



Université ABBES LAGHROUR Khenchela  
Faculté des Sciences et de la Technologie  
Département de science de la matière  
جامعة عباس لغزور خنشلة  
كلية العلوم والتكنولوجيا  
قسم علوم المادة



N° Série : .....

# Mémoire de fin d'étude

*Pour l'obtention du diplôme de Master*

**Filière : Chimie**  
**Spécialité : Chimie analytique et environnement**

## THEME

# Elimination du Méthyle Orange par Photocatalyse

**Présenté par :** -ARROUS Laila  
-NESSAIBI Yamina

**Dirigé par :** Dr HEZIL Naouel

**Membre de jury :**

*Mr. FELLAH Mamoun*  
*Mme. ROGUAI Sabrina*

*M.C.A Université de Khenchela*  
*M.C.B Université de Khenchela*

*Soutenu le 25 / 06 / 2018*



## *Remerciements*

*Je remercie Dieu tout puissant pour m'avoir donné la force et la patience nécessaires pour accomplir ce travail.*

*Je remercie profondément Dr HEZIL Naouel, pour l'intérêt constant qu'elle a porté à ce travail en acceptant de diriger cette étude, pour sa disponibilité, ses orientations et ses remarques fructueuses. Qu'elle trouve ici ma profonde gratitude.*

*Mes remerciements s'adressent également au Dr. FELLAH Mamoun pour m'avoir honoré de sa présence en acceptant de présider ce travail et de le juger.*

*Mes remerciements s'adressent également au Dr. ROGUAI Sabrina pour l'intérêt qu'elle a accordé à ce travail en acceptant de le juger.*





## *Dédicaces*

*Je remercie, tout d'abord, dieu tout puissant, pour avoir guidé mes pas vers un avenir prometteur, ou le travail, la persévérance et la quête du savoir seront ma devise.*

*Je dédie ce travail à mes chers parents que j'aime tant, sans lesquels je ne serai jamais arrivée là où j'en suis.*

*A mes chers frères*

*Belgacem , Djalal , Takij eddine*

*A mes chères sœurs*

*Chahrazed , Hafsa , Asma*

*Aux bébés*

*Ismail , Med amine , Zakij , Iyad*

*Ainsi qu'à mes chères amies*

*Warda , fayza , Niama , fatma , Siham , Imen*

*A mes tantes et à mes oncles.*

*A chaque cousins et cousines.*

*Aux étudiants de ma promotion.*

*A tous ceux que j'aime.*

*YAMINA*





## *Dédicaces*

*Je remercie, tout d'abord, dieu tout puissant, pour avoir guidé mes pas vers un avenir prometteur, ou le travail, la persévérance et la quête du savoir seront ma devise.*

*Je dédie ce travail à mes chers parents Abd el aziz , Dalila que j'aime tant, sans lesquels je ne serai jamais arrivée là où j'en suis .*

*A mon cher frère Sohaib*

*A mes chères sœurs*

*Aicha, ahlem ,niama ,chamse*

*Ainsi qu'à mes chères amies*

*Nasrine ,Amina, fayza ,Niama , Noura ,Amel*

*A mes tantes et à mes oncles.*

*A chaque cousins et cousines.*

*Aux étudiants de ma promotion.*

*A tous ceux que j'aime.*

*LAILA*



# ***SOMMAIRE***

## SOMMAIRE

Liste des tableaux.	
Liste des figures.	
Liste des références.	
Résumé.	
Introduction générale .....	2
Chapitre I : Les méthodes d'oxydation avancée	
I.1 Introduction .....	4
I.2. Description et caractéristiques de $\text{OH}^\circ$ .....	5
I.3. Mode d'action .....	6
I.4. Réactivité des radicaux hydroxyles .....	6
I.5. Les différents procédés d'oxydation avancée (POA) en phase homogène .....	7
I.5.1. procédés d'oxydation avancée photochimique .....	7
I.5.1.1. Couplage $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ .....	7
I.5.1.2. Photolyse de l'ozone ( $\text{O}_3/\text{UV}$ ) .....	8
I.5.1.3. procédé Photo-Fenton ( $\text{Fe}^{+2}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ) .....	8
I.5.1.4. Procédé $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ .....	9
I.5.2. procédés d'oxydation avancée non photochimique .....	9
I.5.2.1. Procédés d'ozonation .....	9
I.5.2.1.1. L'ozonation simple ( $\text{O}_3$ ) .....	9
I.5.2.1.2. La peroxonation ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ ) .....	10
I.5.2.2. Procédé Fenton ( $\text{Fe}^{2+} / \text{H}_2\text{O}_2$ ) .....	11
I.5.2.2.1 Facteurs influençant l'efficacité du procédé Fenton ..	12
I.5.2.3. La sonolyse .....	12
I.5.2.4. L'électrochimie .....	13
I.5.2.5. Le procédé électro-Fenton .....	13
I.6. Les procédés d'oxydation avancée en phase hétérogène .....	14
I.6.1. Photocatalyse hétérogène .....	14
I.6.2. Principe de photocatalyse hétérogène .....	14
I.7. Le dioxyde de titane .....	16

