



<MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR  
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE  
UNIVERSITE « ABBES LAGHROUR » KENCHELA  
FACULTE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIE  
DEPARTEMENT DES SCIENCES DE LA MATIRE



N° de série : ...

**Mémoire de fin d'études**  
*Pour l'obtention du diplôme de Master (L.M.D)*

**Spécialité : Chimie**  
**Option : Chimie Analytique**

***Dégradation d'un Polluant Organique***  
***par Photocatalyse***

*Dirigé par : Dr. HEZIL Naouel*

*Réalisé par :*

**-SAOUDI Imen**  
**-DJERMOUN Soumia**

*Membres de jury :*

**Dr. BOUAKKADIA AMELMCA** *Université de Khenchela*  
**Dr. HAKKAR FARIDA** *MCB Université de Khenchela*

*Présenté le 23 /06/2022*



## Remerciement

*Nous remercions tout d'abord Allah pour nous avoir donné la santé, la volonté, la force, le courage, Et la puissance pour pouvoir surmonter les moments difficiles, et atteindre nos objectifs Et sans lesquels notre projet n'aurait pas pu voir la lumière du jour.*

*Nous remercions infiniment tous ceux qui ont contribué de près ou de loin, à la réalisation de ce projet, plus particulièrement notre promotrice*

*Docteur Hezil Naouel de nous*

*Avoir orienté Significativement tout au long de ce travail.*

*Nous tenons à remercier aussi les membres de jury d'avoir accepté d'examiner et d'évaluer ce mémoire.*

*Dr. HAKKAR Farida*

*Dr, BOUAKKADIA Amel*

*Nos profonds remerciements à nos parents de nous avoir soutenu moralement et financièrement durant ces longues années.*

*Merci aussi à nos professeurs à qui nous exprimons tout notre respect et profonde gratitude.*

## Dédicace

*Je suis heureuse de dédier*

*Cet humble travail à tous ceux qui m'aiment :*

- ♡ *Pour ma mère, que Dieu lui donne longue vie,*
- ♡ *pour mon père, Que Dieu le protège à eu qui m'ont  
donner amour et encouragement durant toutes  
Ces longues années d'études*

♡ *Mon cher mari Rahim qui m'a encouragé  
à continuer.*

♡ *A mes sœurs :  
Aminâ et Sarahet, Sihâm, Wassila*

♡ *A mes frères:  
Salah, Réda*

♡ *A Mes très chères amies : aicha, rana, aya, kholoud*

♡ *Et à tous ceux qui m'ont aidé à réaliser ce modeste  
travail.*

*Iman Saoudi*

## Dédicace

*À ma très chère mère , A la plus merveilleuse de toutes les mamans , A une personne qui m'a tout donné sans compter Aucun hommage ne saurait transmettre sa juste valeur, l'amour, le dévouement et le respect que je porte pour elle, sans toi, je ne suis rien, j'implore dieu qu'il te procure santé et qu'il m'aide à te récompenser pour tous tes sacrifices.*

*Puisse dieu tout puissant te protéger du mal, te procure longue vie, santé et bonheur afin que je puisse te rendre un minimum de ce que je te dois, je t'aime MAMAN.....*

*A mon très cher papa, Aucune dédicace ne saurait exprimer l'amour, l'estime, le dévouement et le respect que j'ai toujours pour vous. Rien au monde ne vante les efforts fournis jour et nuit pour mon éducation et bien être. Ce travail est le fruit de tes sacrifices que tu as consentis pour mon éducation et ma formation.*

*Que dieu vous apporte santé bonheur et longue vie, je t'aime papa.*

*A mes chères sœurs Imen et Mira Houda*

*A Mes chères frères*

*A mes princesses Loudjaine , Alae et les ptits Ryad, Mouadh,*

*Minou, Islam, Djad et Younes, Ritaj, Mouiz*

*A mon binôme: Imen et toute sa famille, mes collègues de travail*

*A tous mes amis, A tous qui m'aiment et à tous que je les aime.*

*Soumia Djermoune*

# Sommaire

## SOMMAIRE

Titres	Page
<b>REMERCIEMENTS</b>	
<b>DEDICACES</b>	
<b>LIST DES FIGURE</b>	
<b>LIST DES TABLEAUX</b>	
<b>INTRODUCTION GENERALE</b>	1
<b>Partie Bibliographique</b>	
<b>CHAPITRE 01 : POLLUTION DESEAUX</b>	
<b>I.1.Introduction</b>	4
<b>I.2. Définition</b>	4
<b>I.3. Types de pollution</b>	4
<b>I.3.1. Pollution physique</b>	4
<b>I.3.2. Pollution solide</b>	4
<b>I.3.3. Pollution thermique</b>	5
<b>I.3. 4. Pollution radioactive</b>	5
<b>I.3.5. Pollution chimique</b>	5
<b>I.3.6. Pollution microbiologique</b>	5
<b>I.4. Les causes de la pollution de l'eau</b>	5
<b>I.5. Les principales causes de pollution comprennent</b>	5
<b>I.6. Sources de pollution de l'eau</b>	6
• <b>Pollution naturelle</b>	6
• <b>Pollution domestique</b>	6
• <b>Pollution agricole</b>	6
• <b>Pollution industrielle</b>	6
<b>I.7. Techniques classiques de traitement de l'eau</b>	7
<b>I.7.1. Traitements physiques</b>	7
<b>.7.2. Traitements membranaires</b>	7
<b>I.7.3. Traitements thermiques</b>	7
<b>I.7.4. Traitements biologiques</b>	8
<b>I.7.4.1. Traitement aérobie</b>	8
<b>I.7.4.2. Traitement anaérobie</b>	9
<b>I.7.5. Procédés hybrides</b>	9
<b>CHAPITR 02 : LES COLORANTS</b>	
<b>I.8.Historique</b>	11
<b>I.10. Classification des colorants</b>	11
<b>I.10.1.Classification selon la constitution chimique</b>	12
• <b>les colorants azoïques</b>	13
• <b>Les colorants indigoïdes</b>	13
• <b>les colorants anthraquinoniques</b>	13

• les colorants phtalocyanines	14
• les colorants xanthènes	14
• les colorants nitrésetnitrisés	14
<b>I.10.2 Classification tinctoriale</b>	14
a) Les colorants acides ou anioniques	14
b) Les colorants basiques ou cationiques	15
c) Les colorants de cuve	15
d) Les colorants directs	16
e) Les colorants à mordants	16
f) Les colorants dispersés	17
<b>I.10.3. Classification technique</b>	17
• Les colorants naturels	17
• Les colorants synthétiques	17
<b>I.10.4.Le Noir Eriochrome-T</b>	18
<b>I.10.5. Toxicité des colorants</b>	18
<b>I.10.6.Impact des colorants sur l'environnement</b>	19
<b>CHAPITRE 03 : PHOTOCATALYSE HETEROGENE</b>	
<b>I.11.Définition</b>	21
<b>I.12. Principe de photocatayse hétérogène</b>	24
<b>Partie Expérimentale</b>	
<b>II.1.Introduction</b>	26
<b>II.2Méthodes</b>	27
•Préparation de la solution mère du NET	27
<b>II.3.Essais photocatalytiques</b>	27
<b>II.4.Etablissement de la courbe d'étalonnage</b>	29
<b>II.5.Résultats de l'activité photocatalytique de ZnO et TiO<sub>2</sub> à 254 nm</b>	31
<b>II.6. Résultats de l'activité photocatalytique de ZnO et TiO<sub>2</sub> à 365 nm</b>	34
<b>II.7. Influence de la masse de ZnO</b>	37
<b>II.8. Influence de l'intensité d'irradiation sur la photocatalyse du NET</b>	40
<b>II.9. Discussion des résultats</b>	42
<b>II.10. Mécanismes de la dégradation photocatalytique du NET</b>	43
<b>Conclusion générales</b>	45
<b>Références bibliographiques</b>	

# Liste des Figure

## LISTE DES FIGURES

<b>Figure 1 :</b> Réactions d'un écosystème aquatique aux pollutions dans un bassin versant...	<b>5</b>
<b>Figure 2 :</b> Exemple de colorant Azoïque	<b>8</b>
<b>Figure 3 :</b> structure de colorant indigoïdes	<b>8</b>
<b>Figure 4 :</b> Structure d'anthraquinoniques	<b>9</b>
<b>Figure 5 :</b> Structure de la phtalocyanine	<b>9</b>
<b>Figure 6 :</b> Structure du xanthène	<b>9</b>
<b>Figure 7 :</b> Exemple de colorant nitré	<b>10</b>
<b>Figure 8 :</b> Structure de Colorant acide	<b>10</b>
<b>Figure 9:</b> Structure de Colorant basique	<b>11</b>
<b>Figure 10:</b> Exemple de Colorant de cuve	<b>11</b>
<b>Figure 11 :</b> Structure de Colorant direct.	<b>12</b>
<b>Figure 12 :</b> Exemple de Colorant à mordants	<b>12</b>
<b>Figure 13:</b> Caractéristiques physiques et chimiques du Noir ériochrome T	<b>14</b>
<b>Figure 14 :</b> Mécanisme de photo-excitation d'un semi-conducteur par l'irradiation UV	<b>17</b>
<b>Figure 15 :</b> Le erichrome noir T NET	<b>21</b>
<b>Figure 16 :</b> Les produits utilise	<b>22</b>
<b>Figure 17:</b> La solution mère de NET	<b>22</b>
<b>Figure 18:</b> Solution prépare de différentes masses (0.2g, 0.5g, 0.8g et 1g) de catalyseur (TiO <sub>2</sub> et ZnO)	<b>23</b>
<b>Figure 19 :</b> Les étapes de dégradation photo catalyse	<b>23</b>
<b>Figure 20:</b> La couleur de la solution du NET après 120 minutes de dégradation photocatalytique par ZnO	<b>24</b>
<b>Figure 21 :</b> La couleur de la solution du NET après 120 minutes de dégradation photocatalytique par TiO <sub>2</sub>	<b>24</b>
<b>Figure 22 :</b> Spectrophotomètre UV visible	<b>25</b>
<b>Figure 23 :</b> Préparation des solutions filles	<b>25</b>
<b>Figure 24 :</b> Courbe d'étalonnage de noir eriochrome T (NET)	<b>26</b>
<b>Figure 25 :</b> Chambre d'irradiation UV	<b>27</b>
<b>Figure 26 :</b> Dégradation du NET par photocatalyse avec 0.2 g de ZnO et TiO <sub>2</sub> à 254nm	<b>27</b>
<b>Figure 27 :</b> Taux d'élimination du NET par photocatalyse avec 0.2 g de ZnO et TiO <sub>2</sub> à 254nm	<b>28</b>
<b>Figure 28 :</b> Dégradation du NET par photocatalyse avec 0.5 g de ZnO et TiO <sub>2</sub> à 254nm	<b>28</b>
<b>Figure 29 :</b> Taux d'élimination du NET par photocatalyse avec 0.5 g de ZnO et TiO <sub>2</sub> à 254nm	<b>29</b>

<b>Figure30</b> : Dégradation du NET par photocatalyse avec 0.8 g de ZnO et TiO <sub>2</sub> à 254nm	<b>29</b>
<b>Figure31</b> : Taux d'élimination du NET par photocatalyse avec 0.8 g de ZnO et TiO <sub>2</sub> à 254nm	<b>30</b>
<b>Figure 32</b> : Dégradation du NET par photocatalyse avec 0.2 g de ZnO et TiO <sub>2</sub> à 365nm	<b>30</b>
<b>Figure 33</b> : Taux d'élimination du NET par photocatalyse avec 0.5 g de ZnO et TiO <sub>2</sub> à 356nm	<b>31</b>
<b>Figure 34</b> : Dégradation du NET par photocatalyse avec 0.8 g de ZnO et TiO <sub>2</sub> à 365nm	<b>31</b>
<b>Figure 35</b> : Dégradation du NET par photocatalyse avec 0.8 g de ZnO et TiO <sub>2</sub> à 356 nm	<b>32</b>
<b>Figure 36</b> : Influence de la masse de ZnO (0.2g, 0.5g, 0.8 g) à 254nm	<b>32</b>
<b>Figure 37</b> : Influence de la masse ZnO (0.2g, 0.5g, 0.8 g) à 365 nm	<b>33</b>
<b>Figure 38</b> : Influence de la masse TiO <sub>2</sub> avec 0.2g, 0.5g, 0.8 g à 254nm	<b>33</b>
<b>Figure 39</b> : Influence de la masse TiO <sub>2</sub> avec 0.2g, 0.5g, 0.8 g à 365nm	<b>34</b>
<b>Figure 40</b> : Influence de l'intensité d'irradiation sur la dégradation du NET par TiO <sub>2</sub> (0.2g, 0.5g, 0.8g)	<b>35</b>
<b>Figure 41</b> : Influence de l'intensité d'irradiation sur la dégradation du NET par ZnO (0.2g, 0.5g, 0.8g)	<b>35</b>
<b>Figure 42</b> : Décoloration du NET après 120 minutes d'irradiation a) par ZnO b) par TiO <sub>2</sub>	<b>36</b>

# Liste des Tableaux

## LISTE DES TABLEAUX

<b>Tableau 1</b> : Les caractéristiques physico-chimiques des réactifs	<b>21</b>
------------------------------------------------------------------------	-----------

# Liste des Abréviations

## Liste des Abréviation

NET: Noir ériochrome T

TiO<sub>2</sub>: l'oxyde de titane

ZnO : l'oxyde de zinc

EBT: Eriochrome black T

UV-Vis: Ultraviolet -visible

$\lambda$  : longueur d'onde

BV : la bande de valence

BC : la bande de conduction

C<sub>0</sub>: concentration initiale

C : concentration

## ملخص

يستخدم Eriochrome Black T (NET) في صناعة الأصباغ والمنسوجات ومبيدات الآفات. تدخل هذه المادة إلى البيئة من خلال مياه الصرف الصحي ومياه الزراعة مما يسبب مشاكل بيئية وصحية. تهدف هذه الدراسة إلى تطبيق عمليات أكسدة متقدمة، وهي التحفيز الضوئي باستخدام  $\text{TiO}_2$  و  $\text{ZnO}$  كمحفزات، لتحلل صافي في محلول مائي تحت إشعاع 254 نانومتر و 365 نانومتر. تمت مراقبة التخلص من NET بواسطة قياس الطيف الضوئي بالأشعة المرئية / فوق البنفسجية. أظهرت النتائج أن أفضل عملية أكسدة مستخدمة هي التحفيز الضوئي باستخدام  $\text{ZnO}$  تحت إشعاع 365 نانومتر (UV)، حيث بلغ معدل التحلل حوالي 95%.

## Résumé

Le noir ériochrome T (NET) est utilisé dans la fabrication des teintures, des textiles, et des pesticides. Cette substance pénètre dans l'environnement par les eaux usées et agricoles ce qui entraîne des problèmes écologiques et sanitaires. Cette étude a pour objectif l'application des procédés d'oxydation avancée à savoir, la photocatalyse en utilisant comme catalyseurs le  $\text{TiO}_2$  et  $\text{ZnO}$ , à la dégradation de NET en solution aqueuse sous irradiations 254nm et 365nm. L'élimination de NET a été suivie par spectrophotométrie UV/Vis. Les résultats trouvés montrent que le meilleur procédé d'oxydation utilisé est la photocatalyse avec  $\text{ZnO}$  sous irradiation (UV) 365nm dont le taux de dégradation était de l'ordre de 95%.

**Mots clé** : photocatalyse, pollution,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{TiO}_2$ , NET

## Abstract

Eriochrome black T (EBT) is used in the manufacture of dyes, textiles and pesticides. This substance enters the environment through sewage and agricultural water, causing ecological and health problems. This study aims to apply advanced oxidation processes, namely photocatalysis using  $\text{TiO}_2$  and  $\text{ZnO}$  as catalysts, to the degradation of NET in aqueous solution under 254nm and 365nm irradiations. NET removal was monitored by UV/Vis spectrophotometry. The results showed that the best oxidation process used is photocatalysis with  $\text{ZnO}$  under 365nm (UV) irradiation, the degradation rate of which was around 95%.

**Key-words** : photocatalysis, pollution,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{TiO}_2$ , EBT.

# **Introduction Générale**

### Introduction générale

Le monde est confronté à un problème exubérant dû à la pollution de l'eau. Les composés organiques, à savoir les colorants azoïques, sont de nature toxique et cancérigène, ce qui entraîne des risques majeurs pour la santé. Ils représentent une grave menace pour l'environnement. Il résiste à la dégradation par de nombreux traitements biologiques conventionnels ou procédés chimiques d'adsorption[1].

La présence d'une concentration même infime de colorants dans l'eau déforme non seulement la transparence et les aspects esthétiques de l'eau, mais présente également des effets dangereux. Le noir d'eriochrome T (NET), un colorant anionique mono-azoïque, peut être métabolisé en diphénylamines telles que la benzidine (cancérigène humain bien connu); et le nitronaphtalène qui provoque à la fois une toxicité hépatique et pulmonaire[2].

