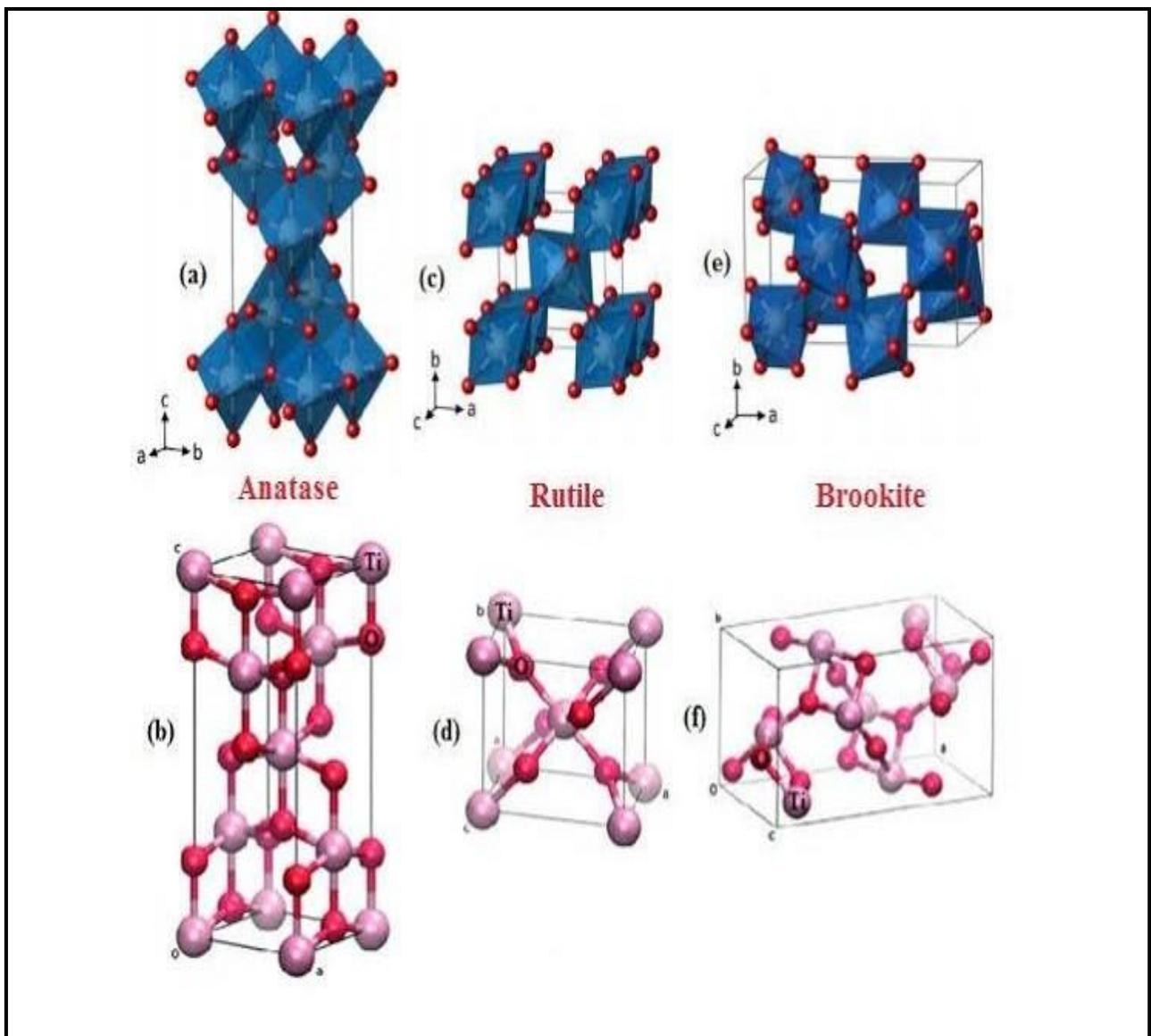


Figure 7 : Les structures cristallographiques de différentes phases de TiO_2 .

Tableau 2 : Caractéristiques des structures cristallographiques de TiO₂ (anatase –Rutile.)[37]

Anatase	Rutile
Métastable thermodynamiquement	Stable thermodynamiquement
Faible énergie de surface	énergie de surface de surface 15% supérieure à celle de l'anatase
Elaboré à basse température	Elaboré à haute température Grande vitesse de nucléation Transformation de l'anatase facile
Nano-structuré	Grains de taille moyenne supérieure à ceux de l'anatase
Grande surface spécifique	Surface spécifique plus faible
Porteurs de charge plus mobiles	Porteurs de charge moins mobiles (davantage de recombinaisons)
Largeur de la bande interdite, Eg = 3,2 eV	Eg = 3,0 eV
Plus actif en photo catalyse	Moins actif en photo catalyse
Photoconductivité élevée	Photoconductivité faible

Polluant :

Le bleu de méthylène est un aromatique hétérocyclique cationique de formule globale C₁₆H₁₈N₃SCl, à l'état solide on le trouve sous forme de poudre verte foncée, inodore. En contact avec l'eau il donne une couleur bleu à la solution. Le BM est le plus important des colorants basiques. Il fait partie du groupe des Quinones-imides, section des Thiazines, qui sont des colorants sulfurés dans lesquels deux noyaux benzéniques sont unis par un anneau fermé constitué d'un atome d'azote, d'un atome de soufre et de 4 atomes de carbone. Les caractéristiques de Bleu de Méthylène sont présentées dans le tableau suivant (Tableau 3). [39]

Tableau 3: Caractéristique de BM.

Formule brute	C ₁₆ H ₁₈ N ₃ SCl
Nom commercial	Bleu de méthylène ou chlorure de Tétraméthylthionine
Nom selon l'IUPAC	Chlorure de 3,7- bis (diméthylamino) Phénazathionium
Masse molaire (g/mole)	319,85

λ max (nm)	663
pH	5,9
Point de fusion (°C)	180

➤ On donne sa structure dans la figure 8 suivante :

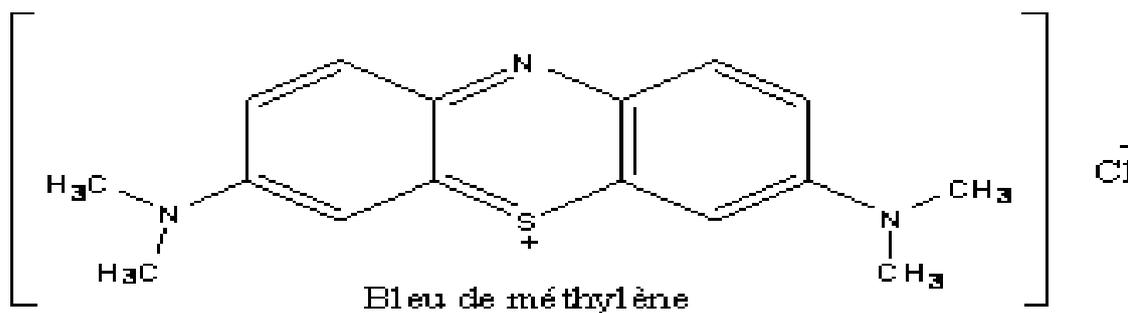


Figure 8 : Structure chimique de Bleu de Méthylène.

➤ Figure illustrative 9 montre la pollution d'une eau par le colorant bleu de méthylène :



Figure 9 : Eau polluée par Bleu du méthylène.

I-2- Caractérisation du catalyseur :

-Les solutions préparées ont été caractérisées par spectroscopie UV-Visible.

- Les échantillons préparés ont été caractérisés par deux techniques:

Spectroscopie infra- rouge à transformée de Fourier (IRTF), Diffraction de rayon X (DRX).

I-2-1-Analyse par spectrophotométrie UV-Visible :

La spectrophotométrie est une technique analytique quantitative, qui consiste à mesurer l'absorbance ou la densité optique d'une substance chimique donnée en solution. La méthode repose sur la loi de Beer-Lambert qui énonce :

- Lorsqu'une substance absorbe de la lumière dans le domaine de l'ultra-violet et du visible, l'énergie absorbée provoque des perturbations dans la structure électronique des atomes, ions ou molécules. Un ou plusieurs électrons utilisent cette énergie pour sauter d'un niveau de basse énergie à un niveau de plus haute énergie. Ces transitions électroniques se font dans le domaine de 350 à 800nm pour le visible et entre 200 à 350 nm pour l'ultra-violet
- Un milieu homogène traversé par la lumière, absorbe une partie de celle-ci ; les différentes radiations constituant le faisceau incident sont différemment absorbées suivant leur longueur d'onde et les radiations transmises sont alors caractéristiques du milieu.
- Soit un rayon lumineux monochromatique de longueur d'onde λ traversant un milieu homogène d'épaisseur l (cm). Le taux de décroissance de l'intensité lumineuse en fonction de l'épaisseur du milieu absorbant est donné par la loi de Lambert : [44]

$$A = \log (I_0/I)$$

Avec A : absorbance.

I_0 : intensité initiale de la lumière traversée.