I.7.1. Un semi-conducteur..	16
I.7.2. définition (dioxyde de titane TiO <sub>2</sub> )	17
I.7.3. Facteurs influençant la photocatalyse hétérogène	19
I.7.3.1. Concentration en catalyseur.	19
I.7.3.2. Concentration initiale en polluant.	20
I.7.3.3. Influence des accepteurs d'électrons	20
I.7.3.4. Influence du PH	21
I.7.3.5. La masse de Photocatalyseur	21
I.7.3.6. Le flux lumineux	22
I.7.3.7. Influence de longueur d'onde	22
I.7.3.8. Influence de la concentration initiale	22
I.7.3.9. La température	22
I.7.3.10. Influence de la présence des anions inorganiques	23
I.7.4. Les avantages de la photocatalyse	23
I.7.5. Les inconvénients de la photocatalyse	24

## **Chapitre II : Les Colorants**

II.1. Introduction	26
II.2. Historique de colorant.	26
II.3. Nature des colorants.	26
II.4. Définition	27
II.5 L'utilisation et application des colorants.	27
II.6. Classification des colorants	27
II.6.1. Classification technique	28
II.6.1.1. Les colorants naturels.	28
II.6.1.2. Les colorants synthétiques	28
II.6.2. Classification tinctoriale	29
II.6.2.1. Colorants réactifs	29
II.6.2.2. Les colorants acides ou anioniques	30
II.6.2.3. Les colorants basiques ou cationiques	30
II.6.2.4. Les colorants de cuve	30
II.6.2.5. Colorants directs	31
II.6.3. Classification chimique	31
II.6.3.1. Les colorants anthraquinoniques	31

II.6.3.2. Les colorants triphénylméthanes .....	32
II.6.3.3. Les colorants indigoïdes .....	32
II.6.3.4. Les colorants xanthéniques .....	33
II.6.3.5. Les colorants nitrés et nitrosés .....	33
II.6.3.6. <i>Colorants azoïques</i> .....	34
II.7. Toxicité des colorants.....	34
II.8. Danger environnemental .....	37
II.9. Le Méthyle orange .....	37

### **Chapitre III : Partie expérimentale**

III.1. Introduction .....	40
III.2. Matériels et méthodes .....	40
III.3. Préparation de la solution mère de MO .....	40
III.3.1. Etablissement de la courbe d'étalonnage .....	41
III.3.2. Etude de la dégradation de MO par TiO <sub>2</sub> en présence d'UV .....	42
III.3.3. Etude de la dégradation de MO par TiO <sub>2</sub> en absence d'UV .....	44
III.4. Influence de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	45
Conclusion générale .....	47

## La liste des tableaux

<b>Tableau I.1:</b> Génération du radical hydroxyle par des procédés photochimiques.....	07
<b>Tableau I.2:</b> Liste des semi-conducteurs utilisés en photocatalyse.....	16
<b>Tableau I.3:</b> Dioxyde de titane.....	19
<b>Tableau III.1:</b> Valeurs des absorbances des différentes concentrations.....	42
<b>Tableau III.2 :</b> Valeurs des absorbances après dégradation par TiO <sub>2</sub> /UV.....	43
<b>Tableau III.3:</b> Valeurs des absorbances après dégradation par TiO <sub>2</sub> en absence de UV.....	44
<b>Tableau III.4 :</b> Valeurs des absorbances après dégradation par TiO <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV.....	45

## la liste des figures

<b>Figure I.1:</b> Principaux processus d'oxydation avancés (POA).....	05
<b>Figure I.2 :</b> Mécanisme d'activation du peroxyde d'hydrogène par l'ozone.....	11
<b>Figure I.3 :</b> Schéma de semi-conducteur excité par faisceaux lumineux conduisant à la création des «électrons» dans la bande de conduction et des «trous» dans la bande de valence.....	15
<b>Figure I.4 :</b> La structure de TiO <sub>2</sub> rutile.....	18
<b>Figure I.5 :</b> La maille de l'anatase.....	18
<b>Figure I.6 :</b> la structure de la brookite.....	19
<b>Figure II.1 :</b> structures des colorants réactifs.....	30
<b>Figure II.2 :</b> structure des colorants de cuve .....	31
<b>Figure II.3 :</b> structure des colorants directs .....	31
<b>Figure II.4 :</b> structure des colorants anthraquinoniques.....	32
<b>Figure II.5 :</b> Structure du colorant triphénylméthane.....	32
<b>Figure II.6 :</b> structure du colorant indigoïde.....	33
<b>Figure II.7 :</b> structure du colorant xanthène.....	33
<b>Figure II.8 :</b> Structure colorants nitrés et nitrosés.....	33
<b>Figure II.9 :</b> structure du colorant azoïque.....	34
<b>Figure II.10 :</b> structure de méthyle orange.....	38
<b>Figure III.1 :</b> solution mère.....	40
<b>Figure III.2 :</b> Les solutions filles de MO.....	41
<b>Figure III.3 :</b> spectrophotométrie .....	41
<b>Figure III.4 :</b> courbe d'étalonnage de MO.....	42
<b>Figure III.5 :</b> la dégradation de MO par TiO <sub>2</sub> en présence d'UV.....	43
<b>Figure III.6 :</b> dégradation de MO en absence de la lumière.....	44
<b>Figure III.7 :</b> la dégradation de MO par TiO <sub>2</sub> en absence d'UV.....	45
<b>Figure III.8 :</b> dégradation de MO en présence de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	45
<b>Figure III.9 :</b> la dégradation de MO avec la présence de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	46

# 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 est sévèrement ressenti par la faune et la flore appartenant aux écosystèmes où sont évacués ces rejets. Une sensibilisation des acteurs socio-économiques et du public civil, accompagnée d'une sévère réglementation en rapport avec les rejets, contribueraient à lutter contre cette dérive et permettraient ainsi de sauvegarder ce qui peut encore l'être.