Par conséquent, la décontamination des effluents industriels chargés de colorants azoïques avant leur rejet est primordiale. Parmi les méthodes couramment rapportées, le procédé photocatalytique est une technique efficace et prometteuse pour l'élimination des polluants organiques même à faible concentration sans formation de produits dangereux secondaires [3].

Des études ont montré que de nombreuses techniques telles que la coagulation, l'ultrafiltration, l'électrocoagulation par ozonation, l'électro flottation, l'électrolyse, l'oxydation et la réduction électrochimiques et les photo catalyseurs ont été des techniques efficaces pour éliminer la pollution par les colorants des eaux usées [4].

La dégradation photocatalytique des polluants organiques est une approche prometteuse pour résoudre les problèmes environnementaux critiques auxquels l'humanité est confrontée aujourd'hui. La photocatalyse convertit l'énergie solaire en énergie hydrogène propre en séparant l'eau et en décomposant les polluants organiques et inorganiques nocifs. La photocatalyse sous lumière solaire est une technique facile, économique et écologique. Ces derniers temps, les semi-conducteurs sont principalement utilisés pour la photocatalyse en raison de la propriété d'ayant un écart étroit entre les bandes de valence et les bandes de conduction. Pour agir comme photo catalyseur, le semi-conducteur doit absorber une énergie supérieure à sa bande interdite. la méthode de dégradation photo catalytique à travers des semi-conducteurs nanostructures est une approche efficace pour éliminer le colorant

## Partie Bibliographique Pollution de L'eau

---

organique d'une solution aqueuse à l'aide de rayons UV ou solaires en raison de son rendement élevé, de son faible coût et de sa faible consommation d'énergie[5].

Sous irradiation les photons, si les photons fournissent l'énergie nécessaire à l'excitation de l'électron de la bande de conduction des semi-conducteurs, l'excitation sur la bande interdite des semi-conducteurs conduit à la création de paires électron-trou. Les charges photo-induites peuvent générer des radicaux pour la dégradation du colorant chimique[6].

Les semi-conducteurs (tels que  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ) sont importants en raison de la structure électronique des atomes métalliques en combinaison chimique, qui se caractérise par une bande de valence remplie et une bande de conduction vide et peut agir comme sensibilisant pour la lumière solaire induisant un processus redox. Par conséquent, dans la présente étude, le  $\text{TiO}_2$ , et le  $\text{ZnO}$  ont été utilisés comme catalyseurs pour la photo dégradation du colorant azoïque nocif noir ériochrome T. Différents paramètres influençant la photo dégradation ont également été étudiés pour le catalyseur le plus actif et les résultats ont été discutés.

Ce mémoire est divisé en deux parties principales :

Nous commençons d'abord par une introduction générale ensuite une partie bibliographique, cette dernière comporte une approche théorique sur la pollution des eaux, les colorants en tant que polluants, et enfin la méthode utilisée dans ce travail qui est la photocatalyse.

Et une partie expérimentale qui englobe les méthodes et matériels utilisés, les résultats obtenus et leur discussion.

Et une conclusion générale à la fin.

**Partie**

**Bibliographique**

### I.1. Introduction

La pollution de l'eau est causée par la décharge d'énergie ou de matières qui dégradent la qualité de l'eau pour les humains, la faune et la flore. La pollution affecte les sources d'eau intérieures comme les lacs, les rivières et les eaux souterraines, ainsi que les eaux maritimes côtières. D'une certaine façon, elle est causée par la croissance démographique et l'industrialisation[7].

On ne saurait trop insister sur l'importance de l'eau pour la subsistance de la vie. Quoique l'utilisation de l'eau courante dans nos maisons, l'élevage du bétail et les cultures dans nos fermes, ou les usages accrus dans l'industrie, restent incommensurables. L'épuisement de ce produit, soit par contamination, soit par une utilisation imprudente, entraîne une sévère conséquence[8].

### I.2. Définition

La pollution de l'eau signifie qu'une ou plusieurs substances se sont accumulées dans l'eau au point de provoquer des problèmes pour les personnes, les animaux et les plantes. C'est en autre terme l'ajout de certaines substances telles que des substances organiques, inorganiques, biologiques, radiologiques, la rend impropre à l'usage. La pollution de l'eau est non seulement confinée aux eaux de surface, mais elle s'est également propagée aux eaux souterraines, à la mer et à l'océan [9] .

### I.3. Types de pollution

Trois grandes familles caractérisent la pollution :

**I.3.1. Pollution physique:** Elle résulte de différents éléments solides entraînés par les rejets domestiques et industriels. On distingue :

**I.3.2. Pollution solide :** elle provient des particules solides apportées par les eaux industrielles, les eaux de ruissellement et issue des décharges de déchets à ciel ouvert[10] .

**I.3.3. Pollution thermique :** causée généralement par les eaux des circuits de refroidissement des usines, en effet tout changement de température de l'eau a des conséquences significatives sur l'équilibre écologique du milieu aquatique naturel et la survie des organismes vivants[11]

## **Partie Bibliographique Pollution de L'eau**

---

**I.3.4. Pollution radioactive** : liée aux rejets des éléments radioactifs par les installations et les centrales nucléaires ainsi que les usines de traitement de déchets radioactifs

### **I.3.5. Pollution chimique**

Le type le plus courant de pollution de l'eau, les produits chimiques peuvent s'infiltrer à la fois dans les sources d'eau souterraines et celles qui se trouvent à la surface de la Terre. En tant que partie intégrante de l'industrie agricole, il n'est pas surprenant qu'une grande partie de la contamination chimique provienne des pesticides et des fongicides utilisés dans l'agriculture, mais les métaux et les solvants des sites industriels sont également les principaux contributeurs[12].

### **I.3.6. pollution microbiologique**

Contrairement à la plupart des autres pollutions, la pollution microbiologique est une forme naturelle de contamination de l'eau. Des micro-organismes tels que des bactéries, des protozoaires et des virus peuvent s'infiltrer dans les réserves d'eau, provoquant des maladies telles que la bilharziose et le choléra. Les humains sont plus sensibles à ce type de pollution dans les endroits où les systèmes de traitement de l'eau adéquats ne sont pas encore en place.

## **I.4. Les causes de la pollution de l'eau**

La pollution de l'eau a des effets néfastes sur l'environnement, les humains, les plantes et les animaux. Une pollution peut survenir si votre entreprise rejette des substances dans les eaux de surface ou les eaux souterraines sans traitement préalable ou accidentellement, par exemple après un déversement.

## **I.5. Les principales causes de pollution comprennent :**

- Déversements ou fuites de contenants d'huile et de produits chimiques
- Effluents commerciaux allant dans les drains d'eau de surface au lieu des drains d'eaux usées, ou directement dans les cours d'eau
- Enlever trop d'eau des eaux de surface et des eaux souterraines
- Ruissellement contenant des engrais et des pesticides provenant de l'agriculture vers les eaux de surface

- Ruissellement contenant du sel pendant les mois d'hiver
- Le limon et le sol des chantiers de construction et l'érosion des berges sur les fermes
- Eaux de lavage et déchets
- Déversements de carburant
- Rejets d'eau chaude
- Les déversements de produits alimentaires, par exemple les produits laitiers et les jus de fruits [13].

### I.6. Sources de pollution de l'eau

Les origines de la pollution de l'eau sont diverses : naturelles ou liées aux activités humaines (domestique, agricole, industrielle...).

• **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 être la cause. Le contact de l'eau avec les gisements minéraux par érosion ou dissolution engendre des concentrations inhabituelles en métaux lourds. Les précipitations entraînent également les polluants de l'atmosphère vers le sol, qui se retrouvent à des teneurs au-delà des normes requises par l'OMS.

Des éruptions volcaniques et des épanchements sous-marins d'hydrocarbures peuvent aussi être à l'origine de la pollution hydrique [14].

• **Pollution domestique** : elle concerne les eaux usées ménagères, ainsi que les eaux rejetées par les installations collectives (hôpitaux, commerces...).

• **Pollution agricole** : elle concerne principalement les eaux contenant des produits issus de l'épandage (engrais, pesticides...) [15].

• **Pollution industrielle** : plusieurs composés sont identifiés comme polluants résultants de l'activité industrielle :

- Colorants (industries du textile...), Produits pharmaceutiques (industries pharmaceutiques, hôpitaux...), Hydrocarbures (industries pétrolières, transports...), Métaux lourds (tanneries, traitements de surface, galvanoplastie, métallurgie...), Acides, bases et produits chimiques divers (industries chimiques, tanneries...) Matières organiques et graisses (abattoirs,

industries agro-alimentaires...), Matières radioactives (centrales nucléaires, traitement des déchets radioactifs...)[16].

### **I.7. Techniques classiques de traitement de l'eau**

Le traitement des effluents industriels peut se faire par différents procédés : physique, membranaire, thermique, biologique ou chimique. Le choix de l'un ou l'autre de ces procédés, dépend de certains paramètres tels que le débit, la composition et la concentration de l'effluent, le type de la réutilisation et la dimension de l'installation [17].

#### **I.7.1. Traitements physiques**

Les procédés physiques permettent de séparer les polluants de l'eau à traiter, comme la décantation, la sédimentation, la floculation, la filtration, la flottation, l'extraction et l'adsorption. Ces techniques sont basées sur des principes simples, facilement applicables et qui peuvent être étendues à grande échelle. Cependant, elles représentent un simple déplacement de la pollution d'un milieu à un autre mais peuvent être couplés avec un processus de destruction de polluants [18].

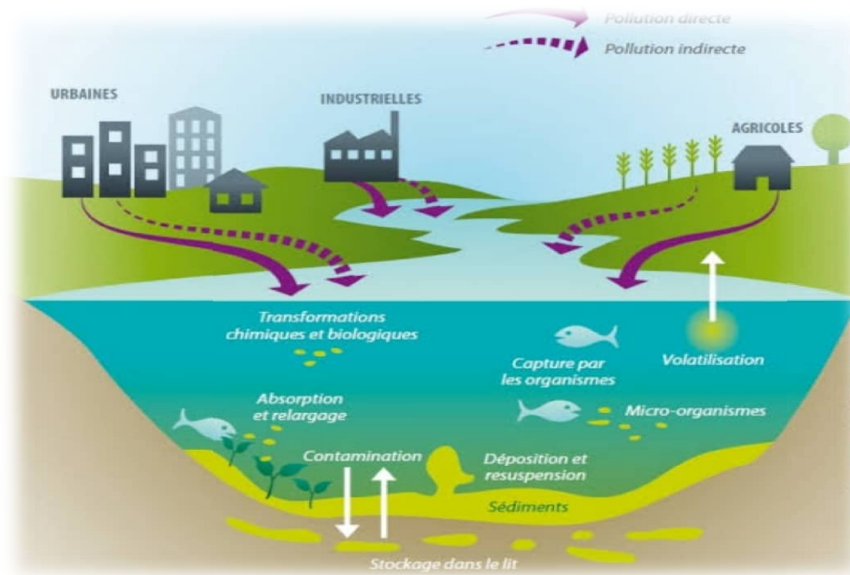
#### **I.7.2. Traitements membranaires**

Ces traitements sont des procédés de séparation utilisant comme agent séparant une membrane. Cette dernière est définie comme une barrière séparant deux compartiments, elle permet l'arrêt des substances non désirables (polluants, bactéries, molécules de colorants) et donc le passage sélectif de l'eau épurée. Son fonctionnement nécessite l'action d'une force motrice pour augmenter la pression de passage de la phase aqueuse à filtrer. Plusieurs types de membranes sont utilisés dans le traitement des eaux à savoir : - Les membranes poreuses dont le diamètre des pores varie de 100 à 10 000 nm pour la microfiltration, de 1 à 100 nm pour l'ultrafiltration et de 0,1 à 1 nm pour la nano filtration. - Les membranes denses telles que les membranes échangeuses d'ions et de l'osmose inverse notamment pour le dessalement de l'eau de mer et la production d'eau ultra pure [19].

#### **I.7.3. Traitements thermiques**

Les traitements thermiques utilisent de hautes températures pour la décomposition des molécules organiques et leurs minéralisations en CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O. Le traitement thermique

couramment utilisé industriellement reste l'incinération. Ces procédés requièrent de grandes quantités d'énergies et devraient donc être limités au traitement d'effluents riches en matière organique ; la combustion de cette dernière compense l'énergie de vaporisation de l'eau. Par ailleurs, ce traitement peut nécessiter la mise en place d'un dispositif de traitement des fumées émises [20].



**Figure 1:** Réactions d'un écosystème aquatique aux pollutions dans un bassin versant.

### I.7.4. Traitements biologiques

La présence de polluants organiques dans les eaux constitue un danger réel et leur dégradation par des micro-organismes est le traitement biologique que les écosystèmes utilisent pour l'épuration des milieux naturels. Ces procédés biologiques se produisent selon deux modes : traitements aérobie en présence de l'oxygène et traitement anaérobie en son absence [21].

#### I.7.4.1. Traitement aérobie

Des réacteurs à lits bactériens, employés à cet effet, constitués d'une unité de boue activée où les polluants sont décomposés par des bactéries en milieu aéré. Après épuration, la boue est séparée des eaux usées par sédimentation dans un décanteur. Par la suite, une partie de cette boue est recyclée et le surplus est évacué après pressage ou centrifugation. Cette

technique a été longtemps un moyen de traitement pour beaucoup de polluants organiques et a montré son efficacité pour une catégorie de rejets textiles [22].

### **I.7.4.2. Traitement anaérobie**

En absence d'oxygène, la digestion anaérobie des matières organiques conduit à une minéralisation produisant  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  et  $\text{H}_2\text{O}$ . Ce procédé présente une efficacité importante dans le traitement des effluents chargés en matière organique et caractérisés par une DCO élevée . Ce procédé utilisé dans les stations d'épuration des eaux usées permet de produire de grandes quantités de biogaz (composé essentiellement de méthane) [23]. La réduction de la pollution par ces procédés biologiques est parfois limitée, ce qui fait appel à un couplage avec d'autres techniques qui permettront de réduire la charge polluante.

### **I.7.5. Procédés hybrides**

Toute technique de traitement présente des avantages et des inconvénients. Un traitement unique peut difficilement dépolluer un effluent contenant des polluants d'origines diverses. Aussi, la combinaison de plusieurs techniques existantes permet de tirer profit des avantages de chacune d'entre elles. A titre d'exemple, l'ozonation couplé aux traitements biologiques pour le l'élimination de colorants textiles [24].

# *CHAPITRE 02*

## *LES COLORONTSE*

### **I.8. Historique**

Depuis le début de l'humanité, les colorants ont été appliqués dans pratiquement toutes les sphères de notre vie quotidienne pour la peinture et la teinture du papier, de la peau et des vêtements, etc. Jusqu'à la moitié du 19<sup>ème</sup> siècle, les colorants appliqués étaient d'origine naturelle. Des pigments inorganiques tels que l'oxyde de manganèse, l'hématite et l'encre étaient utilisés. Par ailleurs, des colorants naturels organiques ont été appliqués, surtout dans l'industrie textile. Ces colorants sont tous des composés aromatiques qui proviennent essentiellement des plantes, telles que l'alizarine et l'indigo. L'industrie des colorants synthétiques est née en 1856 quand le chimiste Anglais William Henry Perkin, dans une tentative de synthèse de la quinine artificielle pour soigner la malaria, a obtenu la première matière colorante synthétique qu'il appela « mauve » (aniline, colorant basique). Perkin a breveté son invention et il a installé une chaîne de production, qui serait bientôt suivie par d'autres. De nouveaux colorants synthétiques commencent à paraître sur le marché. Ce processus a été stimulé par la découverte de la structure moléculaire du benzène en 1865 par Kekulé. En conséquence, au début du 20<sup>ème</sup> siècle, les colorants synthétiques ont presque complètement supplantés les colorants naturels [25,26].

### **I.9. Définition**

Un colorant est une matière chimique capable de se fixer sur un support, la coloration plus ou moins intense des différentes substances est liée à leur constitution chimique. Les premières matières colorantes étaient d'origines végétales (garance, indigo, gaude, campêche) ou même animales (cochenille). A l'heure actuelle, presque la totalité des matières colorantes employées sont des dérivées des hydrocarbures contenus dans le goudron de houille. L'affinité du colorant pour la fibre est particulièrement développée pour les colorants qui possèdent un caractère acide ou basique accentué. Ces caractéristiques propres aux colorants organiques accroissent leur persistance dans l'environnement et les rendent peu disposés à la biodégradation [27].

### **I.10. Classification des colorants**

Les colorants présentent une diverse structure considérable et ils sont classifiés de plusieurs manières, classification selon leur constitution chimique, tinctoriale et technique : [28]

#### **I.10.1. Classification selon la constitution chimique**

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupement chromophore.

**•Les colorants azoïques**

Les colorants azoïques sont caractérisés par la présence au sein de la molécule d'un groupement azoïque (-N=N-) reliant deux noyaux benzéniques. Cette catégorie de colorant est actuellement la plus répandue sur le plan de l'application, puisqu'ils représentent plus de 50% de la production mondiale de matières colorantes [29,30].