I : intensité de la lumière transmise ;

La spectrophotométrie UV/Visible permet de suivre la décoloration des solutions grâce aux absorbances qui évoluent en fonction du temps de traitement. Elle permet également de

suivre l'évolution des ions grâce à leurs différents dosages. Le principe schématisé sur la Figure 10. [44]

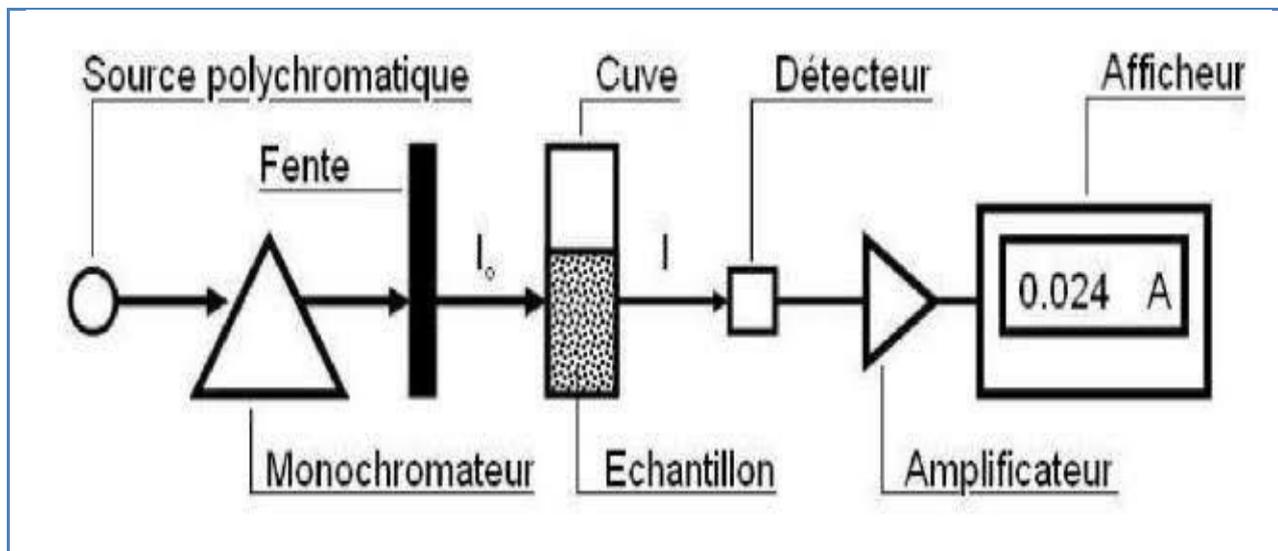


Figure 10 : Principe de fonctionnement du spectrophotomètre.

I-2-2-Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier :

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier ou spectroscopie IRTF est une technique utilisée pour obtenir le spectre d'absorption, d'émission, la photoconductivité ou la diffusion Raman dans l'infrarouge d'un échantillon solide, liquide ou gazeux.

Elle est basée sur l'absorption d'un rayonnement par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques entre deux atomes d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques. La mesure de l'intensité de la lumière absorbée à chaque longueur d'onde conduit à un spectre caractéristique du produit étudié. [45]

Le spectre obtenu représente : $I/I_0 = f(\sigma)$

Avec : I : intensité absorbée.

I_0 = intensité initiale.

σ = Nombre d'ondes (cm^{-1}).

Les groupements fonctionnels qui constituent le photo catalyseur ont été caractérisés par spectroscopie IRTF. Le spectre IRTF des différents échantillons ont été collectés à l'aide d'un spectrophotomètre de marque Agiles Technologie Cary 630 FTIR sur une gamme de 400-4000 cm^{-1} avec une résolution de 8. Les analyses ont été faites sur des échantillons en poudre, préparés après traitement thermique après broyage, nous avons utilisés l'IRTF afin de mieux connaître les liaisons en surface de nos échantillons, particulièrement les groupements OH.

I-2-3- Analyse par diffraction des rayons X :

La cristallographie aux rayons X, radiocristallographie ou diffractométrie de rayons X (DRX, on utilise aussi souvent l'abréviation anglaise XRD pour X-ray diffraction) est une technique d'analyse fondée sur la diffraction des rayons X par la matière, particulièrement quand celle ci est cristalline. Elle se résume comme une diffusion élastique, c'est-à-dire sans perte d'énergie des photons (longueurs d'onde inchangées), qui donne lieu à des interférences d'autant plus marquées que la matière est ordonnée. Elle ne fonctionne que sur la matière cristallisée (catalyseurs,, minéraux, métaux, céramiques, polymères, semi-cristallins, produits organiques cristallisés, semi-conducteurs).[46]

Cette méthode utilise un faisceau de rayons X qui, rencontrant un cristal, est renvoyé dans des directions spécifiques déterminées par la longueur d'onde des rayons X et par les dimensions et l'orientation du réseau cristallin. Par la mesure des angles et de l'intensité des rayons diffractés, il est possible d'obtenir les dimensions de la maille cristalline, les symétries de la structure cristalline (groupe d'espace) et une image tridimensionnelle de la densité électronique dans la maille. À partir de cette densité, la position moyenne des atomes du cristal formant le motif cristallin peut être déterminée ainsi que la nature de ces atomes (dans une certaine mesure), leurs liaisons chimiques, leur agitation thermique et d'autres informations structurales (Figure 11). [46]

La loi utilisée pour cette technique est définie comme suit :

$$2d \sin \theta = n \lambda.$$

- θ angle de Bragg = demi-angle de déviation (moitié de l'angle entre le faisceau incident et la direction du détecteur).
- n = ordre de diffraction (nombre entier).
- λ = longueur d'onde des rayons X.
- d = distance interréticulaire, c'est-à-dire distance entre deux plans cristallographiques

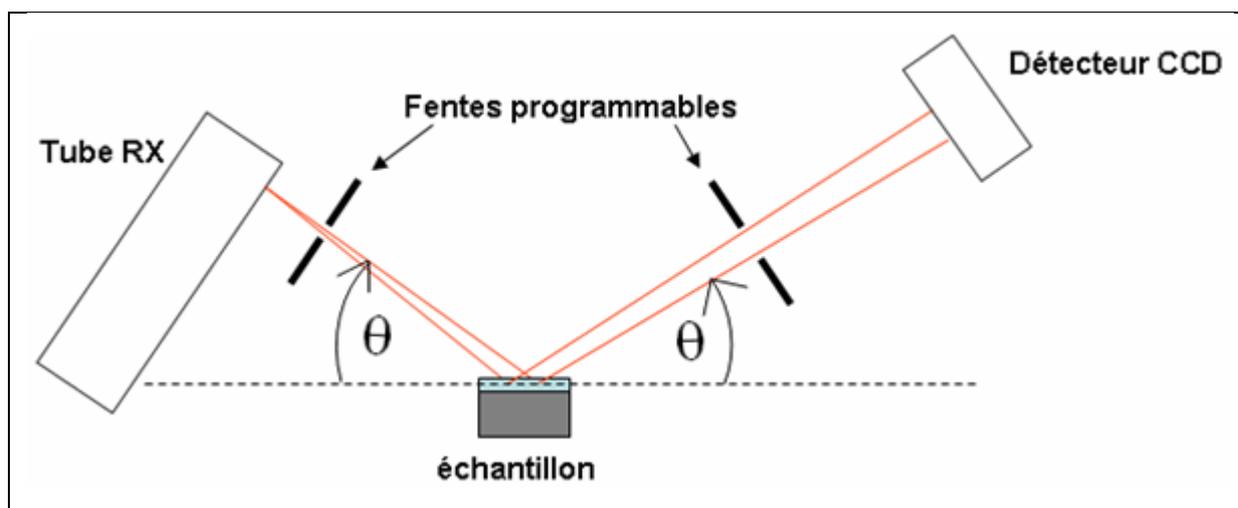


Figure 11: Schéma de diffraction de rayon X par une famille de plans réticulaires (h,k,l).

I-3-Conditions expérimentaux :

Le dispositif utilisé pour le traitement photo-catalytique est une cellule cubique à doubles parois en PVC. Il se compose d'un agitateur magnétique, d'une lampe UV émettant à deux longueurs d'onde séparément de 254 nm à 365 nm et d'un ventilateur. Le système est mis dans une chambre sombre ; les parois de la cellule sont couvertes avec du papier Aluminium pour éviter l'effet de la lumière naturelle (Figure 12).



Figure 12: Dispositifs expérimentaux.

I-4-Méthode de synthèse des catalyseurs :

Par insertion, Une série d'échantillons a été préparée dans cette partie et consiste à doper de TiO_2 par le fer. Nous avons préparé six catalyseurs Fe-TiO_2 en variant les pourcentages atomiques de fer (0% ; 1% ; 2% ; 3% ; 4% ; 5%). On mélange alors le dioxyde de titane (poudre) avec de carbonate de sodium (Na_2CO_3) poudre puis on ajoute de différentes masse de fer (0g ; 0.1g ; 0.2g ; 0.3g ; 0.4g ; 0.5g,) aussi des poudres. Les catalyseurs synthétisés sont les suivants de gauche à droite (Figure 13) : [29-43].