Les progrès les plus récents dans le domaine du traitement de l'eau ont été faits dans l'oxydation des composés organiques «biologiquement récalcitrants» fortement présents dans les effluents des rejets textiles. Ces méthodes reposent sur la formation d'entités chimiques très réactives qui vont décomposer les molécules les plus récalcitrantes en molécules biologiquement dégradables ou en composés minéraux tels que CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O: ce sont les Procédés d'Oxydation Avancés (POA).

La photocatalyse hétérogène à base de TiO<sub>2</sub>, en tant que nouveau «Processus d'oxydation avancée», a attiré beaucoup d'attention en raison de son application dans les éliminations de polluants gazeux. Par rapport à d'autres semi-conducteurs matériaux, le TiO<sub>2</sub> a été largement étudié en raison de son activité photocatalytique, non-toxicité, faible coût et stabilité chimique.

Ce travail a pour objectif d'étudier les efficacités du procédé photocatalytique pour traiter des eaux usées contaminées par des polluants chimiques (méthyle orange ) en utilisant un catalyseur (TiO<sub>2</sub>) irradiés par des photons de lumière artificielle (UV).

Le travail est organisé en trois chapitres, le premier est consacré aux différentes méthodes d'oxydation avancée, les réactions issues de ces méthodes et leur domaine d'application.

Le second chapitre donne un aperçu sur les colorants, les différents classement et la pollution causée par ces molécules.

Le dernier chapitre représente la partie expérimentale, où on étudiera la dégradation de méthyle orange par photocatalyse en fonction de temps , ainsi que l'influence de la lumière , l'absence de la lumière et l'ajout de peroxyde.

On terminera ce travail par une conclusion générale.

**Chapitre I :**  
**Les méthodes d'oxydation**  
**avancées**

## I.1. Introduction

Les procédés d'oxydation avancée (POA) 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  $\text{CO}_2$ , eau  $\text{H}_2\text{O}$  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  $\text{OH}^\circ$ . 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;
- efficaces pour le traitement des composés récalcitrants, toxiques et non biodégradables.

Chaque procédé a des avantages, et des inconvénients. Les inconvénients de certains de ces procédés d'oxydation avancée sont:

- la consommation relativement importante de réactifs nécessaire à leur mise en œuvre, qui les rend très coûteuse, pour traiter des polluants très concentrés ;
- ils ne sont pas favorisés pour le traitement de grands volumes; ce sont des procédés émergents [1].

Les POA peuvent être regroupés en cinq catégories :

- **Les procédés d'oxydation homogène** : Les radicaux sont générés par la réaction de Fenton, ozone à pH élevé ou  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ .
- **La photolyse homogène UV** : ces procédés emploient la photolyse UV de  $\text{H}_2\text{O}_2$  et/ou  $\text{O}_3$  en solution homogène pour générer les radicaux  $\text{OH}^\circ$
- **La photocatalyse hétérogène** : Une source lumineuse induit des réactions photo-électrochimiques à la surface du photocatalyseur semi-conducteur tel que  $\text{TiO}_2$ .
- **La radiolyse** : Des espèces  $\text{OH}^\circ$ ,  $\text{H}^+$ , sont produites par irradiation de forte énergie (rayon-g) des solutions à traiter.
- **Les procédés électrochimiques d'oxydation** : les radicaux sont générés dans le milieu à partir de réactifs formés par électrochimie (Electro-Fenton) ou à partir du solvant aqueux (oxydation anodique de l'eau). [2].

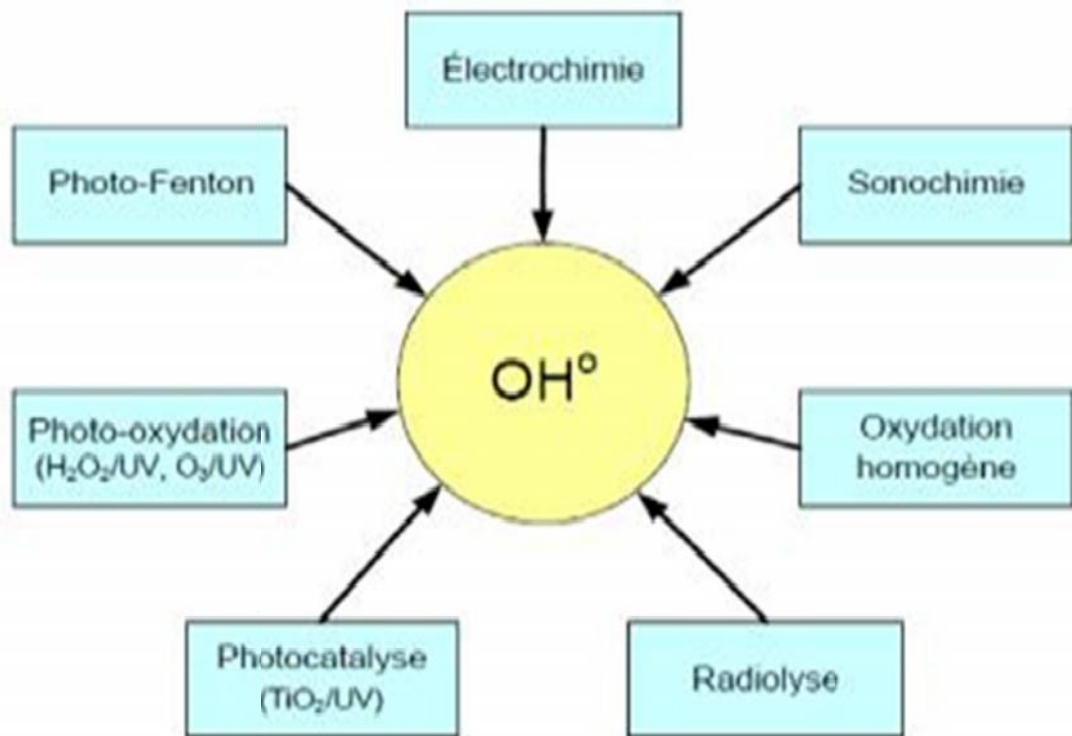


Figure I.1: Principaux processus d'oxydation avancés (POA) [3].