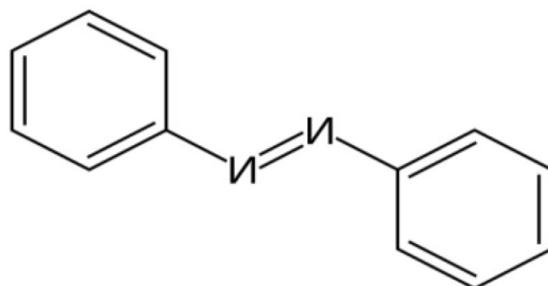


Figure2 : Exemple de colorant Azoïque.

**• Les colorants indigoïdes**

Sont utilisés comme colorant en textile, comme additifs en produits pharmaceutiques, la confiserie, ainsi que dans des Diagnostiques médicales [31,32].

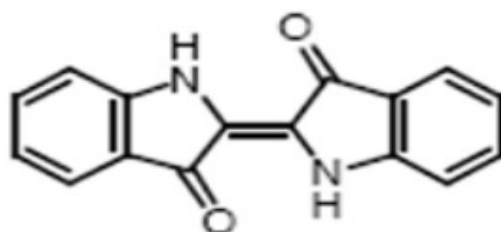


Figure 3 : structure de colorant indigoïdes

**•Les colorants anthraquinoniques**

Toutefois, une teinture uniforme est obtenue plus facilement avec les anthraquinoniques car ils ont une taille moléculaire plus faible. Par conséquent, ce type de colorants est plus adapté à la teinture en nuances claires alors que les colorants azoïques, qui ont une taille moléculaire plus importante et qui sont moins chers, conviennent mieux pour l'obtention de nuances foncées [33].

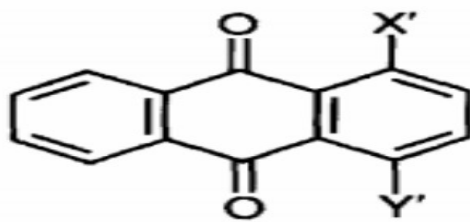


Figure 4 : Structure d'anthraquinoniques

#### •Les colorants phtalocyanines

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.) [34].

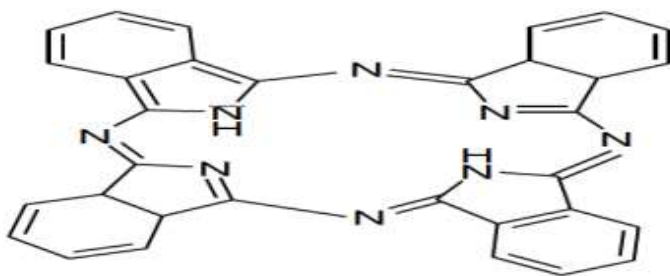


Figure 5 : Structure de la phtalocyanine

#### •Les colorants xanthènes

Les xanthènes sont des composés organiques tricycliques. Ils sont constitués d'un cycle de pyrame encadré par deux cycles de benzène. Les colorants de cette famille sont caractérisés par une intense fluorescence. Ils sont utilisés comme colorants alimentaire, cosmétique, textile et pour l'impression [35].

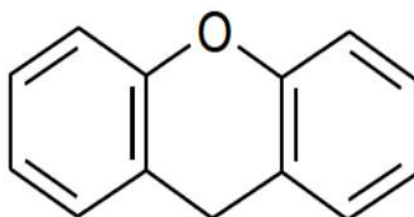


Figure6 : structure du xanthène

**•Les colorants nitrés et nitrés**

Forment une classe de colorants très limitée en nombre et relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés, du fait de leur prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro (-NO<sub>2</sub>) en position ortho d'un groupement électro-donneur (Hydroxyle ou groupes aminés) [36].

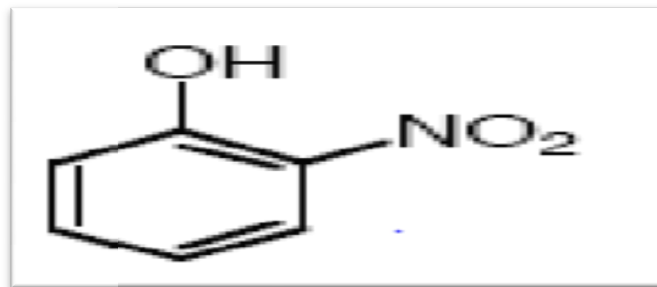


Figure 7: Exemple de colorant nitré

**I.10.2 Classification tinctoriale**

La classification tinctoriale intéresse le teinturier. Les éléments clés sont la solubilité du Colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et sur la nature de la Fixation. On distingue différentes catégories tinctoriales définies cette fois par les Auxochromes[37].

**a) Les colorants acides ou anioniques**

Solubles dans l'eau grâce à leurs groupements Sulfonates ou carboxylates, ils sont ainsi dénommés Parce qu'ils permettent de teindre les fibres animales (Laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide [38].

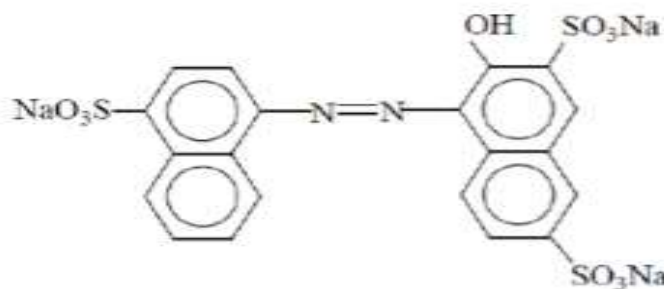
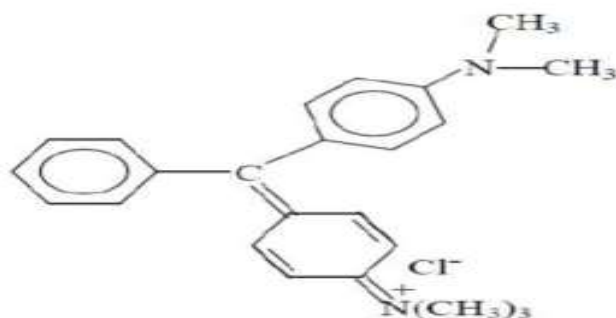


Figure 8 : structure de Colorant acide

**b) Les colorants basiques ou cationiques**

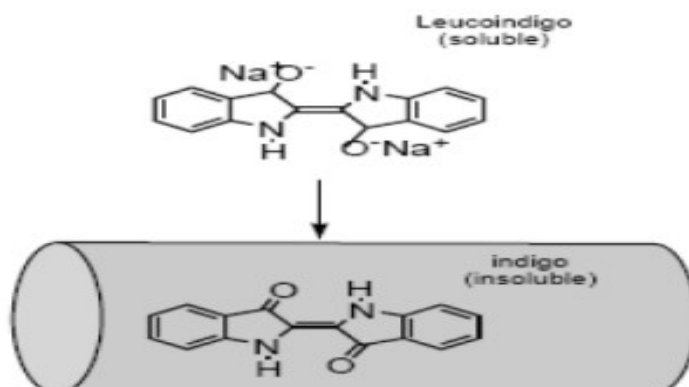
Sont des sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. Les liaisons se font entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres. En phase de disparaître dans la teinture de la Laine et de la soie, ces colorants ont bénéficié d'un regain d'intérêt avec l'apparition des fibres acryliques, sur lesquelles ils permettent des nuances très vives et résistantes [39].



**Figure 9:** structure de Colorant basique

**c) Les colorants de cuve**

Les colorants de cuve sont insolubles et doivent être transformés en leuco dérivés par réduction alcaline. La teinture termine par la réoxydation in situ du colorant sous sa forme insoluble initiale. Réputés pour leur bonne résistance aux agents de dégradation, les colorants de cuve sont encore utilisés, à l'image de l'indigo pour la teinture des articles jean ou denim [40].



**Figure 10 :** Exemple de Colorant de cuve

## d) Les colorants directs

Ce sont des colorants à caractère anioniques; ils sont solubles dans l'eau et utilisés en solution aqueuse.

La solubilité de ces colorants dans l'eau est réduite par l'addition des sels neutres de métaux Alcalins (sulfate de sodium, chlorure de Sodium etc.) sont utilisés à la teinture des tissus de doublures, des fils de laine, des tapis et pour beaucoup d'articles à bon marché [41].

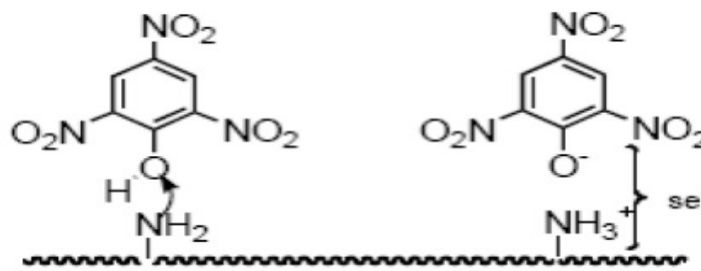


Figure 11 : structure de Colorant direct.

## e) Les colorants à mordants

Les colorants à mordants contiennent généralement un ligand fonctionnel capable de réagir fortement avec un sel d'aluminium, de chrome, de cobalt, de cuivre, de nickel ou de fer pour donner différents complexes colorés avec le textile [42]

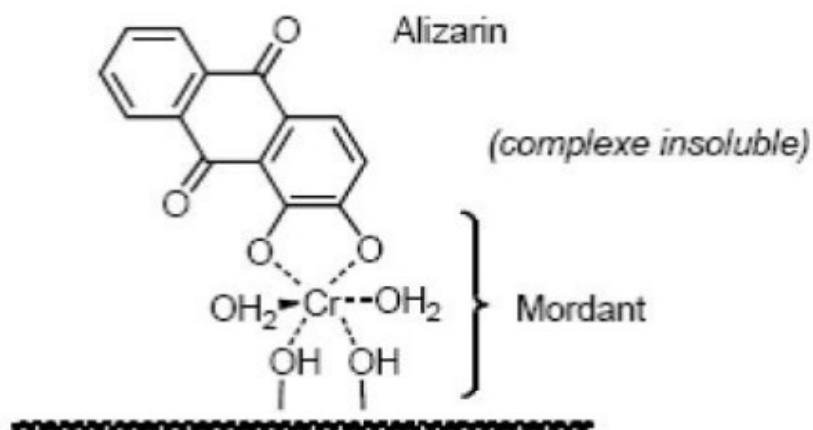


Figure 12 : Exemple de Colorant à mordants.

**f) Les colorants dispersés**

Les colorants dispersés (ou dispersifs) donnent des couleurs stables à la lumière, aux acides, au formaldéhyde et aux actions thermiques. Ils sont non-ioniques, insolubles dans l'eau et sont utilisés pour la coloration sous forme de dispersion aqueuse. Pratiquement insolubles dans l'eau, ils sont par contre solubles dans la phase organique des fibres dépourvues de groupement acide ou basique (fibres synthétiques telles que polyester, Polyamide, poly acrylonitrile...). Ils sont importants pour la teinture de l'acétate de cellulose et des fibres synthétiques [43].

**I.10.3. Classification technique****• Les colorants naturels**

Ils sont très répandus, surtout dans les plantes (bois, racines, graines, fleurs et fruits) et même dans les micro-organismes et le corps des animaux. On les trouve à l'état libre ou liés à des glucides ou des protéines, exemple : garance, cochenille, indigo, pourpre. Aujourd'hui, l'importance économique des colorants organiques naturels a beaucoup diminué. Du fait de leur cherté, on ne les utilise dans l'industrie textile, du cuir et du papier que pour des traitements spéciaux. Ils restent, en revanche très utilisés dans les produits alimentaires, cosmétiques et pharmaceutiques soumis à des réglementaires plus stricte.

**• Les colorants synthétiques**

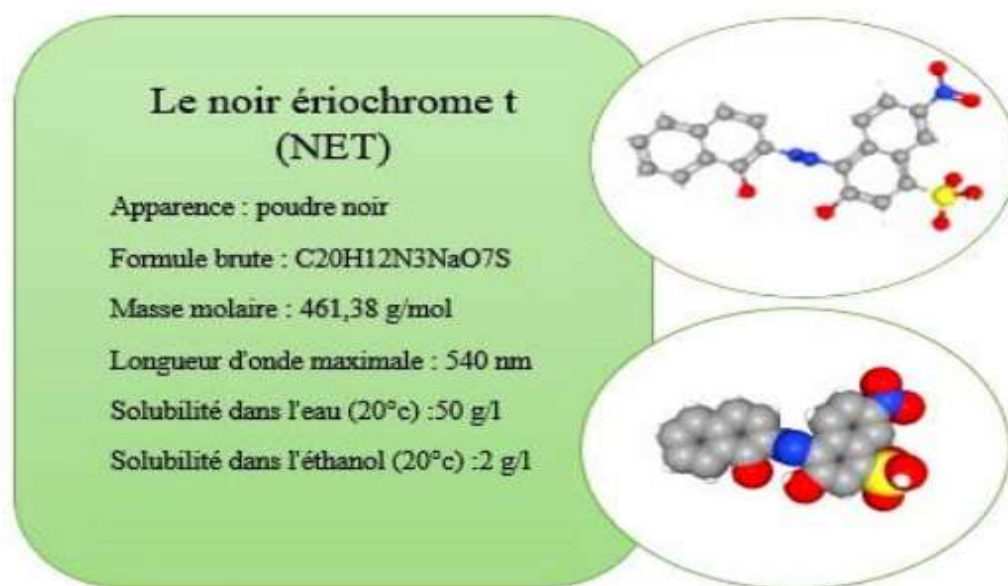
Les colorants synthétiques dominent aujourd'hui le marché surtout que leurs propriétés peuvent être précisément adaptées à leur utilisation. Tous ces colorants sont synthétisés principalement à partir des produits pétroliers, notamment du benzène et de ses dérivés (toluène, naphthalène, xylène et anthracène) [44], 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 et à la variété de leurs couleurs comparées aux colorants naturels [45].

La dénomination des colorants commerciaux est loin de présenter la rigueur de celle des composés chimiques parce que, d'une part ce ne sont généralement pas des produits purs et que, d'autre part, les fabricants préfèrent très souvent ne pas en divulguer la composition exacte. Cela a conduit, sous une inspiration poétique, à baptiser les premiers colorants de noms de plantes (mauvéine, fushine, garance, etc.) puis de noms de minerais (vert malachite, auramine, etc.). Par la suite, ils furent désignés selon la constitution chimique du composé de base (bleu de méthylène, noir d'aniline, vert naphthalène, etc.). Actuellement, les fabricants de matières colorantes déposent des marques protégées qui ne donnent aucune indication sur la structure, mais caractérisent la nuance et les procédés d'application. Ainsi, chaque colorant est

désigné par sa couleur, sa marque commerciale et un code qui permet d'insister sur une nuance (par exemple : R = red ; Y = Yellow ou G= green; B= bleu ; 2B = more Blue, etc.) ou une qualité (L =résistant à la lumière). La production totale mondiale de colorants est estimée à 800millions tonnes/an [46].

#### I.10.4.Le Noir Eriochrome-T

Le noir ériochrome T (NET) est un composé azoïque, cancérigène par nature. Il est principalement utilisé comme indicateur dans les titrages complexométriques pour la détermination de la dureté totale de l'eau due à des éléments comme le calcium, le zinc, le magnésium et d'autres ions métalliques[47],c'est un colorant synthétique largement utilisé dans l'industrie textile, dont la dégradation biologique difficile [48]. La structure du colorant noir d'ériochrome T est représentée dans la Figure 13[49].



**Figure 13** : caractéristiques physiques et chimiques du Noir ériochrome T

#### I.10.5.Toxicité des colorants

La prise de conscience quant à la dangerosité de certains colorants a commencé vers 1890 où l'on surveillait essentiellement les teneurs en cuivre, en arsenic et en plomb dans les colorants synthétiques ou minéraux. Cependant, bien que des toxicologues aient auparavant mis en évidence chez des animaux le risque de cancer lié à l'ingestion de certains colorants azoïques rouges, ce n'est qu'après la Seconde Guerre Mondiale que de sérieux testes biologiques ont abouti à la remise en cause de la plupart des colorants utilisés. Dès lors, une

réglementation plus exigeante a été instaurée entre 1940 et 1960, induisant la décroissance du nombre de colorants portés sur les listes d'autorisation. En 1960, tout colorant mis sur le marché est systématiquement soumis à des tests toxicologiques. [50].