- Catalyseur N° 1 (0%) : $10\text{gTiO}_2 + 0.0\text{gFe} + 5\text{g Na}_2\text{CO}_3$.
- Catalyseur N°2(1%) : $9.9\text{gTiO}_2 + 0.1\text{gFe} + 5\text{g Na}_2\text{CO}_3$.
- Catalyseur N°3 (2%) : $9.8\text{gTiO}_2 + 0.2\text{gFe} + 5\text{g Na}_2\text{CO}_3$.
- Catalyseur N°4 (3%) : $9.7\text{gTiO}_2 + 0.3\text{gFe} + 5\text{g Na}_2\text{CO}_3$.
- Catalyseur N° 5 (4%) : $9.6\text{gTiO}_2 + 0.4\text{gFe} + 5\text{g Na}_2\text{CO}_3$.
- Catalyseur N° 6 (5%) : $9.5\text{TiO}_2 + 0.5\text{g Fe} + 5\text{g Na}_2\text{CO}_3$

- ★ Les mélanges poudres obtenus sont ensuite calcinés à la température de 850°C /min avec une montée en température de 5°C/min pour une durée d'1 heure.



Figure 13 : Aspect des catalyseurs après calcination pendant 1heure à T=850 C°.

I-5-Préparation de la solution du bleu de méthylène :

La solution mère du B.M de concentration 5mg/L a été préparée en diluant une quantité $m=1.25\text{mg}$ de soluté dans un volume 250ml d'eau distillée (Figure 14) :



Figure 14: Préparation de la solution mère Bleu de méthylène.

I-6-Détermination de longueur d'ondes d'absorption maximale :

Le spectre d'absorbance du B.M a été obtenu par balayage entre 400 et 800 nm sur un spectrophotomètre UV-Visible, avec une concentration de 5mg/L en Colorant bleu de méthylène. La longueur d'onde correspondante au maximum d'absorbance est à $\lambda_{\max}=663\text{nm}$ (Figure 15).

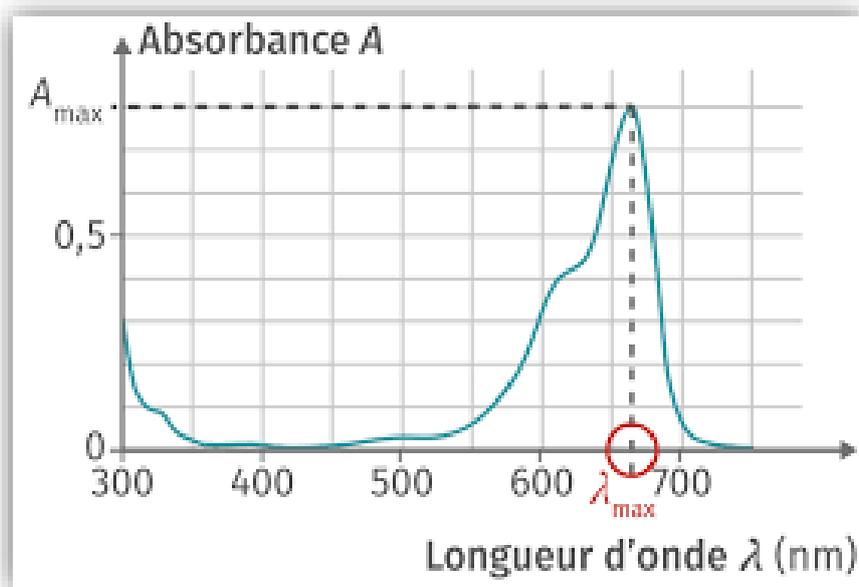


Figure 15 : Détermination de la longueur d'onde maximale d'absorbance de colorant (BM).

I-7- Etablissement de la Courbe d'étalonnage :

Pour cette partie, notre démarche a consisté à préparer d'abord la solution mère de concentration 5 mg/L, à partir de laquelle nous avons préparé par dilutions successives (dilués 25 fois) une série de solutions de concentration bien déterminée (0.5/1 /1.2/1.5/1.8/2/2.5/3. mg/L) (Figure 16). Ces dernières seront, par la suite, analysées par spectrophotométrie UV-visible (Mesure d'absorbance) dans le Tableau 4.



Figure 16 : une série de solutions filles à différentes concentrations (0.5 à 3 mg/L).

Tableau 4 : L'absorbance de différentes solutions filles à différentes concentrations.

Solution N°	///	1	2	3	4	5	6	7	8
Concentrations (mg/L)	0	0,5	1	1,2	1,5	1,8	2	2,5	3
Absorbance à $\lambda_{\max}=663\text{nm}$	0	0,08	0,150	0,185	0,231	0,275	0,305	0,380	0,450

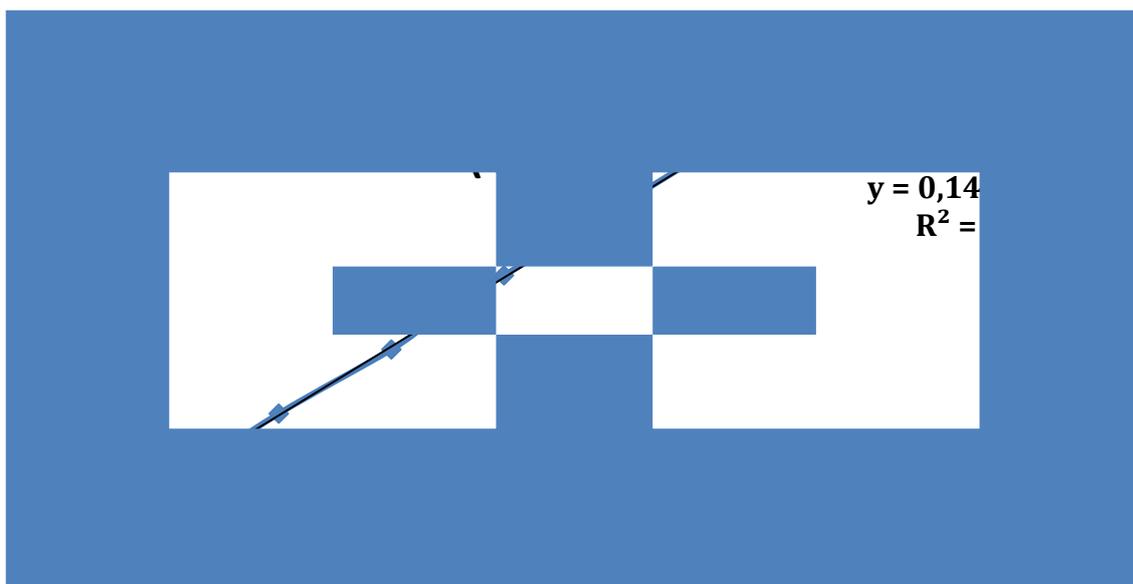


Figure 17 : Courbe d'étalonnage obtenue par UV-Visible pour [BM]= 5mg/L et pH=6.

⇔ La courbe est linéaire sur l'intervalle de concentrations choisies, donc la loi de Beer – Lambert est vérifiée dans ce domaine de concentrations.

I-8-Détermination de Taux d'élimination :

Le taux d'élimination est défini comme étant le rendement de la réaction de photo-dégradation.

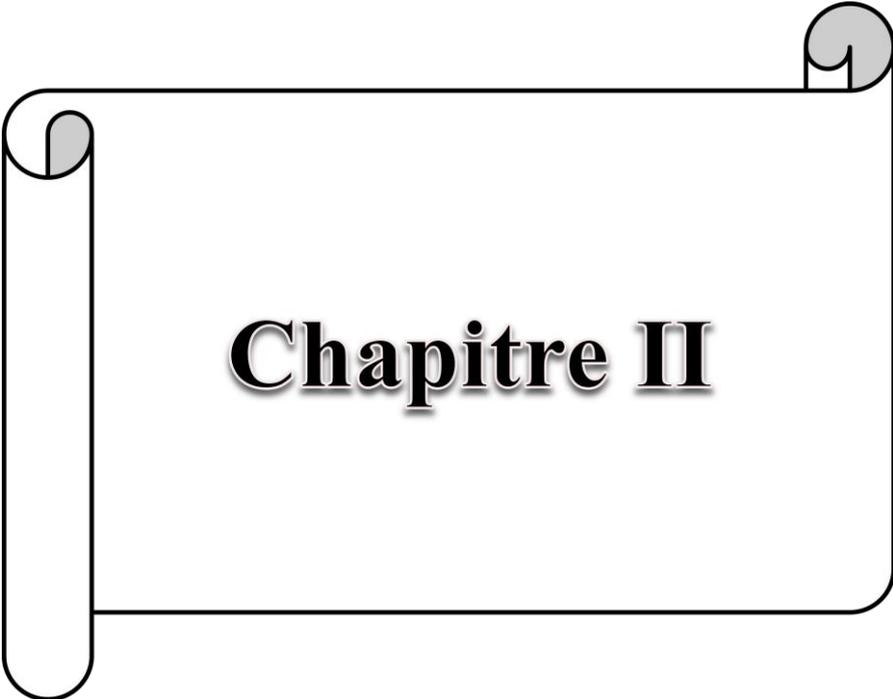
C'est le rapport de la quantité du colorant adsorbée à un instant (t) donné sur celle qui est s'y trouve initialement dans la solution aqueuse.

$$\mathbf{Taux = [(C_0 - C_t/C_0)] \times 100}$$

Avec :

C_0 : concentration initiale de la solution en colorant .