## I.2. Description et caractéristiques de $\text{OH}^\circ$

Le radical hydroxyle ( $\text{OH}^\circ$ ) est une molécule composée d'un atome d'oxygène et d'hydrogène possédant un électron non apparié (électron célibataire) sur son orbital externe. Contrairement aux ions, les radicaux hydroxyles sont produits à partir d'une rupture homolytique d'une liaison covalente, c'est-à-dire que les deux électrons mis en jeu lors de cette liaison sont également partagés, un électron pour chaque atome. Cette caractéristique lui confère un caractère fortement polaire et, par voie de conséquence, il est très réactif vis-à-vis de nombreux composés organiques (aromatiques et aliphatiques), inorganiques et bactériens. Il s'agit d'espèces hautement réactives caractérisées par une demi-vie de l'ordre de  $10^{-9}$  sec . Son potentiel normal d'oxydoréduction est de 2,81 V par rapport à l'électrode normale à hydrogène. Il est de loin l'un des oxydants les plus puissants qui puissent être utilisés en traitement des eaux [4].

### I.3. Modes d'action

Le radical hydroxyle peut réagir selon trois types de réaction :

#### a) Arrachement d'un atome d'hydrogène

Le radical hydroxyle réagit par arrachement d'un atome d'hydrogène d'un carbone aliphatique.



Le site d'attaque de  $\text{OH}^\circ$  dépendra des groupements à effets inducteurs et mésomères présents sur la molécule ; ainsi les atomes d'hydrogène en position  $\alpha$  d'un groupement activateur seront les plus réactifs, la réactivité dépendant de la stabilité du radical formé [5].

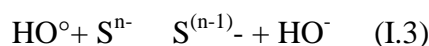
#### b) Addition électrophile sur des liaisons non saturées

Les régions de forte densité électronique sont attaquées par les radicaux hydroxyles, comme les liaisons insaturées des composés aromatiques :



#### c) Transfert d'électron

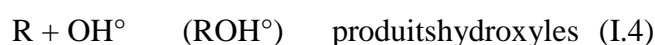
Le radical hydroxyle réagit également par simple transfert d'électron selon la réaction [6] :



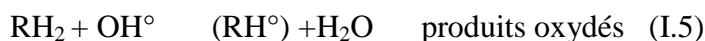
### I.4. Réactivité des radicaux hydroxyles

Les réactions d'oxydation impliquant les radicaux hydroxyles en présence de substrats organiques (en milieu aqueux) sont principalement des réactions d'addition électrophile et des réactions d'abstraction d'hydrogène. Les équations (I.4) et (I.5) ont été proposées par Striolo (1992) [7] pour décrire ces réactions d'addition et d'abstraction

**1<sup>er</sup> cas** : addition du radical  $\text{OH}^\circ$  sur le composé organique R :



**2<sup>eme</sup> cas** : élimination d'un atome d'hydrogène :



Dans les deux cas, des radicaux organiques se forment, lesquels peuvent par la suite réagir avec d'autres radicaux (réaction de terminaison) ou encore réagir avec un autre oxydant moléculaire en solution (réaction de propagation). L'activation initiale de l'oxydant moléculaire conduit à la génération de radicaux hydroxyles (réaction d'initiation). En fait, la génération de ces espèces radicalaires est souvent accompagnée par des réactions en chaîne incluant les étapes d'initiation, de propagation et de terminaison.

## I.5. Les différents procédés d'oxydation avancée (POA) en phase homogène

### I.5.1. procédés d'oxydation avancée photochimique

Les procédés photochimiques d'oxydation avancés permettent la production des radicaux hydroxyles par la photolyse directe de l'eau ( $\text{H}_2\text{O}$ ), ou d'un additif ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{O}_3$ ) ou par l'excitation d'un semi-conducteur. Les méthodes les plus utilisées pour la génération du radical hydroxyle par les POA photochimiques sont présentées dans le Tableau I.

**Tableau I.1: Génération du radical hydroxyle par des procédés photochimiques[8]**

Procédés photochimiques	Réactions	Longueur d'onde
UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$	$\text{H}_2\text{O}_2 + h\nu \rightarrow 2 \text{OH}^\circ$ $\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} + h\nu \rightarrow 2 \text{OH}^\circ + \text{O}_2$	$\lambda < 300 \text{ nm}$
UV/ $\text{O}_3$	$\text{O}_3 + \text{OH}^\circ \rightarrow \text{HO}_2^\circ + \text{O}_2$	$\lambda < 310 \text{ nm}$
UV/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$	$\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 + h\nu \rightarrow \text{O}_2 + \text{OH}^\circ + \text{HO}_2^\circ$	$\lambda < 310 \text{ nm}$
$\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{OH}^\circ + \text{OH}^\circ$	
UV/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}$ (photo-Fenton)	$\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O} + h\nu \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{H}^+$ $+ \text{OH}^\circ$	$\lambda < 580 \text{ nm}$