#### **I.10.6. Impact des colorants sur l'environnement**

L'utilisation des colorants peut entraîner des dangers soit sur l'environnement, la production et l'utilisation des colorants naturels sont beaucoup moins polluantes que celle de la plupart des colorants et pigments de synthèse qui génèrent, des sous-produits nocifs, lorsque ces rejets sont déversés directement dans le milieu naturel sans aucun traitement spécifique des constituants toxiques. Ces colorants sont pour la plupart synthétiques et représentent aujourd'hui un large groupe de composés chimiques. La production mondiale de ces colorants de synthèse est évaluée à 700 000 tonnes/an. Une partie de ces colorants, approximativement 140 000 tonnes/an, sont rejetées lors des étapes de fabrication et coloration des tissus. Les industries textiles, est plus particulièrement les phases de teinture sont nuisibles pour la santé, comme certains colorants azoïques cancérigènes, et engendrent une pollution des eaux de surface et des nappes phréatiques. L'hétérogénéité de la composition des produits utilisés pour teindre fait qu'il est extrêmement difficile d'atteindre des niveaux de pollution satisfaisants, c'est-à-dire les seuils imposés par les normes environnementales, après traitement par les techniques utilisées [51].

Beaucoup de colorants sont visibles dans l'eau même à de très faibles concentrations (< 1 mg L<sup>-1</sup>). Ainsi, ils contribuent aux problèmes de pollution liés à la génération d'une quantité considérable d'eau usée contenant des colorants résiduels [52].

# *CHAPITRE 03*

## *Photocatalyse Hétérogène*

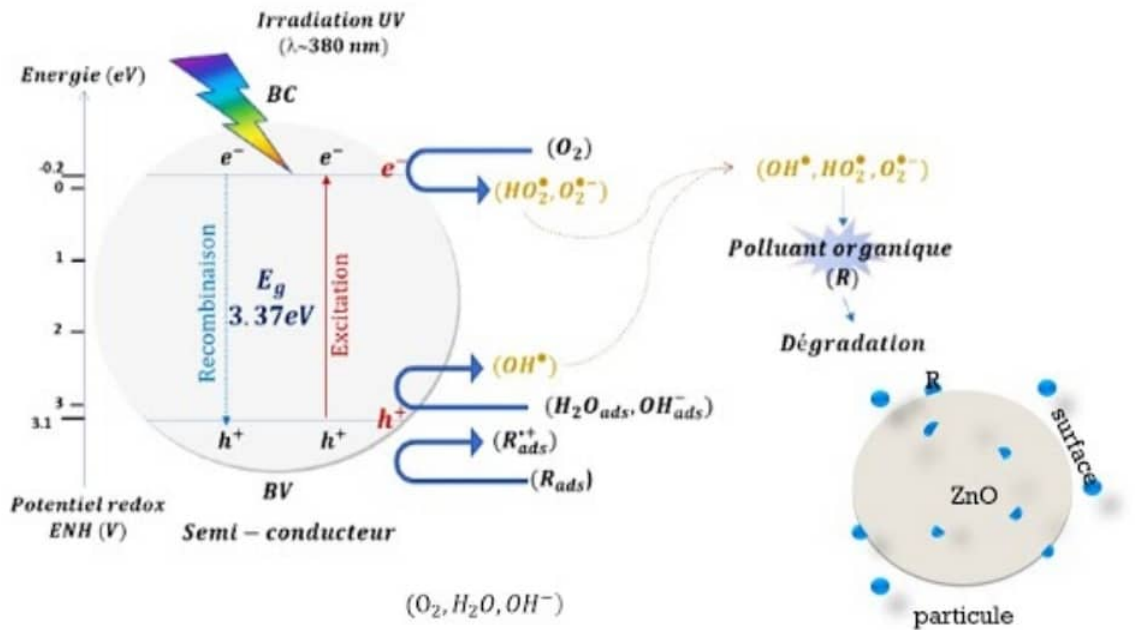
### I.11. Définition

La Photocatalyse hétérogène Cette technique compte parmi les procédés étudiés ces trente dernières années. Le terme photocatalyse désigne l'accélération de la vitesse d'une réaction photo-induite en présence d'un catalyseur. La photocatalyse hétérogène désigne l'excitation d'un semiconducteur par un rayonnement, donne lieu à des modifications électroniques au niveau de sa structure, engendrant la formation de radicaux responsables de réactions d'oxydoréduction avec différents composés adsorbés à sa surface, [53]. Le photocatalyseur est un semiconducteur présentant une conductivité électrique intermédiaire entre les isolants et les métaux. Un semi-conducteur serait isolant à une température de zéro kelvin (zéro absolu), contrairement à un métal. Plusieurs photocatalyseurs tel que :  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{ZnS}$ ...etc, ont été testés pour la dégradation photochimique des substances chimiques organiques [54].

### I.12. Principe de la photo catalyse hétérogène

La photocatalyse est un procédé catalytique hétérogène. La notion de catalyse indique que la technique permet d'accélérer une réaction thermodynamiquement possible par l'abaissement de son énergie d'activation. Pour cela, une substance catalytique est utilisée. Elle prend part à la réaction et est régénérée en fin de réaction. Elle est donc théoriquement utilisable à l'infini. La notion d'hétérogénéité indique que la substance catalytique et les réactifs forment plusieurs phases. En photocatalyse, la substance catalytique est solide et les réactifs liquides ou gazeux.

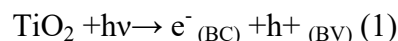
La photocatalyse hétérogène se distingue de la catalyse par le fait qu'il est nécessaire d'appliquer un rayonnement électromagnétique au catalyseur solide ou photocatalyseur pour qu'il devienne actif. La particularité principale d'un semi-conducteur photocatalyseur est de présenter un saut énergétique, appelé aussi transition interdite (ou gap), entre sa bande de valence (BV) et sa bande de conduction (BC). L'absorption d'un photon d'énergie au moins égale à ce gap entraîne l'occupation par un électron d'une orbitale vacante de la bande de conduction, créant ainsi une paire électron-trou. L'électron ( $e_{BC}$ ) et le trou ( $h^+ BV$ ) ainsi formés vont pouvoir réagir avec les molécules adsorbées à la surface du semi-conducteur pour donner des espèces radicalaires : il s'agit de réactions d'oxydo-réduction gouvernées par les potentiels redox des réactifs adsorbés et par la position des bandes de valence et de conduction du semi-conducteur (Figure 14).



**Figure 14** : Mécanisme de photo-excitation d'un semi-conducteur par l'irradiation UV.

Le gap énergétique est donc à la base du processus de photocatalyse, sa largeur déterminant la longueur d'onde à partir de laquelle le semi-conducteur est actif. L'énergie des photons doit donc être adaptée à l'absorption du semi-conducteur. Pour le  $\text{TiO}_2$  par exemple, la différence d'énergie entre les bandes de valence et de conduction étant de 3,2 eV, cela impose un rayonnement tel que  $\lambda \leq 400 \text{ nm}$ . La photocatalyse peut donc se décomposer en deux phénomènes qui interviennent simultanément : l'activation du photocatalyseur et la réaction catalysée. Sous l'effet d'une irradiation UV dont l'énergie des photons ( $E_{hv}$ ) est supérieure ou égale à la différence d'énergie entre les bandes de valence (BV) et de conduction (CB). L'activation du photocatalyseur se déroule en trois étapes :

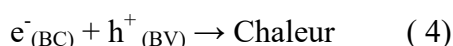
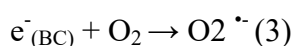
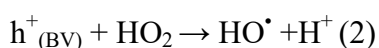
- Absorption des photons par le semi-conducteur photocatalyseur,
- Création de paires électron( $e_{BC}$ )/trou ( $h^+_{BV}$ ) photo- induites dans le photocatalyseur (Equation 1),



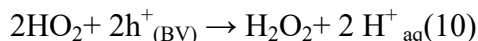
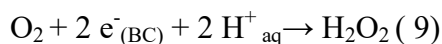
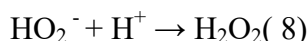
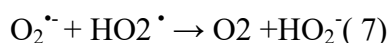
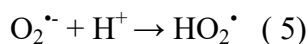
- Migration des pairs électrons ( $e_{BC}$ )/trou ( $h^+_{BV}$ ) vers la surface du photocatalyseur. Lors de cette migration, une majeure partie des paires électron/trou se recombinent avant d'atteindre la surface.

La réaction catalysée se déroule en cinq étapes :

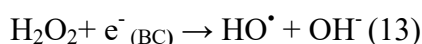
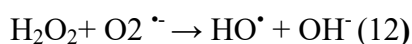
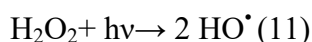
- Transfert des réactifs de la phase fluide (gaz ou liquide) au solide,  $\rightarrow$  Adsorption des réactifs à la surface du photocatalyseur,
- Réaction en phase adsorbée soit par transfert électronique entre les réactifs et les paires électron ( $e_{BC}^-$ )/trou ( $h^+_{BV}$ ) (réactions d'oxydoréduction), soit entre les réactifs et des radicaux formés eux-mêmes par transfert électronique (réactions radicalaires). Les entités ainsi formées peuvent ensuite réagissent à la surface du catalyseur, soit avec un accepteur d'électrons (i.e., oxydant), soit avec un donneur d'électrons (i.e., réducteur). Ainsi, des radicaux hydroxyles sont formés à la surface du catalyseur par oxydation des molécules d'eau adsorbées. Les radicaux superoxydes et perhydroxyles sont également formés par les réactions entre les électrons et l'oxygène adsorbé. En fait, les principales réactions mises en jeu sont les suivantes (Equations 2-4) [55,56]



La recombinaison des électrons et des trous est le principal facteur limitant les vitesses d'oxydation des substrats organiques. En milieu aqueux, la réaction qui génère les  $HO^\bullet$  à partir des groupes OH présents à la surface du dioxyde de titane est très importante. De plus, du peroxyde d'hydrogène peut être formé dans la solution ou à l'interface solide-liquide grâce aux réactions suivantes (Equations 5-10):



Le radical  $HO^\bullet$  peut donc être formé de nouveau à partir du peroxyde d'hydrogène généré (Equations 11-13), [57]:



Les entités  $e^-_{CB}$  et  $h^+_{VB}$  peuvent toutes deux contribuer directement à la dégradation de composés organiques à la surface du catalyseur, car leur potentiel est suffisant pour réduire ou oxyder respectivement de nombreuses molécules organiques: entre +0,5 et -1,5V/ENH, et entre

## Partie Bibliographique Photocatalyse Hétérogène

---

+1 et 3,5 V/ENH, respectivement [58]. En outre, ils participent à la formation de radicaux dans le milieu. Ainsi, les trous peuvent réagir avec des ions hydroxydes ou des molécules d'eau pour former les radicaux hydroxyles, tandis que les électrons de la bande de conduction sont captés par des molécules d'oxygène pour générer des radicaux ( $O_2^{\cdot -}$ ) ou du peroxyde d'hydrogène en présence ( $H_2O_2$ ) de protons ainsi formés jouent un rôle essentiel dans l'oxydation des substrats en solution [59]. En fait, en vue d'une minéralisation, les espèces oxydantes les plus réactives dans un tel système sont  $h^+$  VB et  $HO^{\cdot}$

- Désorption des produits de réaction.
- Transfert des produits dans la phase fluide.

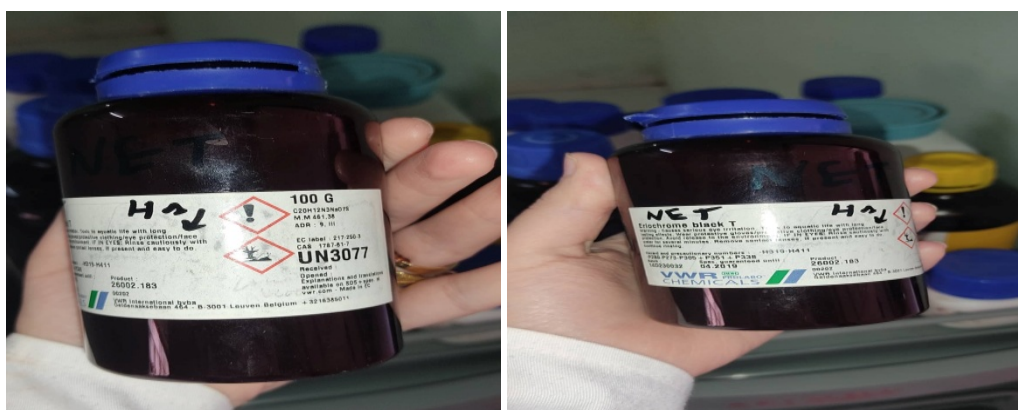
# **Partie Expérimentale**

## II.1. Introduction :

Le but de ce travail est la dégradation d'un colorant organique, Noir d'ériochrome T noté NET par photocatalyse en utilisant comme catalyseur l'oxyde de titane (TiO<sub>2</sub>) et l'oxyde de zinc (ZnO) dans différentes conditions. Matériels et Méthodes Dans ce travail nous avons utilisé le NET produit par VWR CHEMICALS, le TiO<sub>2</sub> produit par BiochemChemopharma, et le ZnO produit par Sigma Aldrich. Leurs caractéristiques physico-chimiques sont regroupées dans le tableau (1)

**Tableau 1** : Les caractéristiques physico-chimiques des Réactifs

Réactifs	Formule brute	Fournisseur	Pureté (%)
Noir ériochrome T	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub> N <sub>3</sub> NaO <sub>7</sub> S	VWR CHEMICALS	100
l'oxyde de titane	TiO <sub>2</sub>	BIOCHEM Chemopharma	99.5
l'oxyde de zinc	ZnO	Sigma-Aldrich	99-100.5



**Figure 15:**le noir erichrome T NET



Figure 16 : Les produits utilisés

## II.2.Méthodes :

### II.2.1.Préparation de la solution mère du NET

La solution mère du NET a été préparée en dissolvant 10 mg de NET dans un litre d'eau distillée.



Figure 17 : La solution mère de NET

## II.3.Essais photocatalytiques :

Les essais photocatalytiques ont été effectués dans une chambre UV, avec un agitateur pour assurer un mélange continu du photocatalyseur dans la solution. Deux lampes UV ou visible avec un pic d'émission principal à 254 nm et 365 nm. Dans 200 ml de solution aqueuse contenant  $10 \text{ mg.L}^{-1}$  de concentration de noir d'ériochrome T, une masse de photocatalyseur a été dispersée. Le test photocatalytique sous UV ou lumière visible a été effectué jusqu'à 140 min. 10 ml de la solution ont été pris, puis filtré pour enlever les poudres de catalyseurs avant la mesure de la concentration. Pour mesurer la concentration du colorant,

un spectrophotomètre UV-vis a été utilisé pour analyser l'absorbance de noir d'ériochrome T à la longueur d'onde de 580 nm.

Les expériences ont été faites avec deux types de catalyseur (ZnO et TiO<sub>2</sub>) la concentration pour chaque photocatalyseur varie pour choisir la meilleure concentration de chaque catalyseur pour le traitement du colorant noir d'ériochrome T (0.2g, 0.5g et 0.8g).

Le pH des solutions a été mesurée après l'ajout de la masse de catalyseur il varie de 6.8 à 8.

Le % de la dégradation du NET a été calculé à l'aide de la formule suivante :

$$\% \text{ dégradation} = \frac{(C_0 - C) \times 100}{C_0}$$

Où :  $C_0$  = concentration initiale de colorant

C = concentration de colorant après photodégradation.