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



Chapitre II

Chapitre II : Résultats et discussion :

Le but de ce chapitre est d'étudier l'influence des paramètres physico-chimiques tels que l'effet de dopage du catalyseur, la concentration initiale du colorant, la masse de photocatalyseur le pH de la solution, et l'influence des différents paramètres susceptibles d'affecter le processus de dégradation de Bleu de Méthylène sur le Dioxyde de Titane TiO_2 . Ainsi on suit l'analyse des échantillons préparés par IRTF et DRX.

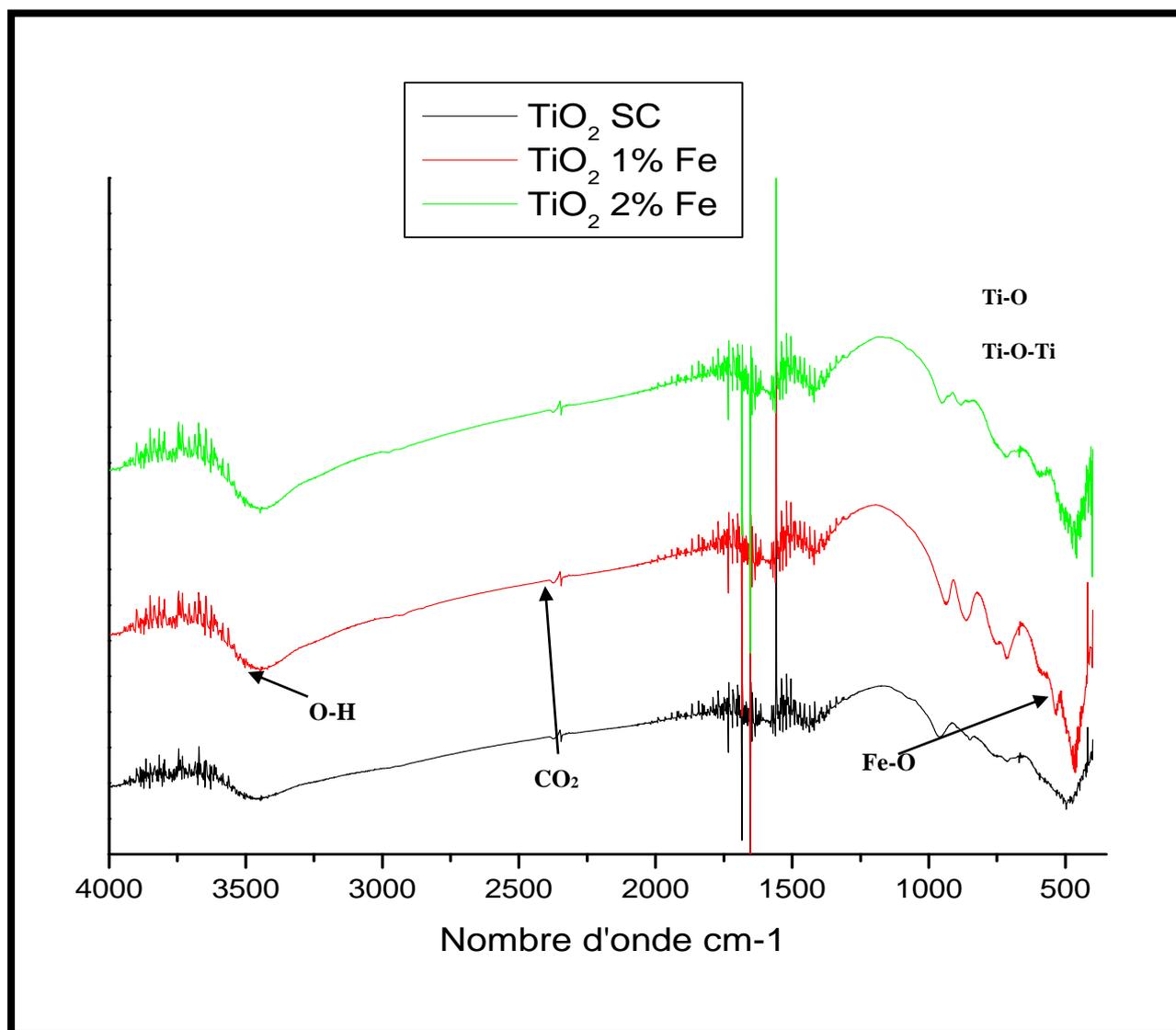
II-1-Analyse spectrale de TiO_2 dopé à 0%, 1% et 2% de Fe par Infrarouge :

Figure 1 : Spectre infrarouge des poudres de TiO_2 dopées à 0% ,1% et 2% de fer.

La spectroscopie IRTF est une méthode très utile pour étudier les espèces adsorbées sur une surface solide. Certaines espèces adsorbées, telles que les groupes hydroxyle, sont fondamentales pour l'oxydation photo-catalytique de composés organiques. La Figure 8 affiche les spectres FT-IR de poudres de TiO₂ dopées au fer.

Les poudres de TiO₂ dopées à 0% ,1% et 2% par le fer ont été analysées par la spectroscopie infrarouge en fonction de Transmittance afin d'identifier les différentes molécules existant dans les poudres que nous avons préparé. Les spectres FTIR sont représentés sur la figure 1.

- ✓ L'apparition de bandes dans la région de 3400 à 3600 cm⁻¹ associées aux vibrations des groupes hydroxyle (OH) de surface.
 - ✓ Le pic aux environs de 2344 cm⁻¹ est du au CO₂.
 - ✓ Alors que la bande à 1640 cm⁻¹ correspond à une vibration de flexion H-O-H de l'eau.
 - ✓ La bande dans la région 1180-1365cm⁻¹ correspond aux nitrates non décomposés.
 - ✓ Dans la région 450-900 cm⁻¹, les pics observés peuvent être attribués aux vibrations d'élongation Ti-O de la phase anatase de l'oxyde de titane, et modes de vibration en flexion O – Ti – O.
- Et le pic à : 520cm⁻¹ qui est plus clair pour l'échantillon 1% fer peut probablement être attribué à la liaison Fe-O, ce qui prouve la présence de fer.

II-2-Analyse spectrale des catalyseurs TiO₂-fer (0%) et (1%) par la diffraction de rayon X :

Les spectres des figures 2 et 3 et le tableau suivant (1) mettent en évidence les phases minéralogiques qui constituent cette poudre.