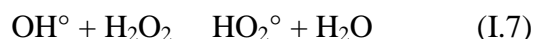
#### I.5.1.1. Couplage $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$

C'est le POA qui permet de produire le plus de radicaux hydroxyles par mole de réactif et est largement utilisé pour le traitement des eaux. L'irradiation ultraviolette

provoque l'excitation de la molécule du peroxyde d'hydrogène qui subit une scission homolytique entre la liaison O-O qui se résulte par la formation de deux radicaux OH° :

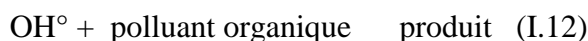
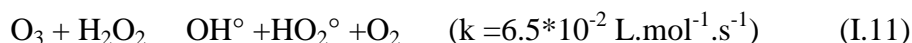
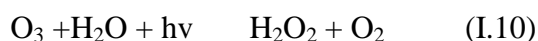


Le schéma de réaction basé sur la réaction (I.7-I.9) est le plus accepté [9].



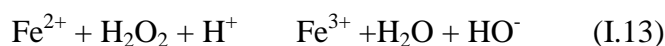
### I.5.1.2. Photolyse de l'ozone (O<sub>3</sub>/UV)

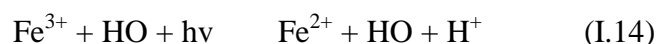
La photolyse de l'ozone en solution aqueuse génère H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. (I.10) qui initialise la dégradation des polluants par formation des radicaux OH°. L'efficacité de ce procédé dépend de la quantité d'ozone utilisée et des longueurs d'onde d'irradiation appliquées. Aux inconvénients de l'ozonation s'ajoute les limitations de l'irradiation : les caractéristiques spectrales et de transmittance de la lampe, les types de polluants et la turbidité de la solution qui empêche les rayonnements de pénétrer dans la solution lorsque celle-ci est trop importante [10] .



### I.5.1.3. procédé Photo-Fenton (Fe<sup>+2</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV)

Le procédé photo-Fenton s'appuie sur la réaction de Fenton entre H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (agent oxydant) et Fe<sup>2+</sup> (catalyseur) (I.13) couplée à l'irradiation UV/Visible. L'irradiation UV/Visible augmente considérablement la vitesse de formation des radicaux OH° par réaction de Fenton d'une part (I.13), et par la réduction du fer ferrique (I.14) d'autre part. On peut également mentionner la photolyse de l'eau oxygénée. La contribution de cette dernière réaction reste négligeable dans la mesure où la radiation utilisée dans ces conditions n'est pas absorbée par le peroxyde d'hydrogène.





L'ensemble des études réalisées sur ce procédé montrent que l'efficacité du traitement photo-Fenton dépend de plusieurs paramètres notamment les concentrations en ions  $\text{Fe}^{3+}$  et  $\text{H}_2\text{O}_2$  ainsi que l'intensité lumineuse. La dégradation de certains colorants dépend de la concentration en  $\text{Fe}^{2+}$  et/ou  $\text{H}_2\text{O}_2$  présents dans le mélange réactionnel. Le taux de dégradation est relativement élevé jusqu'à ce que  $\text{H}_2\text{O}_2$  ait complètement réagit [11].

#### I.5.1.4. Procédé UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$ / $\text{O}_3$

L'addition du  $\text{H}_2\text{O}_2$  au procédé UV/ $\text{O}_3$  accélère la décomposition de l'ozone résultant en une augmentation de radicaux hydroxyle. Ce procédé UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$ / $\text{O}_3$  permet une réduction considérable du carbone et une minéralisation rapide des polluants. C'est le procédé le plus efficace pour les effluents fortement pollués. Ce procédé est la combinaison des deux systèmes UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$  et UV/ $\text{O}_3$ . L'équation globale de ce procédé UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$ / $\text{O}_3$  est alors obtenu (I.15) :



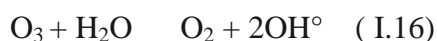
Mandavgane et al.[12] ont étudié la dégradation de l'acide salicylique par différents procédés: photoperoxone (UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$ / $\text{O}_3$ ), photo-fenton (UV/ $\text{Fe}^{2+}$ / $\text{H}_2\text{O}_2$ ) photo peroxydation (UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$ ) et photolyse (UV). Les auteurs ont trouvé une dégradation plus rapide avec le procédé UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$ / $\text{O}_3$ .

### I.5.2. procédés d'oxydation avancée non photochimique

#### I.5.2.1. Procédés d'ozonation

##### I.5.2.1.1. L'ozonation simple ( $\text{O}_3$ )

Contrairement à l'oxygène, l'ozone est un oxydant puissant ( $E^\circ (\text{O}_3/\text{O}_2) = 2,07 \text{ V}$ ), il réagit directement avec les substances organiques dissoutes soit par attaque électrophile très sélective sur les liaisons insaturées des alcènes et des composés aromatiques soit par réaction indirecte des radicaux libres produits au cours du processus chimique suivant :



Les réactions directes par  $O_3$  sont hautement sélectives et relativement lentes (de l'ordre de la minute) alors que les réactions radicalaires sont extrêmement rapides (quelques microsecondes) et non sélectives. Les sous-produits formés seront éventuellement différents selon qu'ils ont été produits par ozonation directe ou par oxydation radicalaire. Ainsi, en raison du pouvoir oxydant très élevé des radicaux hydroxyles, une oxydation plus avancée est généralement observée par les mécanismes radicalaires [5].