**Figure 18 :** Solution préparée de différentes masses (0.2g, 0.5g, 0.8g et 1g) de catalyseur (TiO<sub>2</sub> et ZnO).



**Figure 19:** les étapes de dégradation photocatalyse



Figure 20: chambre d'observation UV



Figure 21 : Spectrophotomètre UV visible

#### II.4. Etablissement de la courbe d'étalonnage

A partir de la solution mère de NET à 10 ml, nous avons préparé les solutions standards de concentrations de 10 mg /L. Ces solutions sont laissées au repos pendant au moins 10 minutes. Le témoin est l'eau permutée. Les solutions sont ensuite dosées par spectrométrie UV-VIS à 528 nm et nous avons calculé l'absorbance moyenne de ces étalons. A partir de ces valeurs moyennes, nous avons tracé la courbe d'étalonnage (Figure 23)

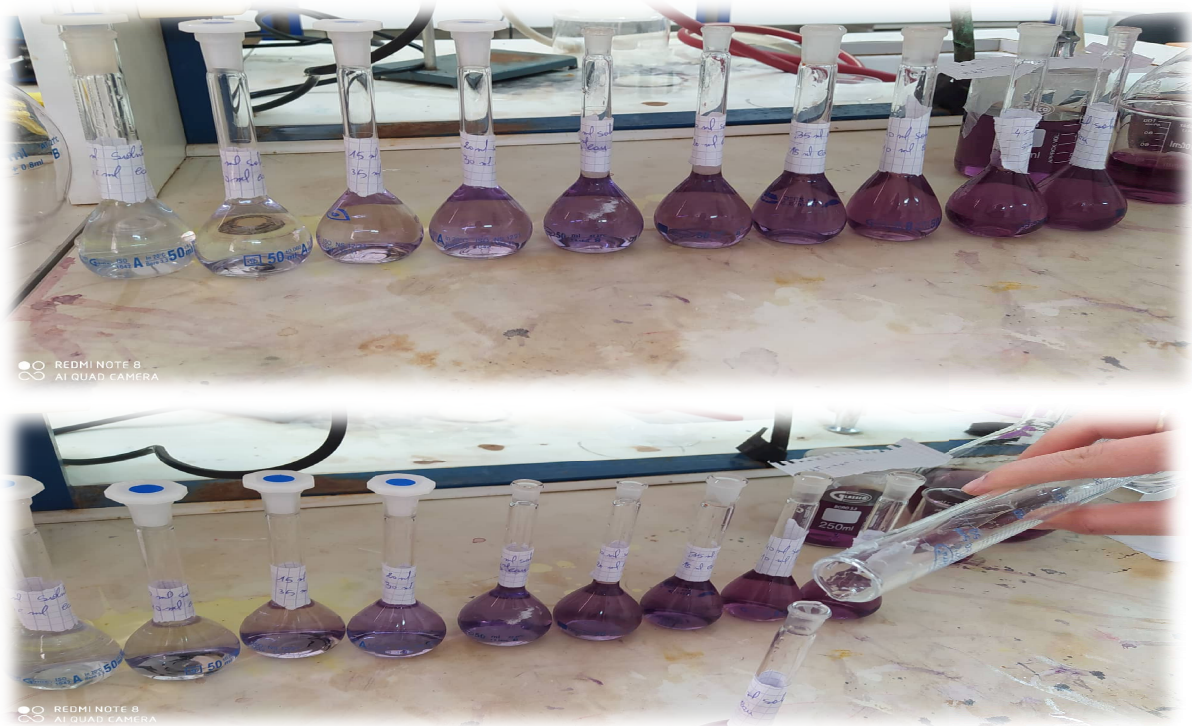


Figure 22: Solutions filles pour l'établissement de la courbe d'étalonnage

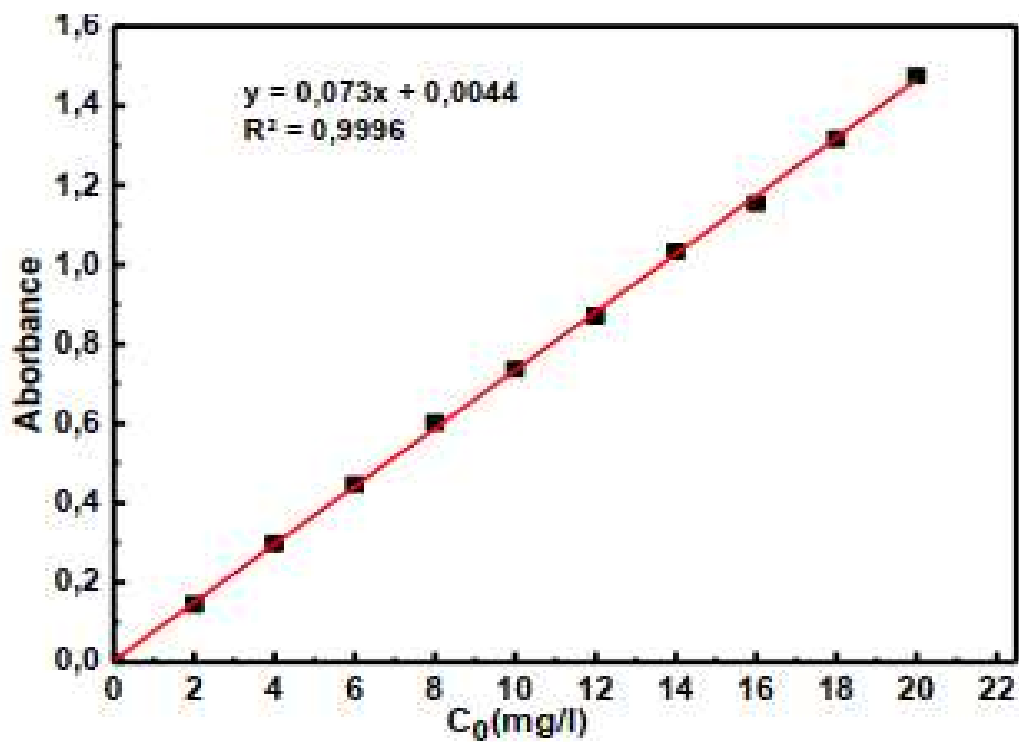


Figure 23 : Courbe d'étalonnage de noir eriochrome T (NET)

L'allure de cette courbe semble être satisfaisante et la valeur du coefficient  $R^2$  est très proche de l'unité (0.9996) ce qui indique une bonne corrélation.

### II.5. Résultats de l'activité photocatalytique de ZnO et TiO<sub>2</sub> à 254 nm

Les figures (24,25) montrent les résultats de la dégradation de du NET et le taux de dégradation en fonction du temps d'irradiation avec une masse de 0.2 g de ZnO et TiO<sub>2</sub>, sous irradiation de 254 nm, la dégradation avec le ZnO est de l'ordre de 45% tandis que pour le TiO<sub>2</sub> est de 31.5%. En particulier, l'échantillon de ZnO a démontré une performance photocatalytique supérieure à celle de TiO<sub>2</sub>.

La même performance de ZnO a été remarquée Figures (26- 29 ) pour la dégradation de NET en utilisant 0.5 g et 0.8g de catalyseur et elle est meilleure par rapport au TiO<sub>2</sub> , les valeurs de taux d'élimination respectivement pour ZnO/0.5g,ZnO/0.8g,TiO<sub>2</sub>/0.5g et TiO<sub>2</sub>/0.8g sont 75%, 72%, 55% et 32%.

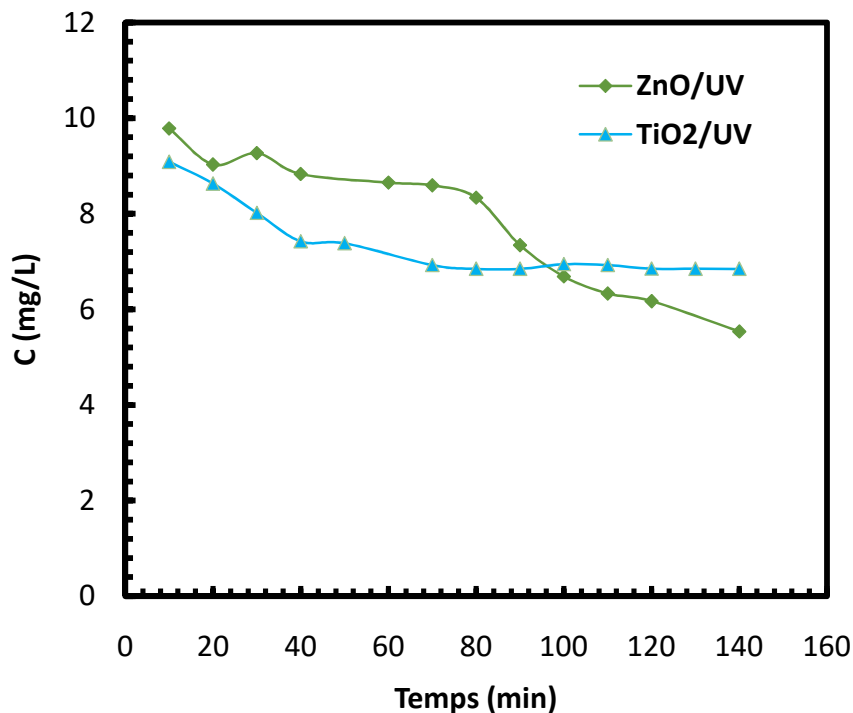


Figure 24 : Dégradation du NET par photocatalyse avec 0.2 g de ZnO et TiO<sub>2</sub> à 254nm

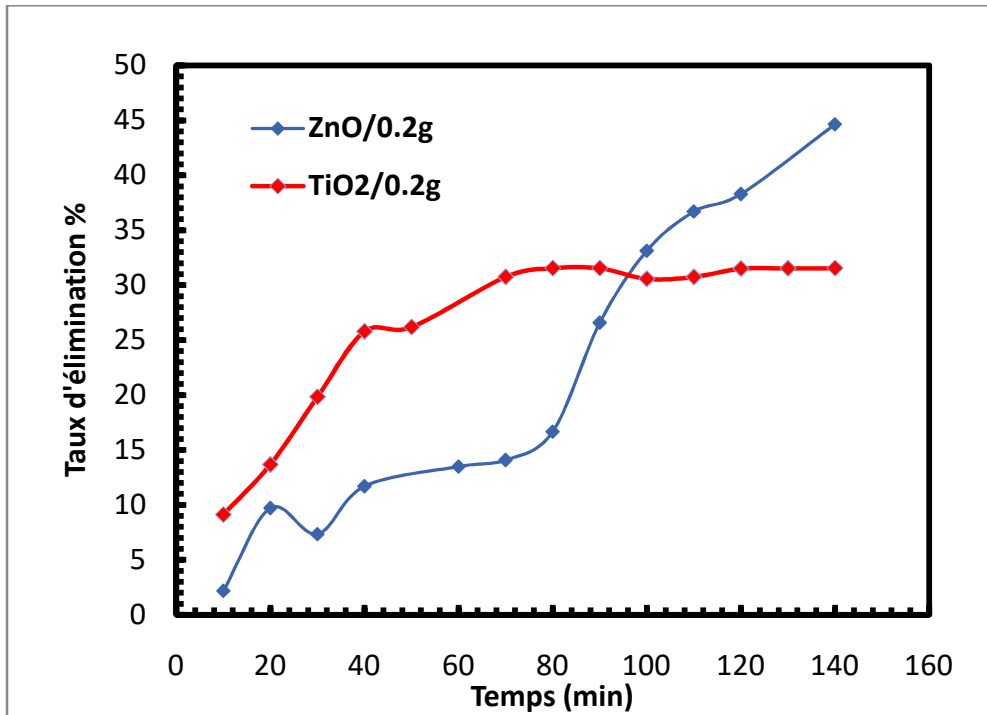


Figure 25 : Taux d'élimination du NET par photocatalyse avec 0.2 g de ZnO et TiO<sub>2</sub> à 254nm

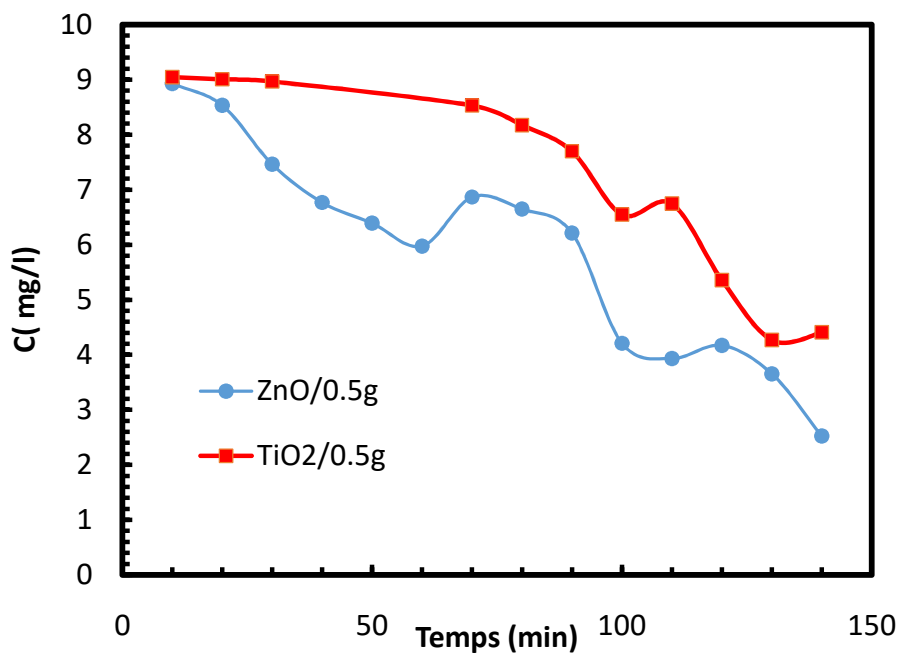


Figure 26 : Dégradation du NET par photocatalyse avec 0.5 g de ZnO et TiO<sub>2</sub> à 254nm

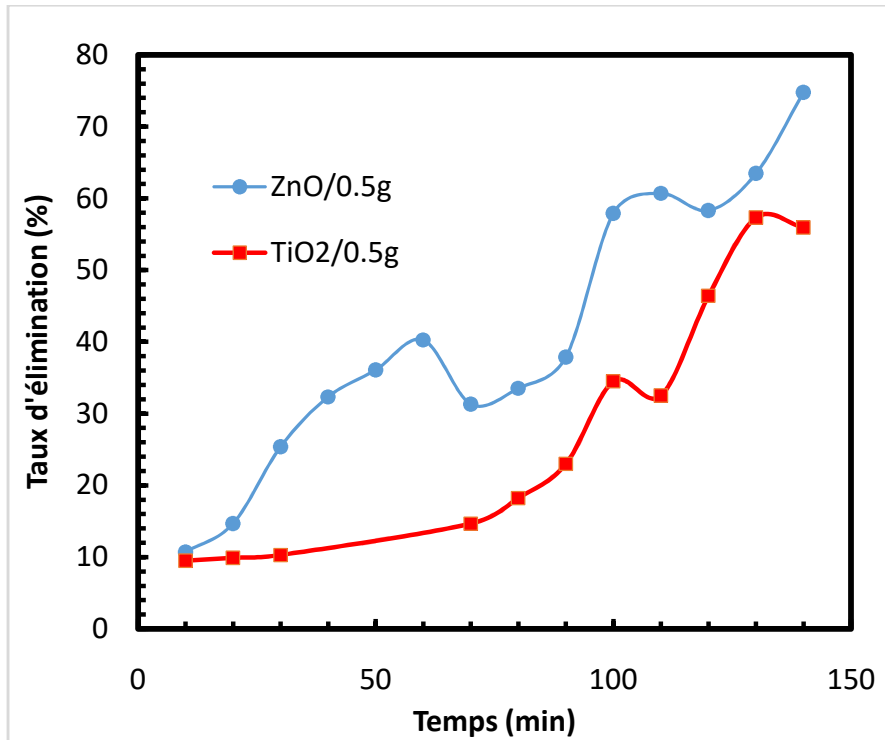


Figure 27 : Taux d'élimination du NET par photocatalyse avec 0.5 g de ZnO et TiO<sub>2</sub> à 254nm

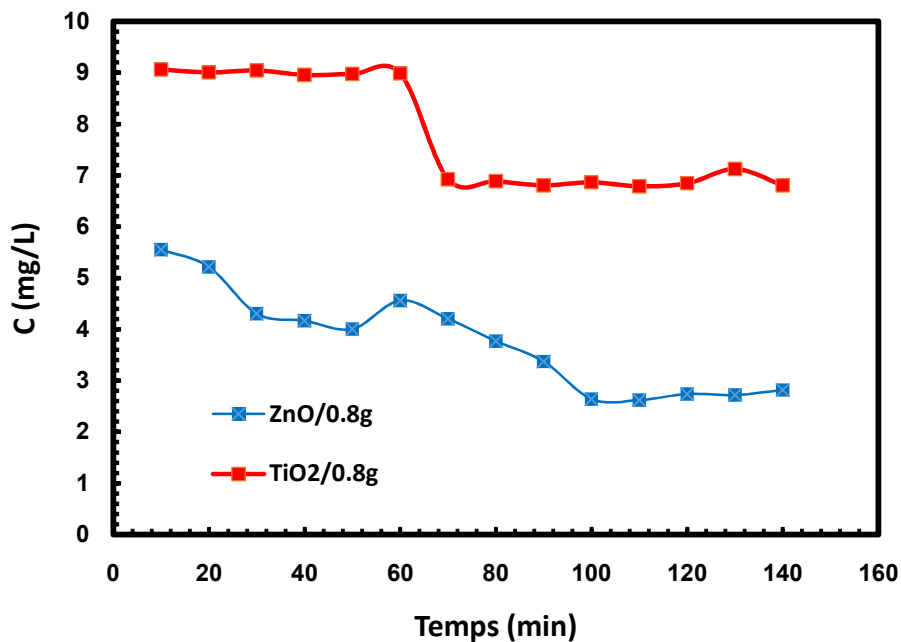


Figure 28 : Dégradation du NET par photocatalyse avec 0.8 g de ZnO et TiO<sub>2</sub> à 254nm

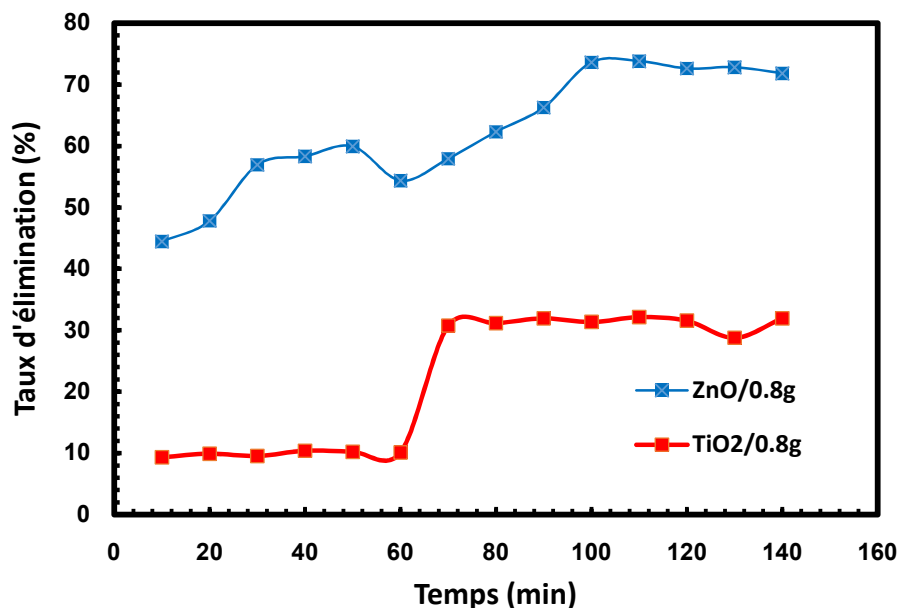


Figure 29: Taux d'élimination du NET par photocatalyse avec 0.8 g de ZnO et TiO<sub>2</sub> à 254nm

### II.6. Résultats de l'activité photocatalytique de ZnO et TiO<sub>2</sub> à 365 nm

Les figures (30-35) montrent les résultats de la dégradation de du NET et le taux de dégradation en fonction du temps d'irradiation avec des masses de 0.2 g, 0.5g et 0.8g de ZnO et TiO<sub>2</sub>, sous irradiation de 365 nm, même constatation que pour l'irradiation 254 nm, la dégradation avec le ZnO est quasi-totale avec une masse de 0.2g (95%) elle est supérieure à celle avec le TiO<sub>2</sub>, (54%), pour les masses 0.5g et 0.8g le taux de minéralisation du NET est respectivement 73% et 64% pour le ZnO et 67% et 59% pour le TiO<sub>2</sub>.