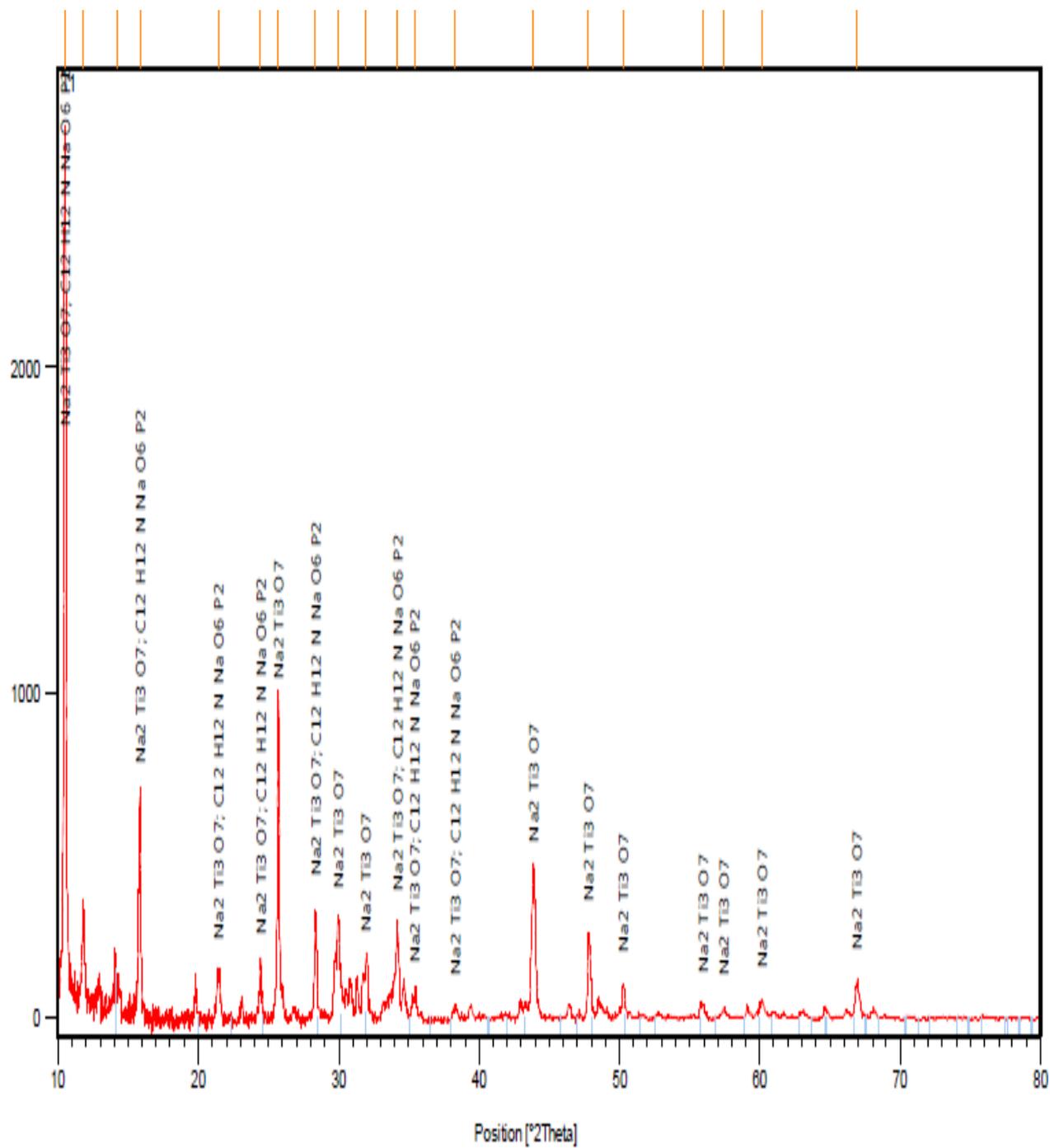


Figure 3: Spectre des Rayons X de TiO₂ Dopé à 1% fer.

Tableau 1 : Les valeurs des pics de la forme TiO₂.

2Theta (degré)	Les pics de la forme TiO ₂
10.5	Anatase
25.5	Anatase
27.5	Rutile
31	Rutile
38	Anatase
44	Anatase
48	Anatase
55	Anatase
63	Rutile
68	Anatase

II-3-Etude de l'activité photo -catalytique sous UV :

Pour mettre en évidence l'influence de certains paramètres qui peuvent affecter le processus de dégradation, nous avons fait varier successivement la masse du catalyseur dopé, le pH initial de la solution, la concentration initiale du colorant. Toutes les analyses ont été réalisées à une longueur d'onde $\lambda_{\max}=663\text{nm}$ qui correspond à la longueur d'onde maximale d'absorbance du colorant, obtenue par balayage automatique entre 400-800 nm.

II-3-1-Choix du catalyseur :

Le dopage TiO₂-Fe à différents pourcentages en masses de fer [0%,1%, 2%,3%, 4%, 5 %] pour la dégradation de colorant BM dans l'eau à une concentration 5mg/L, a mis en évidence

que l'élimination du Bleu de méthylène par photo-dégradation augmente avec l'augmentation de la teneur en fer dans TiO₂ avec C₀=2.65 mg/L.

La figure 4 montre l'effet de la teneur en fer sur l'activité photo-catalytique des différents catalyseurs sous irradiation UV.

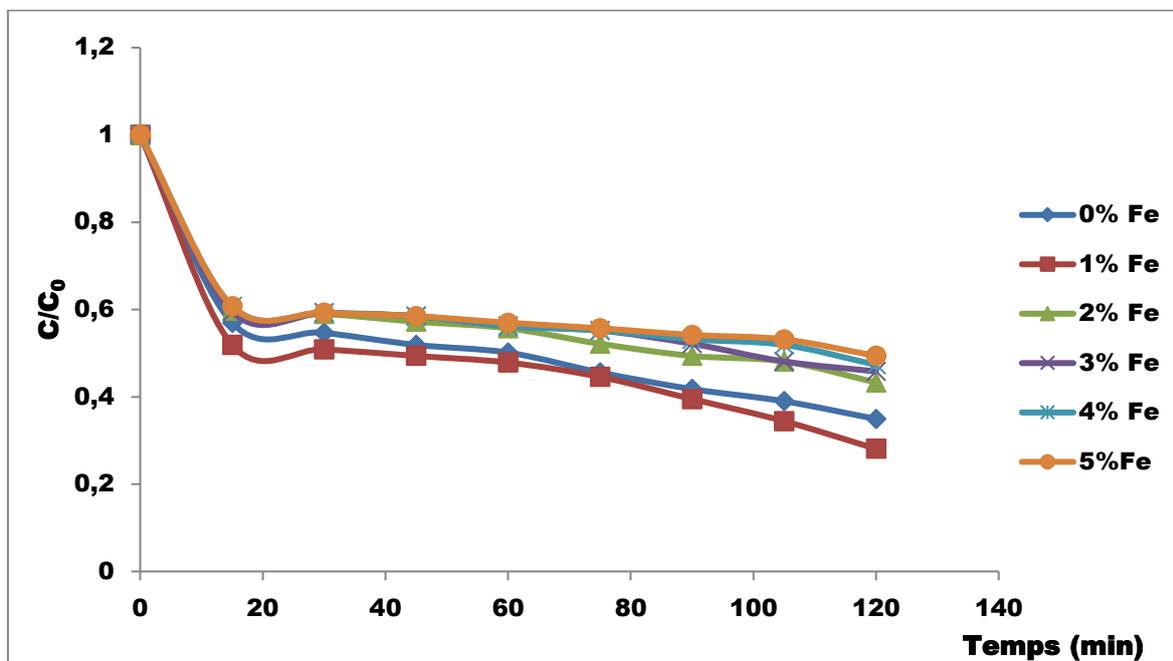


Figure 4 : Effet de la teneur en fer sur la photo-dégradation de [BM]= 5mg/L, pH=6.

Le tableau (2) : donne les valeurs de C/C₀ en fonction du temps.

Temps	0% Fe	1% Fe	2% Fe	3% Fe	4% Fe	5% Fe
0	1	1	1	1	1	1
15	0,56983665	0,5191845	0,59769533	0,59516272	0,60782576	0,60782576
30	0,54704318	0,50905407	0,59009751	0,59263011	0,59263011	0,59263011
45	0,5191845	0,49385843	0,57236925	0,58503229	0,58503229	0,58503229
60	0,50145625	0,47866278	0,55717361	0,56223882	0,56223882	0,56983665
75	0,45586932	0,44573889	0,52171711	0,5521084	0,5521084	0,55717361
90	0,41788021	0,39508674	0,49385843	0,52171711	0,53184754	0,54197797
105	0,39002153	0,3444346	0,48119539	0,48119539	0,5191845	0,53184754
120	0,34949981	0,28111941	0,43307585	0,45840192	0,47359757	0,49385843

- ❖ L'insertion de fer et sa bonne dispersion sur la surface de TiO₂ augmente sa capacité d'adsorption, ce qui montre une meilleure activité. Cette dernière est générée par la présence d'un nombre de la molécule de colorant BM élevé autour des particules du TiO₂ et par conséquent il existera des interactions plus fortes.
- ❖ Les résultats ont révélé également que la vitesse de dégradation augmente avec la teneur en fer jusqu'à 1% Fe-TiO₂ avec un taux d'élimination T(%) =71% après t=2h, et donc choisi pour la suite de l'étude. [29,49].
- ❖ Toute nouvelle augmentation de la teneur en dopant exerce un effet négatif sur l'activité photo-catalytique.

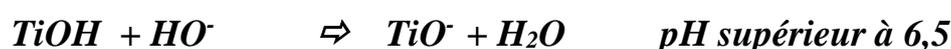
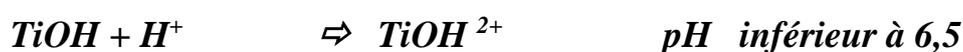
Le tableau 3 : donne le taux d'élimination (%) de BM en fonction de la teneur en fer.

Teneur en fer (%)	Taux dégradation (%)
0%	65
1%	71
2%	57
3%	54
4%	52
5%	51

II-3-2- Effet du pH initial de la solution sur la dégradation de colorant

BM :

Pour étudier l'effet du pH sur l'efficacité de décoloration de bleu de méthylène, des expériences ont été réalisées à des valeurs de pH différents allant de 2 à 11 pour une concentration initiale de colorant 5mg/L, par ajout soit de l'acide Chlorhydrique (HCl) pour le milieu acide ou bien par ajout de (NaOH) pour le milieu basique L'interprétation de l'effet du pH sur l'efficacité du processus de dégradation photo-catalytique est très complexe en raison de ses multiples rôles .Tout d'abord , l'efficacité est liée aux propriétés basiques et acides de la surface du TiO₂ :



L'adsorption des molécules d'eau sur les sites du TiO₂ est suivie par la formation de l'hydroxyde de Titane (Ti-OH) (Figure 5).