L'ozonation peut être combinée au rayonnement UV. L' $O_3$  absorbe des photons ayant une longueur d'onde inférieure à 300 nm, générant ainsi du peroxyde d'hydrogène qui initialise sa décomposition en radicaux  $OH^\circ$ . Le rendement du système sera par conséquent plus grand que dans le cas d'une ozonation simple.

L'efficacité du couple  $O_3/UV$  dépendra de la concentration d' $O_3$  et de la longueur d'onde de l'irradiation appliquée, ainsi que de la turbidité du système.

La dernière option envisagée est de coupler l'ozonation avec le peroxyde d'oxygène et des rayonnements UV, cette voie offre plusieurs possibilités de production de radicaux hydroxyles, néanmoins le cout globale de cette option pourrait être un frein à son utilisation dans une chaine de dépollution des effluents [13].



#### I.5.2.1.2. La peroxonation ( $H_2O_2/O_3$ )

Dans le but d'améliorer l'efficacité de l'oxydation par l'ozone, des études ont montré qu'il est possible de lui associer le peroxyde d'hydrogène. C'est la peroxonation. L'interaction entre le peroxyde d'hydrogène et l'ozone conduit à la formation des radicaux hydroxyles selon l'équation (I.19)



Il est constaté que malgré une amélioration due aux radicaux hydroxyles, ce système reste tributaire de la vitesse lente de la réaction (I.19). En plus, la faible solubilité de  $O_3$  et la forte consommation énergétique sont des facteurs militants pour ce procédé [11].

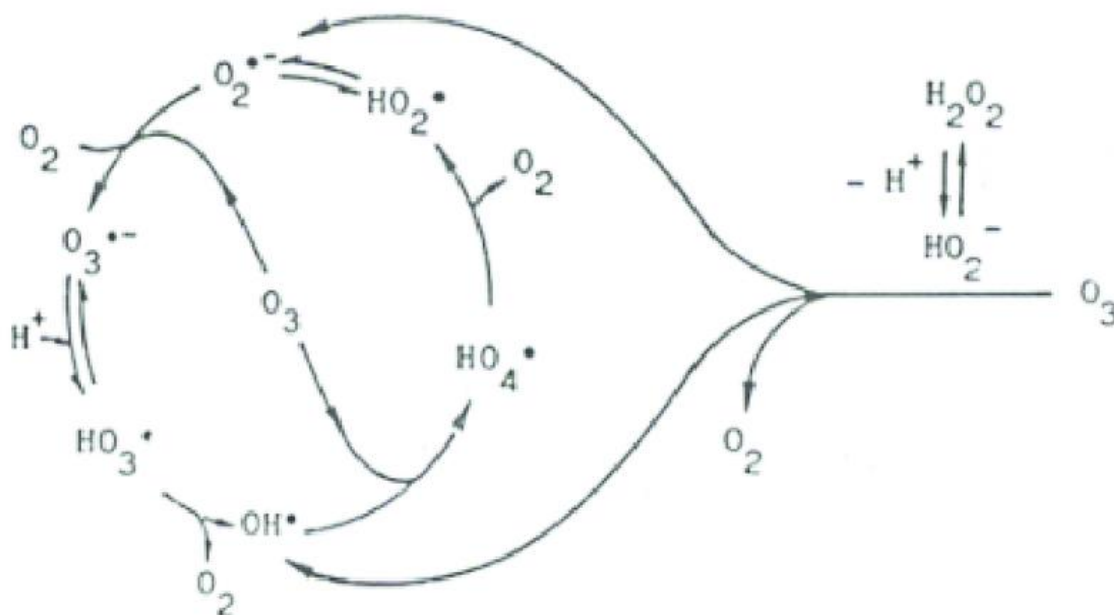
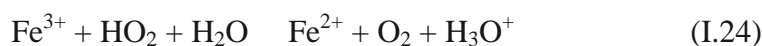
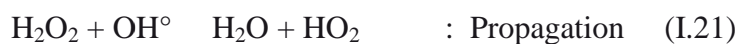
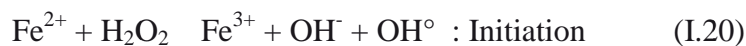


Figure I.2 : Mécanisme d'activation du peroxyde d'hydrogène par l'ozone [14].

### I.5.2.2. Procédé Fenton ( $\text{Fe}^{2+} / \text{H}_2\text{O}_2$ )

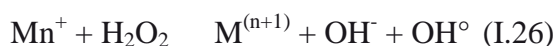
Le système d'oxydation radicalaire le plus connu est le réactif de Fenton. Le traitement chimique par réactif de Fenton est une technique qui consiste à initier des réactions de décomposition du peroxyde d'hydrogène ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) par des sels métalliques (en particulier des métaux de transition) en vue de générer des espèces radicalaires ( $\text{OH}^\circ$ ,  $\text{HO}_2^\circ$ , etc.) très réactives vis-à-vis des polluants organiques. Ces ions métalliques peuvent être présents dans l'effluent à traiter, sous forme libre ou le plus souvent complexée. La décomposition de  $\text{H}_2\text{O}_2$  par les ions ferreux a été initialement proposée par HABER et WEISS (1934) [15]. La réaction est du type radicalaire :