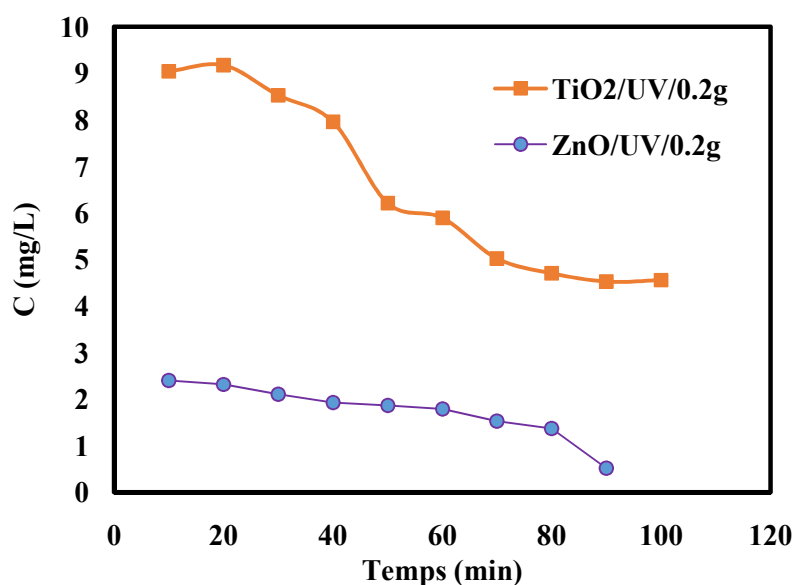


Figure 30 : Dégradation du NET par photocatalyse avec 0.2 g de ZnO et TiO<sub>2</sub> à 365nm

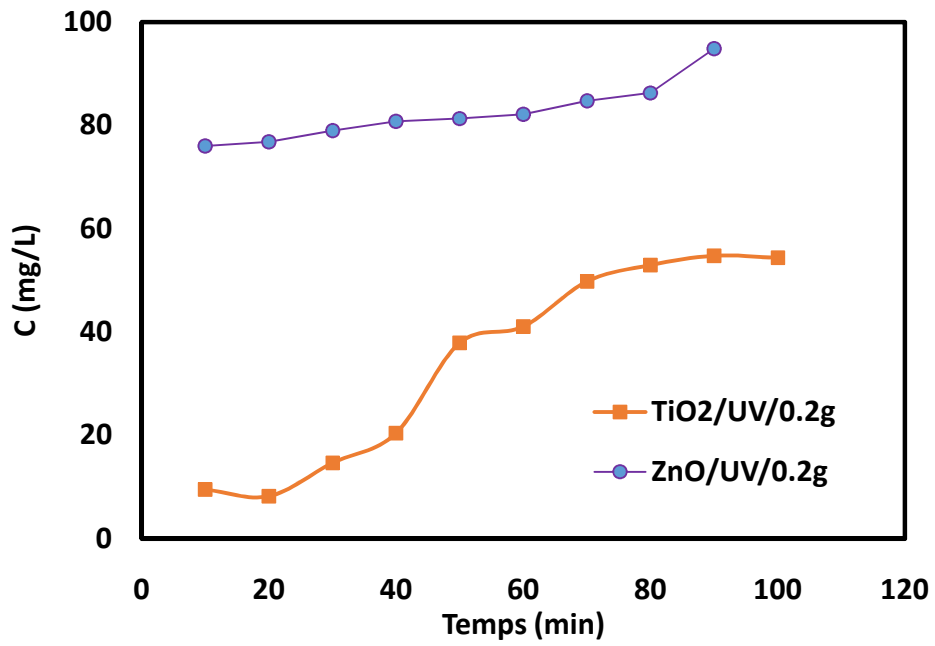


Figure 31 : Taux d'élimination du NET par photocatalyse avec 0.2 g de ZnO et TiO<sub>2</sub> à 365nm

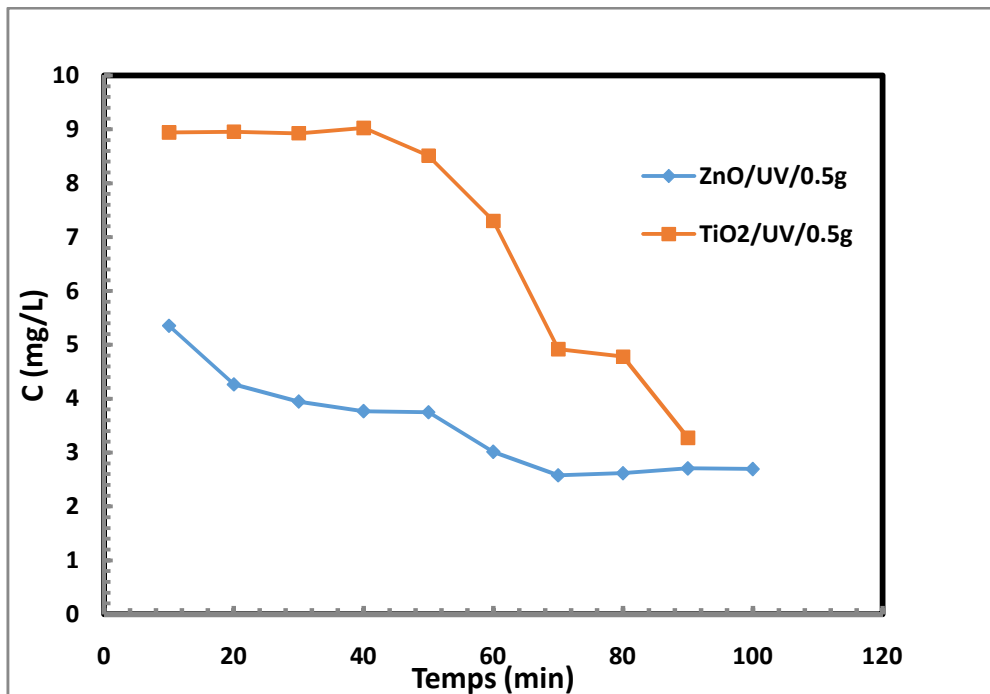


Figure 32 : Dégradation du NET par photocatalyse avec 0.5 g de ZnO et TiO<sub>2</sub> à 365nm

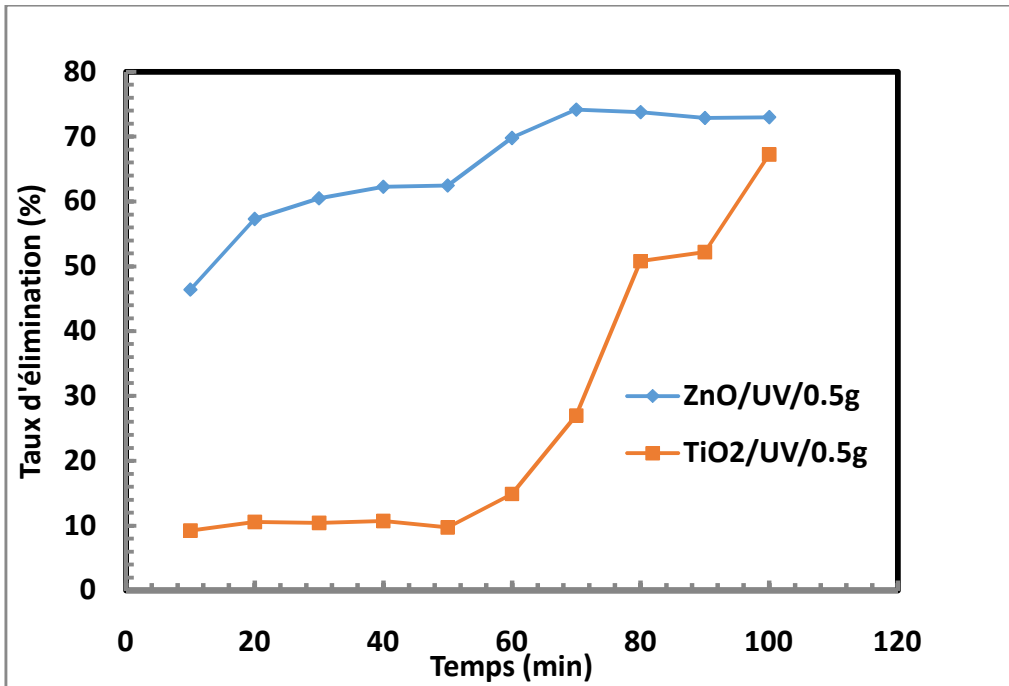


Figure 33 : Taux d'élimination du NET par photocatalyse avec 0.5 g de ZnO et TiO<sub>2</sub> à 356nm

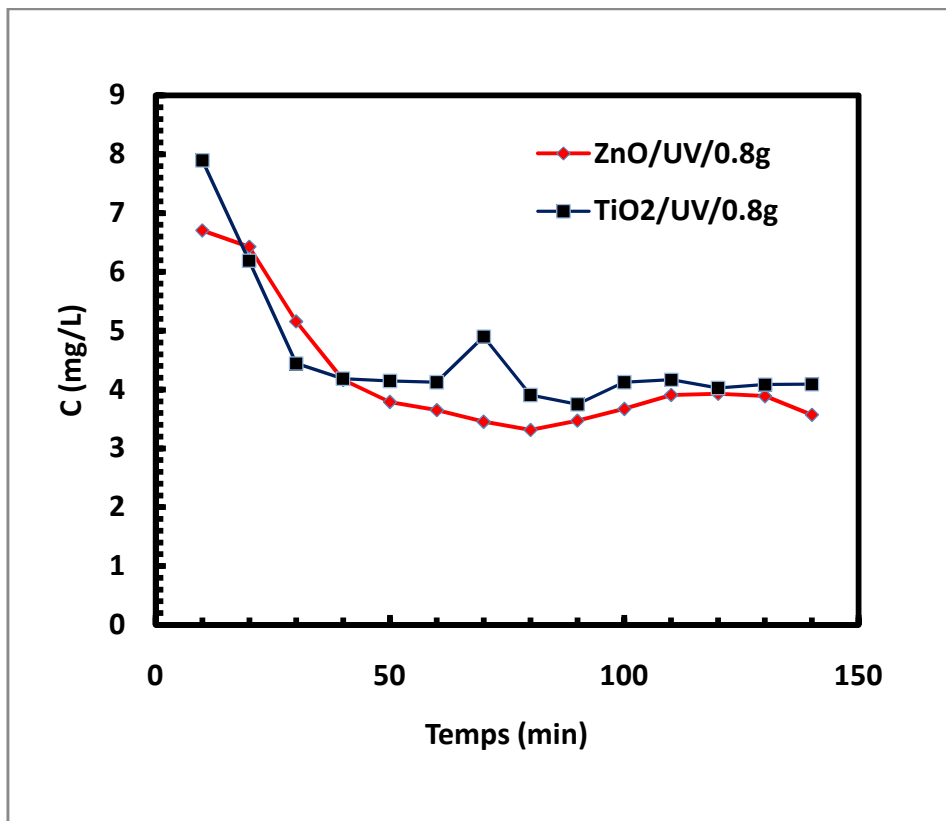
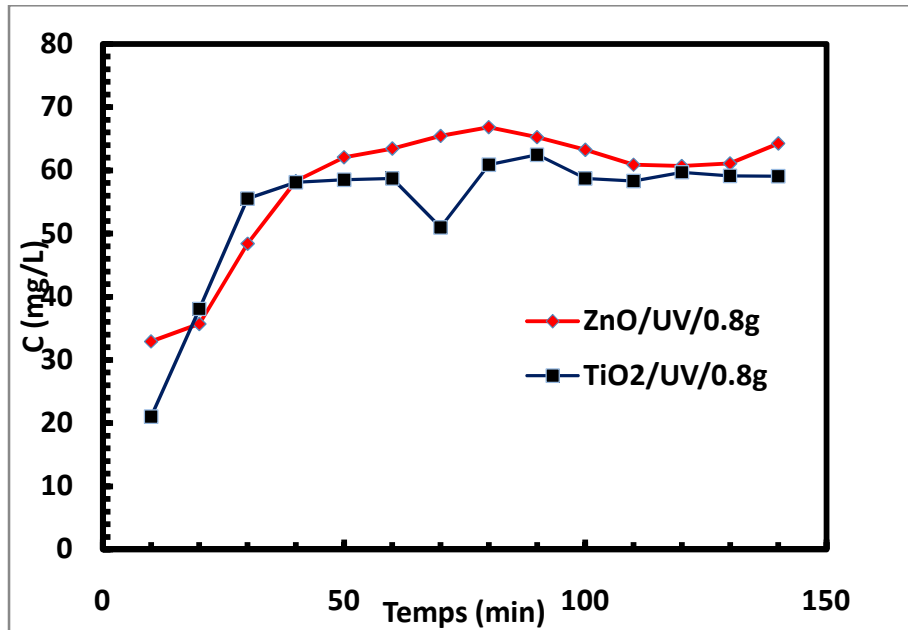


Figure 34: Dégradation du NET par photocatalyse avec 0.8 g de ZnO et TiO<sub>2</sub> à 365nm



**Figure 35 :** Taux d'élimination du NET par photocatalyse avec 0.8 g de ZnO et TiO<sub>2</sub> à 356 nm

### **II.7. Influence de la masse de ZnO**

Les figures (36,37) représentent l'étude de l'influence de la masse de catalyseur sur la dégradation du NET, comme citées précédemment les masses utilisées sont 0.2g, 0.5g et 0.8g. Nous constatons sous l'irradiation 254 nm (figure 36) que l'augmentation de la masse de ZnO est accompagnée d'une augmentation considérable de la quantité éliminée du NET, passant de 45% avec 0.2g à presque son double 78% avec 0.8g.

La même remarque pour la dégradation du NET sous l'irradiation 365 nm (figure 37).