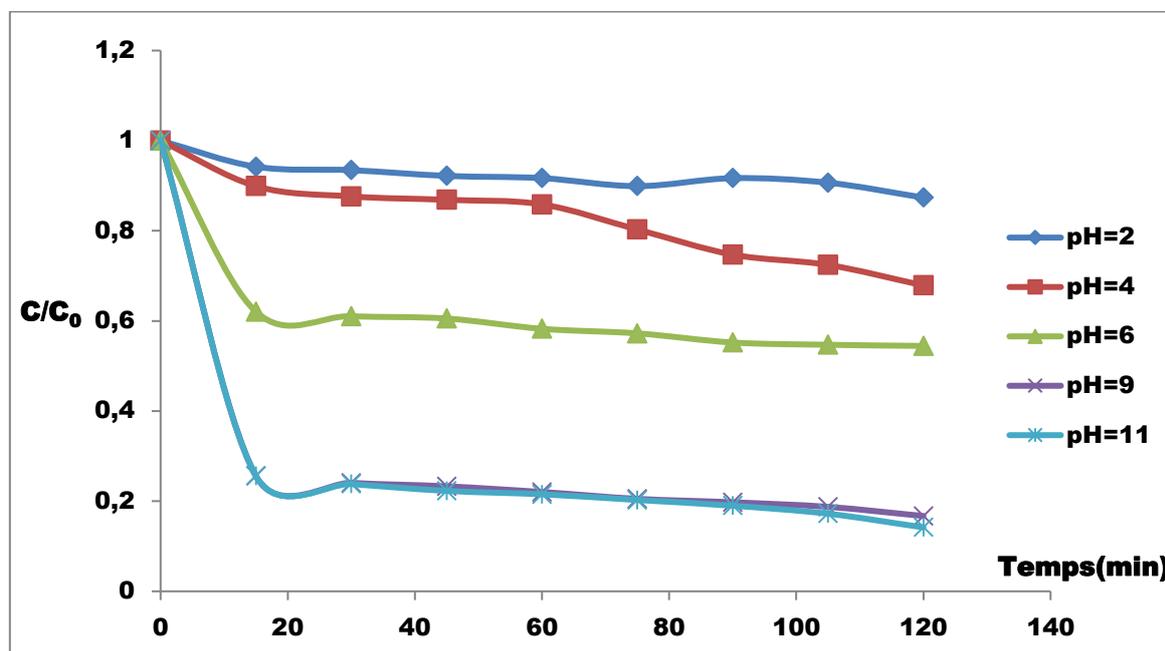


Figure 5 : Effet de pH du milieu sur la dégradation de [BM]=5mg/L.

- ❖ La plus grande efficacité de dégradation de colorant BM à pH =11 avec un taux d'élimination T(%)= 85.82 % après t=2h est attribuée aux interactions électrostatiques attractives entre la surface du catalyseur négatif et du colorant cationique.



- ❖ Donc la valeur de pH= 11 est la valeur optimale, elle est choisie pour la suite de notre étude.

Le tableau 4 : donne le taux d'élimination (%) de BM en fonction de pH du milieu.

pH du milieu	Taux dégradation (%)
2	13
4	32
6	45
9	83
11	85

II-3-3- Effet de masse du catalyseur sur la dégradation de BM :

Dans les processus photo-catalytique, la masse de Fe-TiO₂ utilisée est un paramètre important pouvant influencer le taux de dégradation des polluants.

Pour notre étude on a choisi des quantités de Fe-TiO₂ allant de m=0,025 g à m=0,14 g pour une concentration de polluant 5 mg/L et pH= 11. Les résultats sont représentés sur la figure

(6).

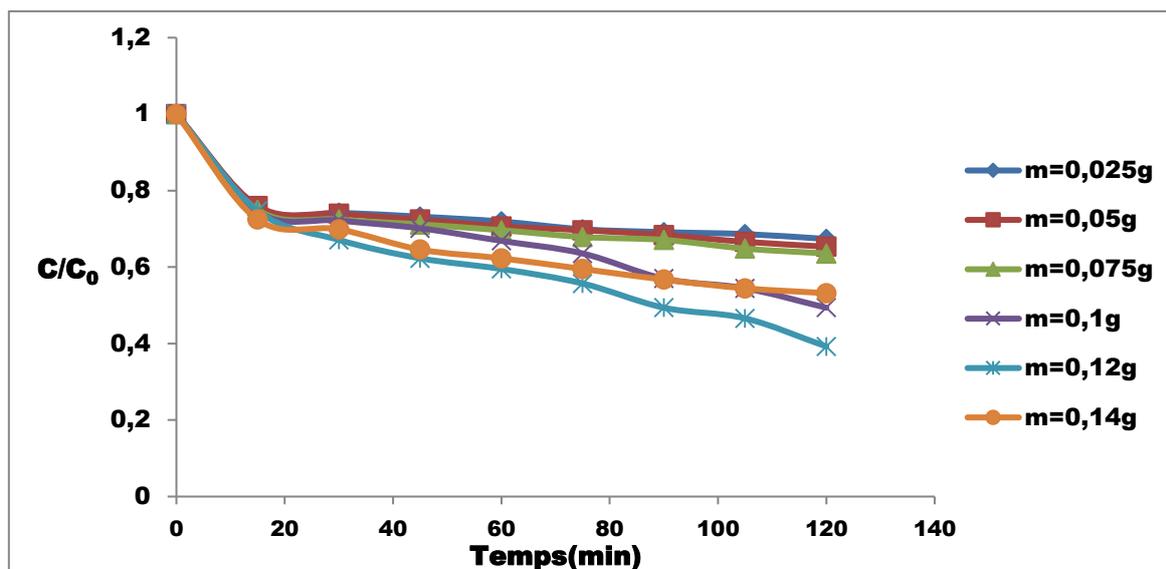


Figure 6 : Effet de la masse du catalyseur sur le taux de dégradation de [BM]
=5mg/L, pH= 11.

Les courbes de la figure 6 représentent l'évolution du rapport C/C_0 en fonction du temps pour différentes masses en TiO_2 . Ces dernières montrent que le taux de dégradation $T(\%)$ du colorant augmente par l'augmentation de la masse du catalyseur, ceci est dû à l'augmentation de nombre de sites actifs sur la surface du catalyseur, conduisant ainsi à une augmentation du nombre des radicaux hydroxyles et super-oxydes.

Et la meilleure dégradation de bleu de méthylène a été obtenue en utilisant une masse de 0,12g de Fe- TiO_2 avec un taux d'élimination 61 % après $t=2h$.

Par ailleurs, pour des quantités plus importantes que $m=0,12$ g de catalyseur la vitesse de la réaction diminue à cause de la saturation de photons ou par effet écran qui empêche la pénétration de la lumière sur la surface des grains du catalyseur.

Le tableau 5 : donne le taux dégradation en fonction de la masse de catalyseur TiO_2 -Fe.

Masse (g)	Taux dégradation (%)
0,025	32
0,05	35
0,075	36
0,10	50
0,12	61
0,14	46

II-3-4-Influence de la concentration initiale de colorant BM sur la photo-dégradation en présence du catalyseur fer- TiO_2 :

La masse de la poudre de Fe- TiO_2 1% utilisé pour cette partie est de $m= 0,12g$; et un $pH=11$. L'effet de la concentration initiale de BM sur l'efficacité de dégradation photocatalytique a été étudiée pour des concentrations de [5, 8, 10, 12,15 mg/L] (Figure 7).

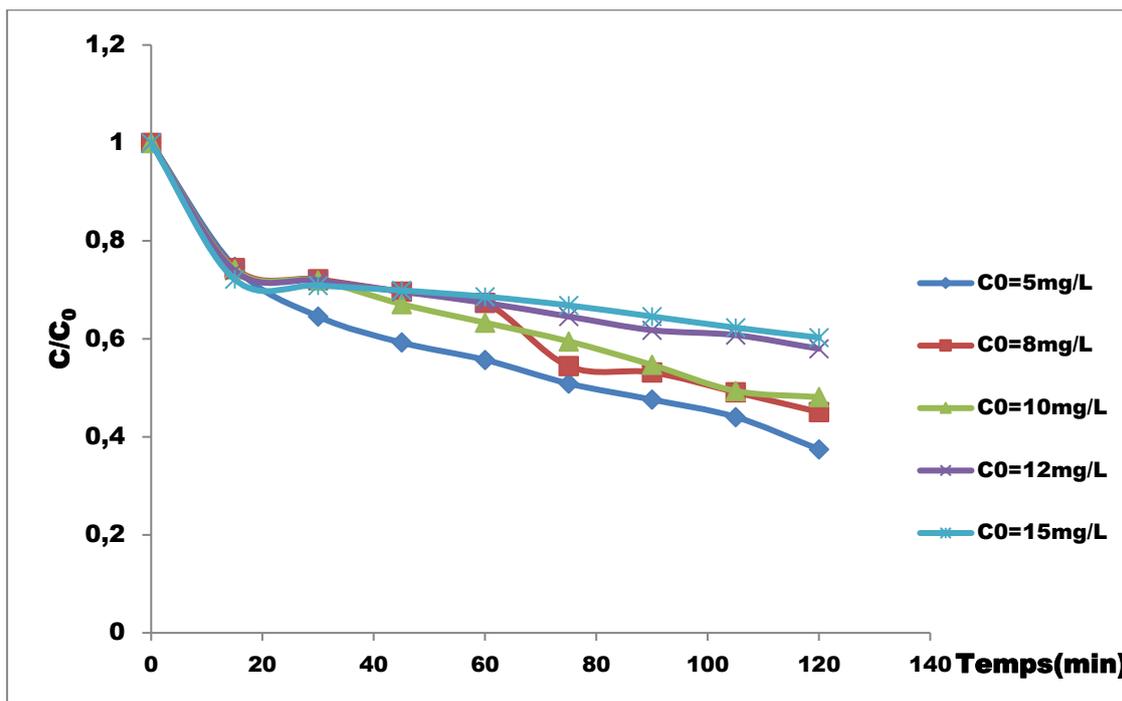


Figure 7 : Influence de concentration initiale du colorant sur la photo-dégradation de BM.