Pour de faibles rapports  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$  et en milieu suffisamment acide ( $0 < \text{pH} < 3$ ), les réactions d'initiation (I.20) et de terminaison (I.22) sont prédominantes. L'augmentation du rapport  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$  favorise, par contre, la réaction de propagation (I.21) et la formation de radical hydroperoxyde  $\text{HO}_2^\circ$  capable de réduire ensuite le  $\text{Fe}^{3+}$  en  $\text{Fe}^{2+}$  et de propager le cycle de décomposition. La décomposition du peroxyde d'hydrogène peut être également réalisée par les ions ferriques suivant la réaction :



Plusieurs métaux sont susceptibles d'initier des réactions de décomposition du peroxyde d'hydrogène



Dans cette équation, (n) représente le degré d'oxydation du métal (M). Les métaux susceptibles de favoriser la décomposition radicalaire du peroxyde d'hydrogène sont Fe, Cr (VI), Ti, Cu, Mn, Co(I), Al, etc. Les catalyseurs les plus utilisés restent le cuivre et l'aluminium.

#### I.5.2.2.1 Facteurs influençant l'efficacité du procédé Fenton

Plusieurs paramètres gouvernant ou influençant la cinétique de réaction de Fenton ont été étudiés :

- le pH optimal pour la réaction de Fenton est compris entre 2.5 et 4, au-delà de cette fourchette de pH, on aura formation des complexes de fer qui peuvent inhiber la réaction.
- Rapport  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}$ , l'augmentation des deux réactifs favorisant l'augmentation de la cinétique de la réaction, mais à forte dose en réactifs, peut piéger les radicaux hydroxyles,
- Température, pas d'influence notable de la température sur la vitesse de réaction.
- Source d'irradiation.
- Présence de consommateurs des radicaux hydroxyles (inhibiteur) [16].

#### I.5.2.3. La sonolyse

Ce procédé fait partie des nouvelles techniques émergentes pour le traitement des eaux et effluents pollués. En effet, l'utilisation des ultrasons dans le traitement de l'eau a

connu un essor considérable, de nombreux travaux ont démontré l'efficacité de ces derniers vis-à-vis de la dégradation de composés organiques de natures différentes. Le couplage des ultrasons avec d'autres techniques d'oxydation avancées comme la photocatalyse a également été examiné et a permis une meilleure minéralisation des polluants.

La réaction est basée sur la propagation d'une onde ultrason dans le milieu aqueux qui génère des microbulles de cavitations. Ces microbulles vont grossir sous l'action du champ de pression et imploser lors de l'atteinte d'une taille critique. La température mesurée est très grande, de l'ordre de 5000 à 15200 K, et la pression est supérieure à 300 bars. Ainsi des réactions chimiques peuvent se produire. Parmi elles, celles d'oxydation par l'intermédiaire de radicaux [17] :



#### I.5.2.4.L'électrochimie

L'électrochimie est une méthode qui fait partie elle aussi, comme la sonolyse, des procédés d'oxydation avancées émergents pour la dépollution de l'eau. Le plus souvent, les radicaux hydroxyles sont produits directement à la surface d'une anode par oxydation l'eau



Le rendement de la réaction dépend fortement du type de matériau avec lequel est fabriquée l'électrode. Les matériaux les plus efficaces sont ceux possédant de fortes surtensions de dégagement d'oxygène. Parmi ces matériaux, on trouve des oxydes métalliques comme le dioxyde d'étain ou le platine . Un nouveau matériau est apparu dernièrement : le diamant dopé au bore (BDD pour « boron doped diamond ») qui possède une surtension d'oxygène plus importante que les précédents. Ainsi, plusieurs travaux ont été entrepris avec l'utilisation de cette anode [17] .

#### I.5.2.5. Le procédé électro-Fenton

Les procédés électrochimiques d'oxydation avancée permettent d'éliminer ou de réduire les quantités de réactifs chimiques en produisant les oxydants directement dans le milieu par électrochimie. Généralement, on rencontre deux catégories de procédés

électrochimiques pour produire les radicaux hydroxyles, soit directement (oxydation anodique), soit indirectement via le réactif de Fenton. Dans le deuxième cas, il s'agit d'un couplage entre la réaction de Fenton et l'électrochimie [18].

## I.6. Les procédés d'oxydation avancée en phase hétérogène

### I.6.1. Photocatalyse hétérogène

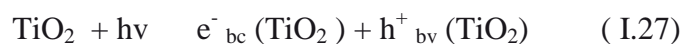
La photocatalyse hétérogène est un processus basé sur l'absorption directe ou indirecte de l'énergie de rayonnement visible ou ultraviolet par un solide, normalement un semi-conducteur à large bande. La photocatalyse hétérogène a été intensément étudiée depuis la découverte du processus de décomposition de l'eau photo-activée utilisant du dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ) comme électrode par Fujishima et Honda en 1972 [19]. Diverses études ont été menées pour rechercher un photocatalyseur semi-conducteur idéal, mais le dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ) reste comme une référence parmi d'autres semi-conducteurs CdS,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SrTiO}_3$ ... etc.

Les réactions photocatalytiques peuvent être décomposées en cinq étapes :

- Transfert des molécules de la phase liquide (ou gazeuse) vers la surface à travers la couche limite.
- Adsorption en surface de  $\text{TiO}_2$ .
- Réaction de la molécule adsorbée.
- Désorption des produits de réaction.
- Transfert de produits de la couche limite vers la solution [11].