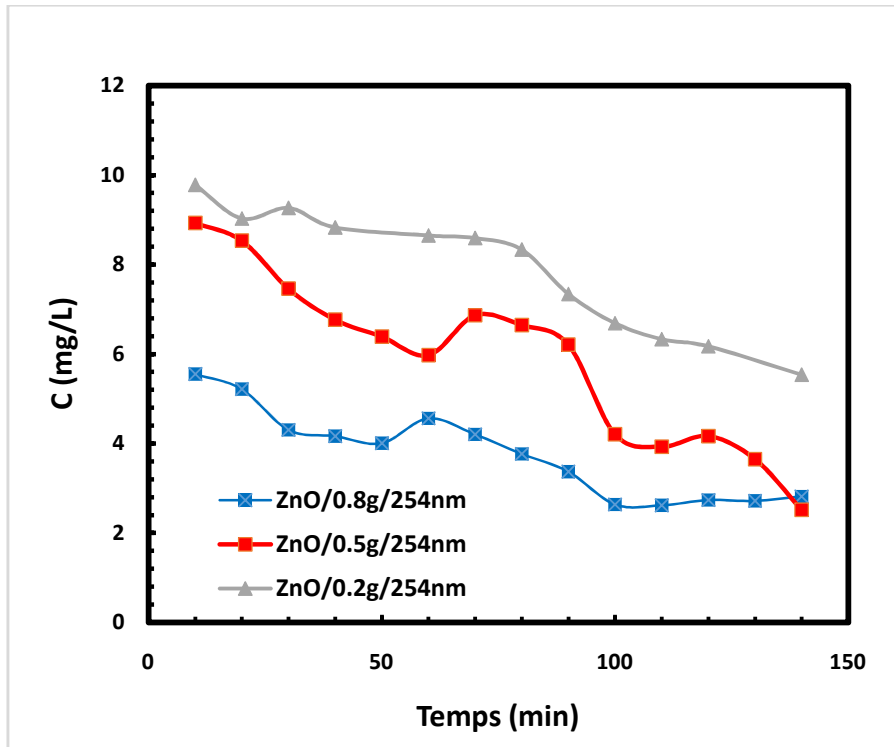


Figure 36 : Influence de la masse de ZnO (0.2g,0.5g, 0.8 g)à 254nm

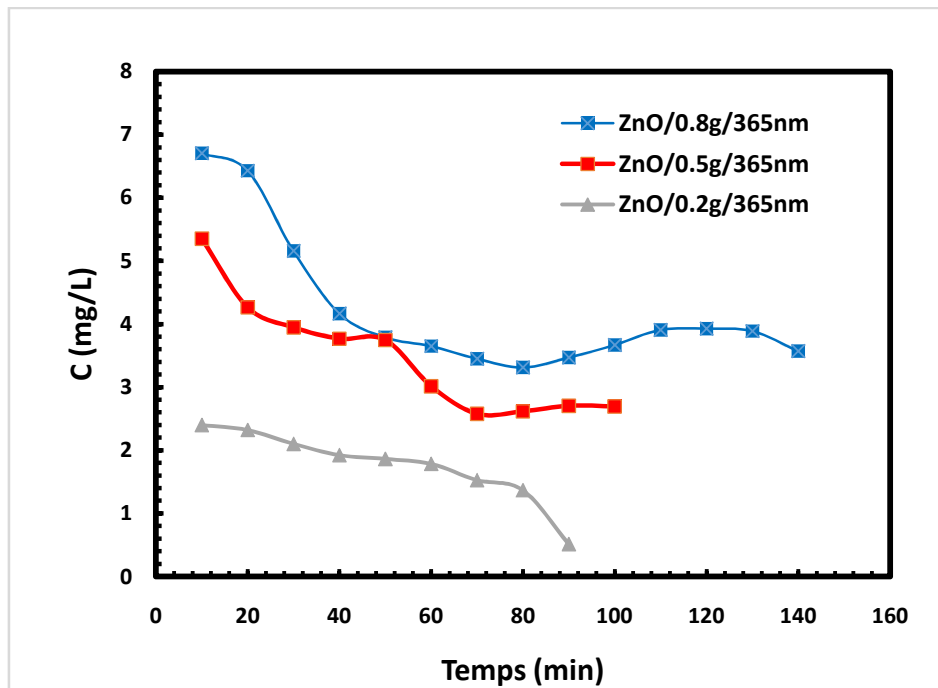


Figure 37 : Influence de la masse de ZnO (0.2g, 0.5g, 0.8 g) à 365 nm

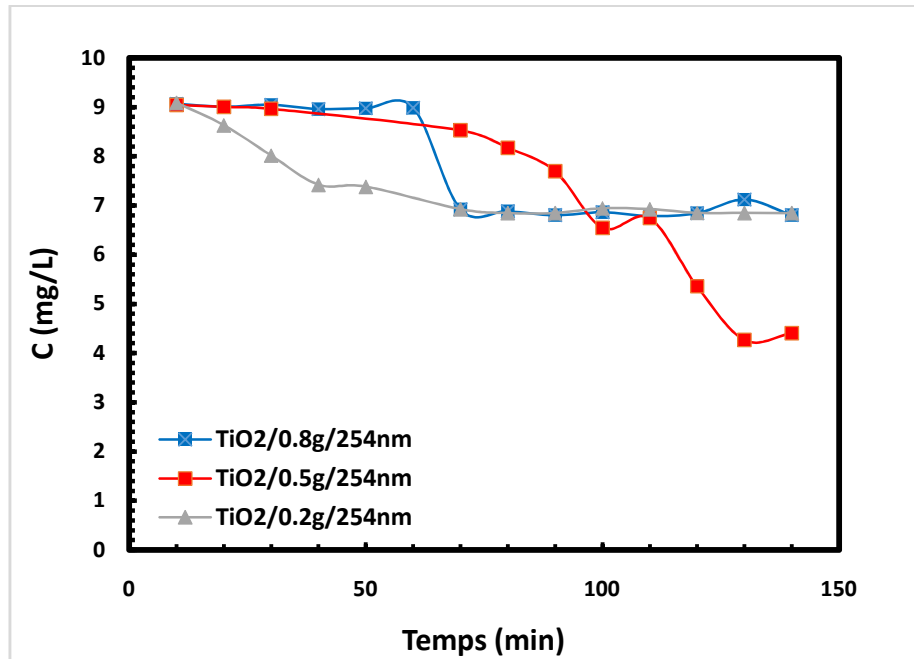


Figure 38 : Influence de la masse de  $\text{TiO}_2$  avec 0.2g, 0.5g, 0.8 g à 254nm

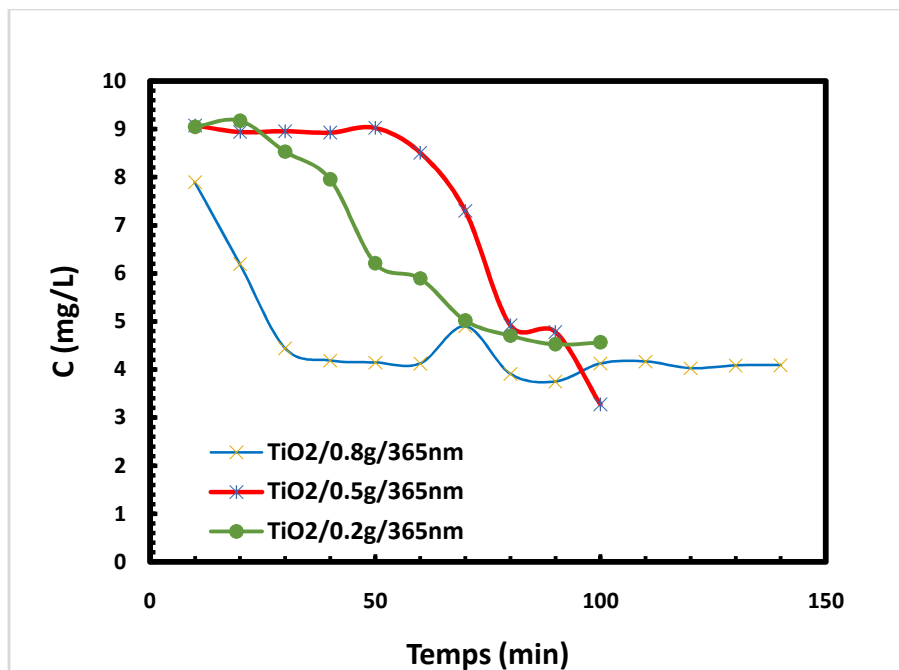
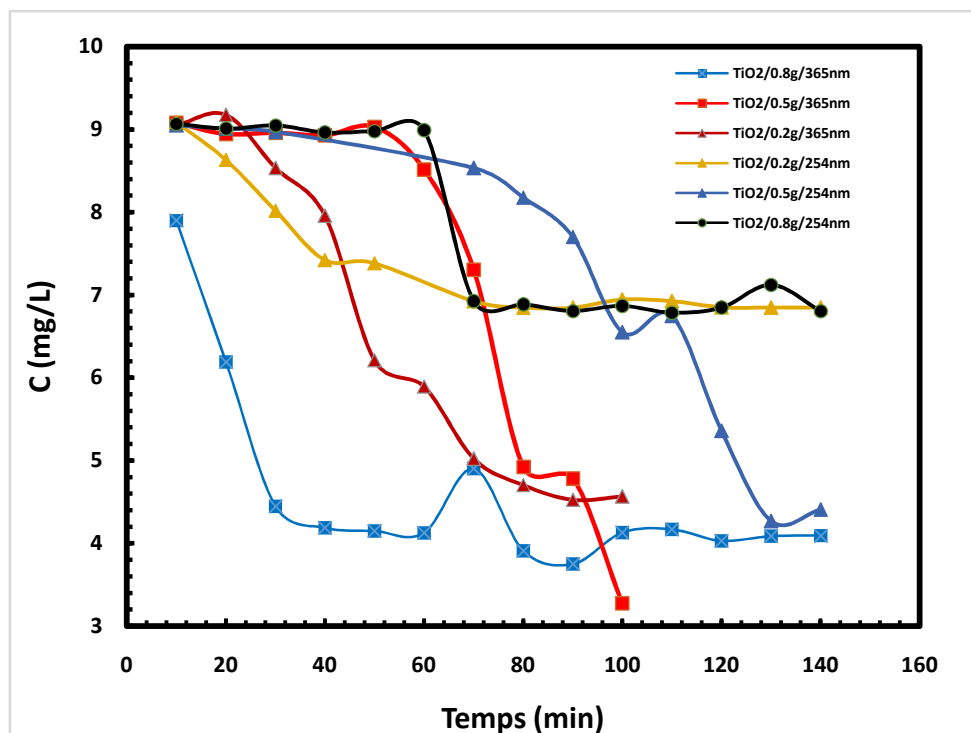


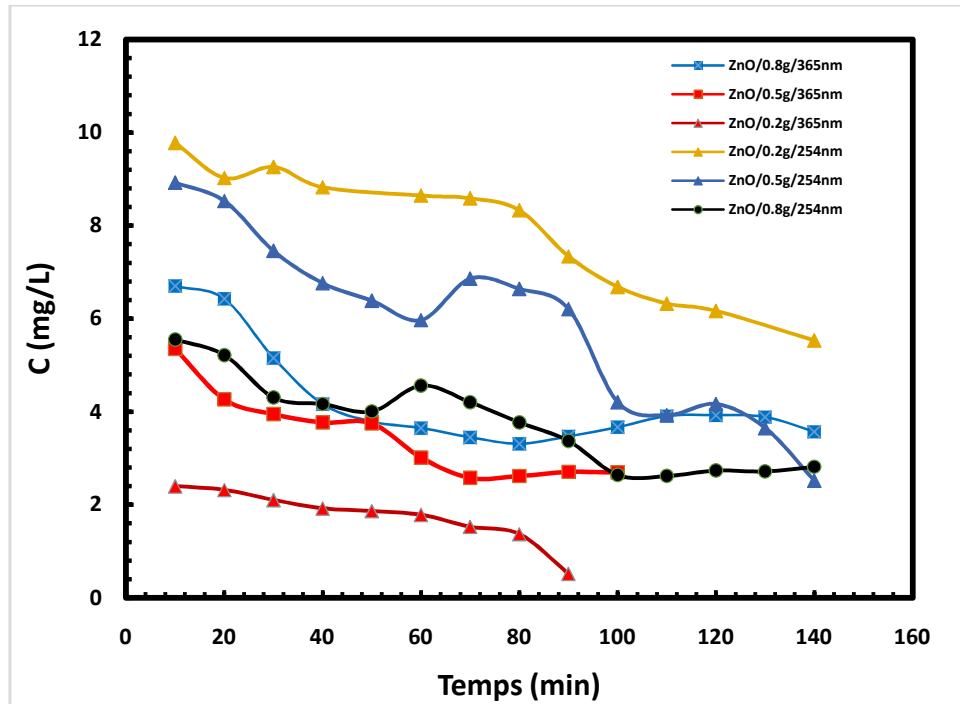
Figure 39 : Influence de la masse de  $\text{TiO}_2$  avec 0.2g, 0.5g, 0.8 g à 365nm

### II.8. Influence de l'intensité d'irradiation sur la photocatalyse du NET .

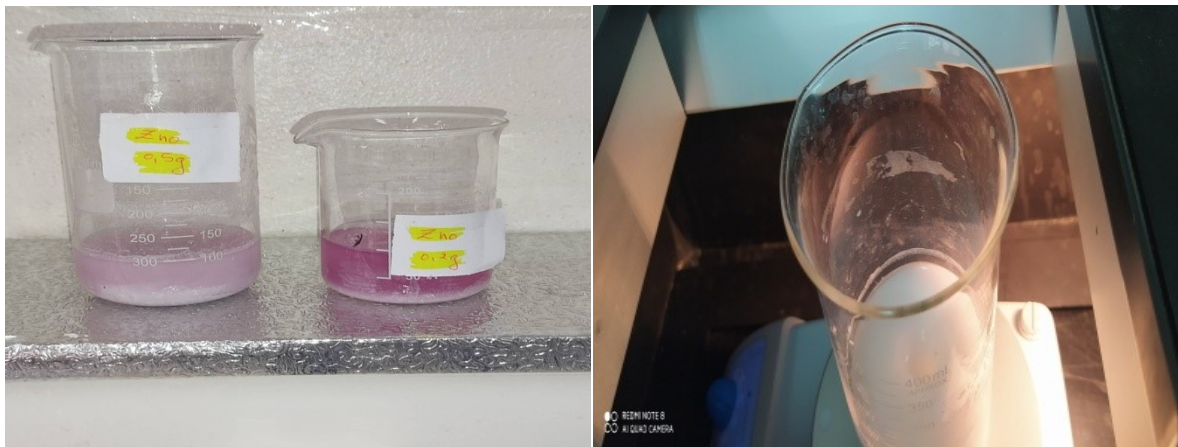
La dégradation photocatalytique du NET a été étudiée en présence de différentes masses de  $\text{TiO}_2$  et de  $\text{ZnO}$  sous l'irradiation 254 nm et 365 nm. La quantité connue de photocatalyseur a été dispersée dans la solution de colorant de 200 ml et le mélange réactionnel avec de la lumière sous agitation constante sur un agitateur magnétique. Après différents intervalles de temps, une aliquote de solution a été séparée, centrifugée et l'absorption a été enregistrée par spectrophotométrie. Les résultats obtenus pour la dégradation de du NET sont présentés sur les figures(40,41), Comme cela ressort clairement des graphes, le pourcentage d'élimination du colorant diminue avec la diminution de l'intensité d'irradiation il est nettement supérieur pour l'irradiation 365 nm.



**Figure 40 :** Influence de l'intensité d'irradiation sur la dégradation du NET par  $\text{TiO}_2$  (0.2g, 0.5g, 0.8g)



**Figure 41:** Influence de l'intensité d'irradiation sur la dégradation du NET par ZnO (0.2g, 0.5g, 0.8g)



**Figure42:**Décoloration du NET après 120 minutes d'irradiation a) par ZnO b) par TiO<sub>2</sub>

La figure (42) met clairement en évidence que les performances de la décoloration photocatalytique de ZnO sont meilleures que celles de TiO<sub>2</sub>. En particulier, La décoloration du NET était de 65 % pour TiO<sub>2</sub> et de 80 % pour ZnO après 120 min d'irradiation.

### II.9. Discussion des résultats

L'irradiation lumineuse joue un rôle très important dans toutes les réactions photocatalytiques et génère les photons nécessaires au transfert d'électrons de la bande de valence vers la bande CB d'un semi-conducteur-photocatalyseur. L'énergie d'un photon est liée à sa longueur d'onde et l'apport énergétique global du processus photocatalytique dépend de l'intensité lumineuse. Par conséquent, les effets de l'intensité et de la longueur d'onde ont été étudiés dans de nombreuses recherches pour divers polluants organiques, y compris les colorants.

L'efficacité accrue de la dégradation avec l'irradiation aux UV a été attribuée au fait qu'un plus grand nombre de radicaux OH peuvent être générés par la photodissociation du  $H_2O_2$  produit.

Lors de l'irradiation du ZnO et  $TiO_2$  avec une énergie lumineuse UV équivalente ou supérieure à son énergie de bande interdite, l'électron est excité de la bande de valence à la BC). La longueur d'onde de l'énergie lumineuse UV correspond généralement à  $\lambda < 387$  nm. L'excitation laisse derrière elle un trou positif dans la bande de valence et crée donc la paire électron-trou ( $e^-h^+$ ).

La paire  $e^-h^+$  est piégée par des piègeurs d'électrons et de trous et empêchée de se recombiner. Le trou positif est un oxydant puissant qui peut soit oxyder directement les polluants adsorbés, soit réagir avec des donneurs d'électrons tels que l'eau ou les ions hydroxyle (OH) pour former le radical hydroxyle ( $\cdot OH$ ), qui est également un puissant agent oxydant.

L'utilisation de  $TiO_2$  et ZnO présentent des positions de bande interdite favorables par rapport aux autres catalyseurs. Le  $TiO_2$ , qui a une bande interdite de 3,2 eV, est le catalyseur le plus préféré pour le traitement photocatalytique des eaux usées colorées, car il est photoactif, inerte et résistant à la corrosion. Analogue au  $TiO_2$ , le ZnO a une énergie de bande interdite de 3,2 eV qui est un catalyseur potentiel alternatif pour la dégradation des polluants organiques en raison de son efficacité quantique élevée, cependant, il se photocorrode dans les suspensions aqueuses acides et subit une dissolution pour former du  $Zn(OH)_2$  sur la surface du catalyseur. Certains des résultats expérimentaux les plus récents ont montré que le ZnO présentait en fait des activités photocatalytiques plus efficaces que le  $TiO_2$ .