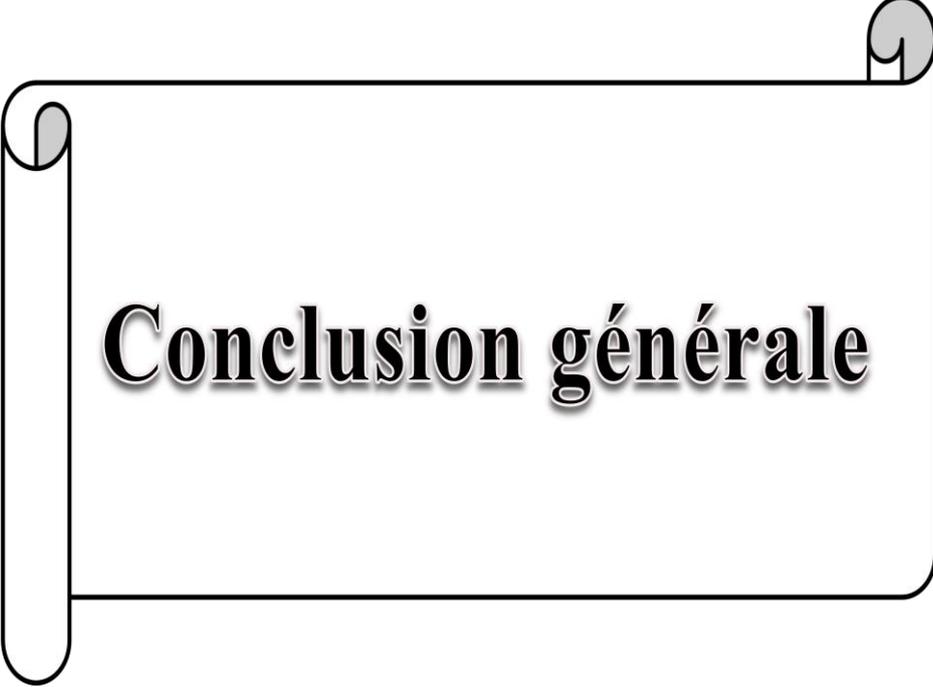
Les résultats obtenus montrent que l'efficacité d'élimination de BM diminue avec l'augmentation de la concentration initiale. Cette observation conduit à deux effets :

- Quand la concentration de colorant augmente, la quantité de colorant absorbé sur la surface extérieure du catalyseur augmente, ce qui a pour effet de diminuer l'activité photo-catalytique.
- A des concentrations élevées, les molécules du colorant peuvent absorber une quantité significative de lumière à la phase du catalyseur, réduisant ainsi la production de paires h^+/e^- .

Le tableau 6 : donne le Taux dégradation de BM en fonction de C_0 .

C_0 du colorant (mg/L)	Taux dégradation (%)
5	62
8	55
10	52
12	42
15	40

La photo-catalyse avec TiO_2 est donc une méthode adaptée à la dégradation des polluants à faibles concentrations en solution aqueuse, comme dans notre cas le taux d'élimination de colorant bleu de méthylène [5mg/L] est 62 %.



Conclusion générale

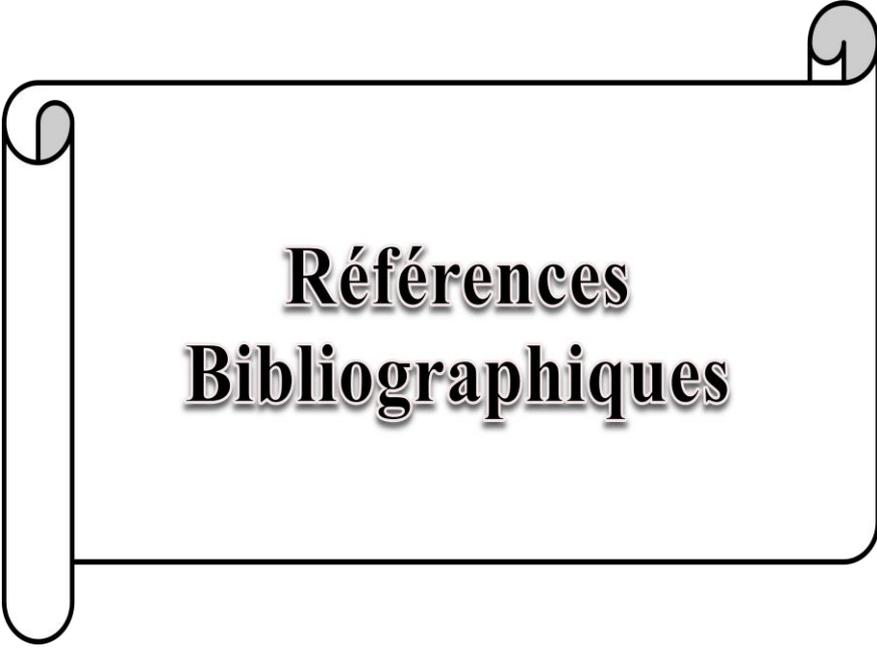
A travers cette étude on conclue que :

-L'analyse minéralogique de la poudre TiO_2 montre des pics importants relatifs à l'anatase et des pics faibles relatifs à la rutile.

-Les différents groupements chimiques qui caractérisent la présence des bandes correspondantes à la forme anatase et rutile et autres fonctions chimiques ont été détectées par la spectroscopie Infrarouge à transformé de Fourier.

L'étude de l'activité photo-catalytique de dioxyde du titane dopé à différentes teneurs en fer pour la minéralisation d'un colorant basique bleu de méthylène (BM) et l'optimisation de plusieurs facteurs à savoir l'effet de dopage par le fer, l'influence du pH initial du milieu, la masse du catalyseur et la variation de la concentration initiale du colorant ont donné les résultats suivants :

- ✓ Le dopage de TiO_2 par le fer a participé à l'amélioration de son activité photo-catalytique.
- ✓ La variation du pH initial de la solution a montré qu'à $\text{pH} = 11$, on a eu un taux de dégradation de 85.82% pour un temps de 120 min et cela est expliqué par le fait que le BM a une charge positive et le catalyseur est chargé négativement ce qui donne une bonne attraction entre le colorant et la surface de catalyseur ce qui conduit à une meilleure minéralisation par les Hydroxyles (OH^\bullet).
- ✓ Le taux de dégradation augmente avec l'augmentation de la masse du catalyseur. A partir de la masse =0.12g le taux de dégradation reste constant au delà de cette valeur.
- ✓ L'effet de la concentration initiale en polluant sur la dégradation a été étudié en choisissant cinq concentrations (5,8,10,12,15 mg/L) et on fixant le $\text{pH} = 11$, la masse =0.12g optimale du catalyseur. Cette étude nous a permis de conclure que les faibles concentrations (5mg/L) donnent un meilleur taux d'élimination de colorant BM(T=62%).



**Références
Bibliographiques**

Références bibliographiques

- [1] H. Trabelsi, étude de la dégradabilité et de la toxicité des colorants par ozonation et photo-catalyse, thèse de doctorat, université de Monastir (2014).
- [2] F.Z.Saidi, élimination du Bleu de Méthylène par des procédés d'oxydation avancée, mémoire de magister université de Tlemcen (2013).
- [3] R-S Juang, S-H Linc, P-Y Hsueh, Removal of binary azo dyes from water by UV-irradiated degradation in TiO₂ suspensions, Journal of Hazardous Materials, (2010) 820–826.
- [4] D.L. Liany, M.C. Bellato, J.L. Milagres, L.G. Moura, A.H. Mounteer, hydrotalcite-TiO₂ magnetic iron oxide intercalated with the anionic surfactant dodecylsulfate in the photocatalytic degradation of methylene blue dye, Journal of environmental management, 156 (2015) 225-235.
- [5] P. Drechsel, C.A. Scott, R-S Liqa, M. Redwood, A. Bahri, L'irrigation avec des eaux usées et la santé: évaluer et atténuer les risques dans les pays à faible revenu, Ed. Presse de l'université du Québec (2011).
- [6] M.N Pons, M. Belhani, J.Bourjois, E. Dupuit, analyse du cycle de vie, Epurations des eaux urbaines, université Nancy France, (2008).
- [7] N. Hadj Salah, thèse de doctorat, étude de la dégradation photo-catalytique des polluants organiques en présence de dioxyde de titane, en suspension aqueuse et en lit fixe, université de Mentouri de Constantine, (2012).
- [8] E.Tilley, L.Ulrich, C.Lüthi, Ph.Reymond, C.Zurbrügg, Compendium of Sanitation Systems and Technologies, Swiss federal institute of aquatic science and technology,(2014).
- [9] F. Larbi, Contribution à la décoloration des eaux résiduaires textiles par des argiles naturelles, mémoire de magister USTO (2008).
- [10] H. Ben Mansour, Textiles dyes as a source of wastewater contamination screening of the toxicity and treatment methods , journal of water science,(2011)209-238.

- [11] G.Élodie, A.Mehmet, Le problème de la contamination des eaux par les colorants synthétiques comment les détruire Application du procédé électro-Fenton, Journal of Actualité chimique,(2004).
- [12] A.Tiar, L.Askarne, E.Addi, A.Assabbane, H.Boubaker, étude de la biodégradation des polluants industriels cas des colorants azoïques, Smetox Journal, p 63-68.
- [13] R.Tafer, photodégradation directe et induite des micro-polluants organiques (cas d'un colorant azoïque), mémoire de magister (2007).
- [14] F.Bentaiba, optimisation des paramètres opératoires dans l'oxydation photo-catalytique de certains colorants synthétiques dans l'eau, mémoire de magister, université Saad Dahlab de Blida (2008).
- [15] S. Chetioui, structures et propriétés physico-chimiques des substances colorantes de synthèse, mémoire de magister, université Mentouri Constantine (2010).
- [16] H.Mansour, O.Boughzala, D.Barillier, R.Mosrati, les colorantes textiles sources de contamination de l'eau criblage de la toxicité et des méthodes de traitement, Journal of Water Science (2011) 09-238
- [17] I.Bousnoubra, étude comparative de la photo-dégradation du vert de Methyl par divers procédés photochimiques en milieu aqueux, mémoire de magister, université Mentouri-Constantine (2010).
- [18] S.Hammami, étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée application à la dépollution des rejets industriels, thèse de doctorat, université de Marne la Vallée (2008).
- [19] N. Boucherit, traitement des colorants textiles par procédés de couplage Fenton-enzyme, thèse de doctorat, université Mouloud Mammeri (2016).
- [20] L. Naidja, élimination du colorant orange ii en solution aqueuse par voie photochimique et par adsorption, université Mentouri Constantine (2010).
- [21] D. Reguardati, W.Barthe, les colorants organiques utilisés en teinturerie aspects physico-chimiques, muséum national d'histoire naturelle (2012).

- [22] H. Chenini, étude de la dégradation par voie photochimique de Polluant organique «orange G» en milieu aqueux homogène et hétérogène, thèse de doctorat, université de Mentouri-Constantine (2013).
- [23] S. Moumenine, élimination des polluants des eaux d'usines par adsorption sur charbon de chêne en combinaison avec un désinfectant, mémoire d'ingénieur d'état, université Abou Bekr-Belkaid, Tlemcen (2011).
- [24] R. Zakaria, élimination d'un polluant organique par photo-dégradation par des photo-inducteurs en phase homogène et hétérogène, thèse de magister, université de Mentouri-constantine (2010).
- [25] S. Elbariji, M.Elamine, H.Eljazouli, H.Kabli, A.Lacherai, A.Albourine, traitement et valorisation des sous-produits du bois, application à l'élimination des colorants industriels, université Ibn-Zohr Agadir, Maroc (2006).
- [26] N.H.Ben Messaoud , Possibilité d'élimination d'un colorant diazoïque (Rouge Congo) par coagulation-floculation, université Mohamed khider, Biskra (2019).
- [27]-H. Ratnaweena, H. Odegaard, J. Fettig, Coagulation with prepolymerized aluminum salts and their influence on particle and phosphorus removal, Angleterre, Water Sci. Technol., 26 (1992), 1229– 1237.
- [28] H. Meryem, M.Djaoui, l'effet de la lumière solaire pour la dégradation photo-catalytique des colorants en solution aqueuse, université de Jijel (2019).
- [29] Y.Chahboune et D.Benatia, Elimination d'un polluant organique par la photo-dégradation en présence de TiO₂ Dopé, mémoire de master, univesté de Béjaia(2019).
- [30] L.Yinchang, Y. Wanga, J.Kong, J.Hanxiang, Z. Wanga, Synthesis and characterization of carbon modified TiO₂ nanotube and photocatalytic activity on methylene blue under sunlight, applied surface science, 344 (2015)-176–180.
- [31] A. Orendorz, C. Ziegler, H. Gnaser, Photocatalytic decomposition of methylene blue and 4-chlorophenol on nanocrystalline TiO₂ films under UV illumination, Journal of a ToF-SIMS study, 255 (2008) 1011-1014

- [32] R. Saravanan, E. Thirumal, V.K. Gupta, V. Narayanan, A. Stephen, the photo-catalytic activity of ZnO prepared by simple thermal decomposition method at various temperatures, *Journal of molecular Liquids* page 17(2013) 394–401.
- [33] R. Huchon, activité photo-catalytique des catalyseurs déposés sur différents supports application à la conception d'un photo-réacteur pilote, (2006) 15-21.
- [34] C. Sarantopoulos, Photo-catalyseurs à base de TiO₂ préparés par infiltration chimique en Phase vapeur (CVI) sur supports microfibreux, thèse de doctorat institut national polytechnique de Toulouse France (2007).
- [35] M. Haddou, thèse du doctorat de Chimie macromoléculaire et supramoléculaire, université Paul Sabatier France (2010).
- [36] N.S Lewis, M..L Rosenbluth, Serpone .N, Pelizetti .E, photocatalysis fundamentals and applications, Ed. Wiley Interscience New York, (1989).
- [37] H. Ben Mansour, Textiles dyes as a source of wastewater contamination screening of the toxicity and treatment methods, *Journal of water science*, (2011) 209-238.
- [38] C. Derradji, traitement des eaux usées industrielles: Dégradation des colorants azoïques par un procédé intégré couplant un procédé d'oxydation avancée et un traitement biologique, thèse du doctorat, universite Ferhat abbas, (2012).
- [39] C.Laoubi, chimie Option : Chimie Sciences Analytique et Environnement mémoire de master, (2017).
- [40] N .Kigmou, mémoire master, traitement d'un colorant par filtration sur sable, université Ahmed Draïa, (2019).
- [41] H.Ben Mansour, L.Tlemcani, les colorants naturels sont-ils de bons additifs alimentaires, article de la synthèse phytothérapie (2009) 202-210.
- [42] D.Ouchene, H.Abbassi, élaboration d'un matériau TiO₂–Ag pour le traitement d'un colorant textile, mémoire master, université de Bejaïa, (2018).

[43] Z .Graba, S .Hamoudi, D. Bekka, N .Bezzi, R .Boukherroub, influence of adsorption parameters of basic red dye 46 by the rough and treated algerian natural phosphates, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, université Béjaia , 25 (2015), 229-238.

[44] É. Biémont, spectroscopie moléculaire UV-Visible structures moléculaires et analyse spectrale, université de liège Belgique, Ed (2008).

[45] P .R. Dahoo, A. Lakhlifi, spectroscopie infrarouge des molécules triatomiques pour l'observation spatiale, Ed Ltd, (2019).

[46] Vincint Ji, analyse par DRX de l'état microstructural et mécanique, France (2012).

Résumé

La photo-catalyse catalyse hétérogène est une technique photochimique d'oxydation avancée qui a donné des résultats encourageants et présente une technologie de choix pour et la dépollution des eaux usées.

Nos objectifs étaient de démontrer l'efficacité de ce procédé pour l'élimination de ce colorant BM et d'optimiser les paramètres expérimentaux affectant la vitesse de dégradation. Le Bleu de Méthylène présent dans une solution de 5mg/L en utilisant un catalyseur TiO₂ irradié par des photons de Lumière artificielle UV. L'activité de TiO₂-Fe est liée à certains facteurs qui présentent une influence sur le taux d'élimination.

Les résultats obtenus ont montré que la photo-dégradation de ce colorant Bleu Méthylène permet un abattement supérieur à 95 % pendant 2 Heures, Une destruction importante de la matière polluante avec tous les paramètres étudiés (pH, masse, concentration et dopage).

Mots Clés : photo-catalyse, UV, colorant, POA, Traitement thermique.

Abstarct :

Heterogeneous catalysis photo-catalysis is an advanced photochemical oxidation technique that has shown encouraging results and presents a technology of choice for wastewater remediation.

Our objectives were to demonstrate the efficiency of this process for the removal of this BM dye and to optimize the experimental parameters affecting the rate of degradation. Methylene Blue present in a 5 mg / L solution using a TiO₂ catalyst irradiated with UV artificial light photons. The activity of TiO₂-Fe is related to certain factors which have an influence on the rate of elimination.

The results obtained showed that the photo-degradation of this methylene blue dye allows a reduction greater than 95% for 2 hours, a significant destruction of the polluting material with all the parameters studied (pH, mass, concentration and doping).

Keywords: photo-catalysis, UV, dye, POA, Photo-catalytic treatment.