Une décoloration évidente du NET a été observée pour les deux photocatalyseurs étudiés (figures 19 et 42). Pendant le temps d'irradiation de la lumière UV, l'absorption du NET

diminue progressivement et, par conséquent, la couleur de la solution NET s'estompe progressivement. Le résultat obtenu indique que le groupe chromophore de NET est détruit. Ce comportement peut s'expliquer qu'en présence de lumière UV, l'oxy- espèces génétiques (telles que les radicaux hydroxyles, superoxyde, et trous positifs) sont formés par photogénération paires d'électron-trou[60].

L'efficacité de photocatalyseur du ZnO par rapport à celle du TiO<sub>2</sub> est également montrée dans des études antérieures sur la dégradation photocatalytique des colorants organiques [61]

et il est attribué à l'efficacité plus élevée de la génération, de la mobilité ainsi que de la séparation de la paire électron-trou photoinduite de ZnO par rapport à TiO<sub>2</sub>[62]

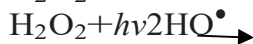
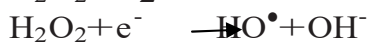
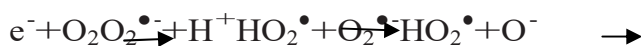
### II.10.Mécanismes de la dégradation photocatalytique du NET

Lors de la photocatalyse du NET. Le catalyseur peut accélérer la photo-réaction par interaction avec le substrat dans son état fondamental ou excité et/ou avec un photo-produit primaire, selon le mécanisme de la photo-réaction restant inchangé à la fin de chaque cycle catalytique.

Le NET peut être dégradé selon les réactions:[63]



L'e<sup>-</sup> dans la bande de conduction réagit avec O<sub>2</sub> adsorbé sur la surface de ZnO ou TiO<sub>2</sub> pour générer O<sub>2</sub><sup>•-</sup> et selon les étapes suivantes conduit à générer des radicaux OH<sup>•</sup>



# Conclusion Générale

### CONCLUSION GENERALE

L'objectif de ce travail était la dégradation d'un polluant organique le NET par photocatalyse en utilisant deux catalyseurs le  $\text{TiO}_2$  le  $\text{ZnO}$ . Le pH des solutions a été mesurée après l'ajout de la masse de catalyseur varie de 6.8 à 8. Les résultats obtenus montrent que :

- La photocatalyse en présence de  $\text{ZnO}$  à différentes masses (0.2, 0.5 ,0.8 mg/l) s'est avéré plus efficace que la dégradation en utilisant le  $\text{TiO}_2$
- Environ 95% de la photo dégradation de colorants NETa été réalisée au bout de 140 min sous irradiation à la lumière à l'aide de photocatalyseur  $\text{ZnO}$ .
- Environ 75% de la photo dégradation de colorants NET a été réalisée au bout de 140 min sous irradiation à l'aide de photocatalyseur  $\text{TiO}_2$ .
- L'augmentation de l'intensité de l'irradiation UV de 254 nm à 365 nm augmente considérablement le taux de dégradation de NET pour les deux photocatalyseurs ( $\text{ZnO}$  et  $\text{TiO}_2$ )
- L'augmentation de la masse de catalyseur est accompagnée d'une augmentation significative du taux de dégradation de NET pour les deux photocatalyseurs ( $\text{ZnO}$  et  $\text{TiO}_2$ )
- Une étude de l'influence du pH perspective sur la photocatalyse de NET est très importante pour mieux comprendre le mécanisme de la dégradation de ce colorant.
- Les avantages de cette méthode comprennent la simplicité, la fiabilité économique, la récupération facile et la régénération du catalyseur, et pas de formation de boues métalliques,

**Références**

**Bibliographiques**

## References bibliographies

- [1] Laoufi, D.N. ATassalit, and F. Bentahar, Global NEST Journal “The degradation of phenol in wat solution by TiO<sub>2</sub> photocatalysis in a helical reactor, 10 (3) 2008 404– 418. \*S. Chakrabarti, B.K. Dutta, “Photocatalytic degradation of model textile dyesin wastewater usingZnO as semiconductor catalyst” J. Hazard. Mater.112 (3) 2000 269 – 278.
- [2] FMD Checker, D.J. Dorta, D.P. de Oliveira, Colorants azoïques et leurs métabolites : le rejet du colorant azoïque dans les masses d'eau représente-t-il des risques humains et écologiques ? P. Hauser, Ed., Advances in Treating Textile Effluent, InTech, Londres, Royaume-Uni, 2011.
- [3]A.A. Oladipo, A.O. Ifebajo, M. Gazi, Magnetic LDH-based CoO–NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> catalyst with enhanced performance and recyclability for efficient decolorization of azo dye viaFenton-like reactions, Appl. Catal., B, 243 (2019) 243–252.
- \* S.M. Saleh, ZnOnanospheres based simple hydrothermal route for photocatalytic degradation of azo dye, Spectrochim. Acta, Part A, 211 (2019) 141–147
- [4] S. Samsami, M. Mohamadi, M.-H. Sarrafzadeh, E.R. Rene et M. Firoozbahr, Sécuritédes procédés et protection de l'environnement, 143(2020)138.\* J. Rouhi, C.R. Ooi, S Mahmud et M.R. Mahmood, ElectronicMaterialsLetters, 11(2015)957. \* A. Alinsafi, M. Khemis, M.-N. Pons, J.-P. Leclerc, A. Yaacoubi, A. Benhammou et A. Nejmeddine, Génie chimique et transformation : Intensification des procédés, 44(2005)461. H. Karimi-Maleh, F. Karimi, M. Alizadeh et A.L. Sanati, The Chemical Record, 20(2020)682.
- [5]MME. Hussein et I. Yahia, Journal of Photochemistry and Photobiologie: Chemistry,.J. Rouhi, S. Mahmud, S. Hutagalung et S.Kakooei, Micro & Nano Letters,368(2019)210,7(2012)325.
- [6]L. Collado, A. Reynal, F. Fresno, M. Barawi, C. Escudero, V. Perez-Dieste, J. M. Coronado, D. P. Serrano, J. R. Durrant et A. Victor, Nature communications, 9(2018)
- [7]Article par Anthony H .j . Dorcey Mis à jour par Bill Freedman Date de publication en ligne le 7 février 2006 Dernière modification le 3 avril 2019.
- [8] FW Owa Département des sciences intégrées, Fédéral Collège of Education, Okene État de Kogi, Nigeria Lettres internationales des sciences naturelles 3 (2014) 1-6
- [9]Dr Kumar Anandam. Article International Journal of Apli éd Environmental Sciences ISSN 0973-6077 Volume 12, Numéro 2 (2017)

- [10] Batoul Benkaddour. Contribution à l'étude de la contamination des eaux et des Sédiments de l'Oued Chélif (Algérie). Autre. Université de Perpignan ; Université Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem (Mostaganem, Algérie) Français. fNNT : 2018PERP0026ff, 2018.
- [11] Galaf f et s. ghanna m, « contribution à l'élaboration d'un manuel et d'un site web sur la pollution du milieu marin ». Mémoire d'ingénieur d'état. Université (2003).
- [12] actualité chimique - n° 325 3, décembre 2008
- [13] Nzewi U., STAN Journal Environmental Education Séries (2) (1998) 31-3, Article Imm 31 jan 2020
- [14] Rédigé par des auteurs spécialisés Ooreka • À jour en mai 2022
- [15] GRASMICK A., Université de Montpellier II, Laboratoire de Génie des Procédés. Entretien du 16 Janvier 2001
- [16] Larhyss Journal, ISSN 1112-3680, n°32, Dec 2017, pp. 107-126 © 2017 All rights reserved, Legal Deposit 1266-2002
- [17] Panorama (a pollution de l'eau d'origine industrielle) 2007 / 2008.
- [18] Musa H. Pollution de l'eau. « Water Pollution in Focus » Contribution de l'ancien président de l'AGL de Suleja 21/6, 9.39 (2013).
- [19] MIZIER M.O. Les membranes : une solution à bien des problèmes. L'Eau, l'Industrie, les Nuisances. 1998, No.211, 25-33.
- [20] Galaf F et S. Ghanna M, (2003). « Contribution à l'élaboration d'un manuel et d'un site web sur la pollution du milieu marin ». Mémoire d'ingénieur d'état., (2003).
- [21] Ce matériel adapté de "What is Water Pollution," Virginia Coopérative Extension Service, 4-H Marine Project, et de "L'eau, notre ressource la plus précieuse pour la garder propre", Alabama Service de vulgarisation coopérative, Université d'Auburn décembre 1987
- [22] Pascal ROUDIER article Auteur(s), 10 févr. 2005
- [23] Article : Diana GARCIA-BERNET, Jean-Philippe STEYER, Nicolas BERNET, 10 nov. 2017 Relu et validé le 01 oct. 2020.
- [24] Mr. BOUTRA Belgassim thème Contribution de la photo catalyse hétérogène à l'élimination de polluants en milieu aqueux le 14/07/2019, Étude réalisée dans le cadre des projets de Service public du BRGM 2008-POL-A06 correspondant à la convention BRGM-MEEDDAT 2008 n° 0001386 Rapport Final BRGM/RP- 58609 - FR Juin 2010
- [25] N. Oubagha. Décantation des eaux contenant les colorants textiles et Les adjuvants par des matériaux naturels et synthétique. Tizi-Ouzou.(2011)
- [26] N. Barka) L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur Un phosphate naturel et par dégradation photo catalytique sur TiO<sub>2</sub> supporté. Agadir.(2008)

- [27] M. Capon, V. Courrilleu, C. Valette, *Chimie des couleurs et des odeurs*, Nantes, culture et technique.
- [28] A.K. Kushwaha, N. Gupta, M.C. Chattopadhyaya. Removal of cationic methylene blue and malachite green dyes from aqueous solution by waste materials of *Daucus carota*. *Journal of Saudi Chemical Society* (2011).
- [29] DEPA (Danish Environmental Protection Agency), *Survey of azo colorants in Denmark, Toxicity and fate of azo dyes*, (2000).
- [30] BAUER C., Jacques P., Kalt A., Photoche J. *Photobiol. A: chem.* 140 .87–92. (2001).
- [31] S. Sahnoun. *Synthèses, caractérisation et application des argiles organophiles*, Thèse de Magister, Université du Sétif (2011).
- [32] MIQUEL MG., *Les effets des métaux lourds sur l'environnement et santé-Rapport de l'office parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques*, France, (2001).
- [33] R. D. Lillie. *Les taches biologiques de Conn Williams & Wilkins*, Baltimore, MD., USA Catalogue chimique Aldrich, Aldrich Chemical Company, Milwaukee, WI, États Unis. (1992).
- [34] STOLTE M., Vieth M., *Acta Endosc.* 31 (2) 125–130, (2001).
- [35] M.P. Tavlieva, S. D. Genieva, V.G. Georgieva, L.T. Vlaev. Kinetic study of brilliant green adsorption from aqueous solution onto white rice husk ash. *Journal of Colloid and Interface Science* 409 112–122. (2013).
- [36] BARKA N., *L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photo catalytique sur TiO<sub>2</sub> supporté* Thèse Université Ibn zohr Agadir, N°65, (2008).
- [37] STOLTE M., Vieth M., *Acta Endosc.* 31 (2) 125–130, (2001).
- [38] R. Kumar, M.A. Barakat. Decolorization of hazardous brilliant green from aqueous solution using binary oxidized cactus fruit peel. *Chemical Engineering* 226 -377-383. (2013).
- [39] S. Hazourli, M. Ziati, A. Hazourli, M. Cherifi. Valorisation d'un résidu naturel ligno cellulosique en charbon actif -exemple des noyaux de dattes- *Revue des Energies Renouvelables ICRES-07 Tlemcen* 187-192. (2007).
- [40] BARKA N., *L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photo catalytique sur TiO<sub>2</sub> supporté*. Thèse Université Ibn zohr Agadir, N°65, (2008).
- [41] Hedyatullah M., *Les colorants synthétiques*. 4<sup>ème</sup> trimestre, 1<sup>ère</sup> édition, (1976).

- [42] Errais e., Réactivité de surface d'argiles naturelles étude de l'adsorption de colorants anioniques. Thèse Université de Strasbourg, France, (2011).
- [43] EDYATULLAH M.. Les colorants synthétiques. 4ème trimestre, 1ère édition,(1976).
- [44] SHORE J, Colorant et auxiliaires, chimie organique et propriétés d'application. 1-colorants.BTTG- Shirley, Société des teinturiers et coloristes, Manchester, Angleterre.(1990).
- [45] GRIFFITHS J. Développements des propriétés d'absorption de la lumière des colorants – couleur et réaction photochimique. Dans : Développements dans la chimie et la technologie de colorants organiques. Société de l'industrie de la chimie, Oxford, pp 1-30. (1984).
- [46] Zhenwang, L., Zhenlu, C., Jianyan L. La structure moléculaire du colorant PT et son mécanisme des luminescences chromophores. 166. 15e Conférence mondiale sur la non Essais destructifs, octobre, pp. 15-21. (2000).
- [47]P. N. Dave, S. Kaur, E. Khosla, Élimination du noir d'ériochrome-T par adsorption sur l'écorce d'eucalyptus en utilisant une technologie verte, IndianJ.Chem Technol.18 (2011) 53–60
- [48] A. Gouder, W. Nekkaa, M. Guouadjlia, Adsorption d'un colorant noir ériochrome T sur un semi-conducteur oxyde de zinc, (2016).
- [49][https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/Eriochromeblack t](https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/Eriochromeblack_t) (Compound), Natl.CentBiotechnol. Inf. (n.d.).
- [50] 1Institut d'Etat de Recherche Scientifique et de Contrôle des Médicaments Vétérinaires and Feed Additives, 11, Donetskastr., 79019 Lviv, Ukraine 2Ivan FrankoUniversité nationale de Lviv, Faculté de chimie, Département d'analyseChimie, 6, rue Kyryla et Mefodiya, 79005 Lviv, Ukraine
- [51] R. M. Christie James, J. D. Nairne Peter Bam\_e\_Colourchemisrty\_. Éd. Société royale de chimie (2001 pop)
- [52] J. BELEGALD, « Les colorants industriels, Encyclopédie médico Chirurgicalopathologie du travail,intoxications maladies par agents physiques16082 à paris » Edition techniques (1987) 5.
- [53]Hoigné J., Hrubec J (Ed.), Manuel de chimie environnementale (5) Partie C,PartieII, Berlin : Springer, 1998
- [54] J. Acero, J. Benitez, M. Gonzalez, R. Benitez, Ind. Eng. Chem. Res. ,2002,41 4225-4232.

- [55] G. T. Baronetti, S.R. De Miguel, OR Scelza, M.A. Fritzler, A.A. Castro Catalyseurs platine étain/alumine : études de l'étape d'imprégnation, *Appl. Catal.*, 19 (1985) 77–85.
- [56] J. Shen, R.D. Cortright, Y. Chen, J.A. Dumésic. Micro calorimétrie et infrarouge Etudes spectroscopiques de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> modifié par des oxydes d'étain, *Catal. Lett.*, 26 (1994) 247–257.
- [57] K. Teegarden. Halidelattices, *Lumin. Inorg. Solids*, (1966) 53-118.
- [58] N. Sergent. Dioxyde d'étain : synthèse, caractérisation et étude des interactions avec différentes gaz polluants. Application à la catalyse de NO<sub>x</sub>. Thèse Ecole nationale supérieure des mines de Saint Etienne, (2003)
- [59] L. Chun-Ming, F. Li-Mei, Z. Xiao-Tao, Z. Wei-Lie. L'influence du nickel dopant sur la microstructure et les propriétés optiques des nano-poudres de SnO<sub>2</sub>. *Menton. Phys.*, 16 (2007) 95
- [60] Kansal SK, Sood S, Umar A, Mehta S (2013) Photocatalytic degradation du colorant Eriochrome Black T à l'aide d'anatase bien cristalline Nanoparticules de TiO<sub>2</sub>. *J Alloy Compd* 581:392–397].
- [61] Aggelopoulos CA, Dimitropoulos M, Govatsi A, Sygellou L, Tsakiroglou CD, Yannopoulos SN (2017) Influence of the surface-to-volume ratio of ZnO and TiO<sub>2</sub> on their photo-catalytic activity. *Appl Catal B* 05:292–301]
- [62] [Vaiano V, Matara M, Sacco O UV-LEDs float- photoreacteur à lit Unique pour l'élimination de la caféine et du paracétamol à l'aide de ZnO support sur des pastilles de polystyrène. *Chim Eng J* 350:703–713](2018).
- [63] Kazeminezhad, I., & Sadollahkhani, Dégradation photocatalytique de Colorant noir d'ériochrome T utilisant des nanoparticules de ZnO. *Lettres sur les matériaux*, 120, 267–270. (2014).