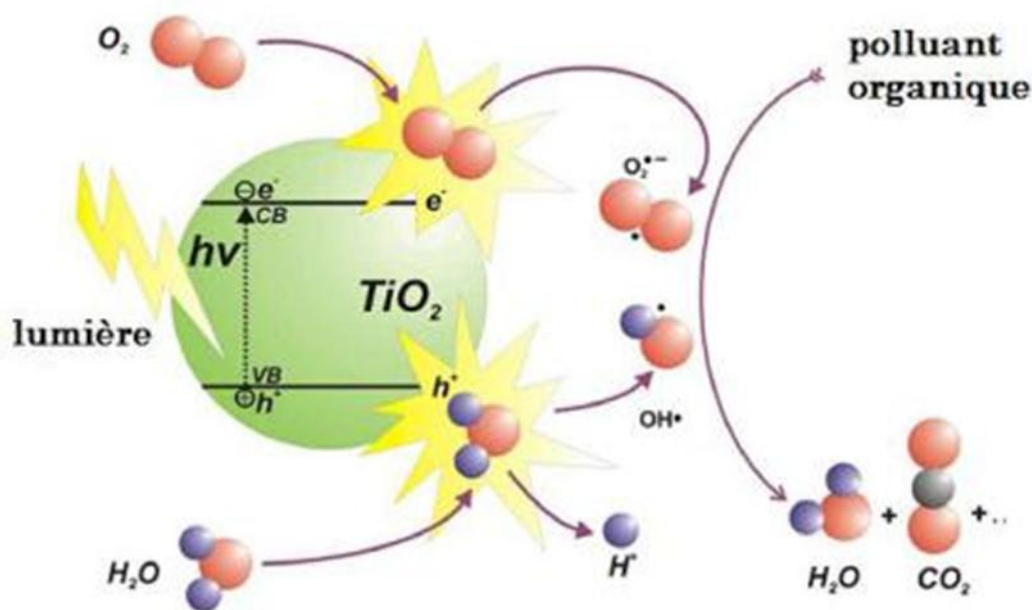
### I.6.2. Principe de photocatalyse hétérogène

Les principes de base de la photocatalyse hétérogène peuvent être résumés comme suit : La photocatalyse sur un oxyde semi-conducteur tel que le  $\text{TiO}_2$  est initiée par l'absorption d'un photon d'une énergie égale ou supérieure à la bande interdite du semi-conducteur (environ 3.2 eV pour anatase), ce qui produit des paires électron-trou ( $e^-/h^+$ ), selon l'équation (I.27) :



Où  $bc$  est la bande de conduction et  $bv$  est la bande de valence.

L'électron et le trou peuvent se recombiner, libérant l'énergie de la lumière absorbée sous forme de chaleur, sans effet chimique, comme peuvent être piégés ou réagir à la surface du catalyseur, soit avec un accepteur d'électrons (i.e., oxydant), soit avec un donneur d'électrons (i.e., réducteur), le trou de la bande de valence est fortement oxydant et un électron de la bande de conduction est fortement réducteur [20].



**Figure I.3 :** Schéma de semi-conducteur excité par faisceaux lumineux conduisant à la création des «électrons» dans la bande de conduction et des «trous» dans la bande de valence. [20]

Sur la surface du semi-conducteur, l'électron excité et le trou peuvent participer à des réactions d'oxydo-réductions avec l'eau, l'ion hydroxyde ( $OH^\ominus$ ), des composés organiques ou d'oxygène menant à la minéralisation des polluants.

En fait, la recherche montre que les charges peuvent réagir directement avec les polluants adsorbés, mais les réactions avec l'eau sont prédominantes puisque les molécules d'eau sont plus abondantes que les molécules des polluants. Par conséquent, l'oxydation de l'eau ou l'ion  $OH^\ominus$  par le trou produit le radical hydroxyle ( $OH^\bullet$ ), un oxydant puissant.

À l'heure actuelle, le dioxyde de titane est le semi-conducteur le plus utilisé dans de nombreux secteurs de l'industrie tels que l'automobile, l'alimentaire, la cosmétique...etc. Découvert en 1791 par William Gregor [21], cet élément est présent comme composant de

l'ilménite de formule  $Fe^{2+}TiO_3$ . En 1910, M.A. Hunter [22] met au point une méthode de production du  $TiO_2$  pure mais c'est seulement en 1921 qu'a eu lieu sa première commercialisation en tant que pigment blanc dans les peintures.

En 1929, la notion de photoactivité liée au  $TiO_2$  est observée dans la décoloration des bâtiments contenant ce pigment blanc après une longue exposition au soleil, ce n'est qu'en 1938 qu'un rapport fiable portant sur la décoloration des polluants a été publié. Le terme « photocatalyseur » a été utilisé qu'en 1956 par Mashio et al[23] au sujet de l'oxydation de solvants organiques (alcool) sous irradiation UV. Les auteurs ont observé l'auto oxydation de ces derniers et la formation de  $H_2O_2$ . En 1972, la photolyse de l'eau, c'est-à-dire sa décomposition en oxygène et hydrogène sous irradiation UV a marqué l'avancée des recherches fondamentales sur le  $TiO_2$ . Depuis, le nombre d'études et de publications sur le  $TiO_2$  a augmenté très rapidement, actuellement elles dépassent les 10.000 publications par an [24].

## I.7. Le dioxyde de titane

### I.7.1. Un semi-conducteur

Un semi-conducteur est un matériau qui a les caractéristiques électriques d'un isolant, mais pour lequel la probabilité qu'un électron puisse contribuer à un courant électrique, quoique faible, est suffisamment importante. En d'autres termes, la conductivité électrique d'un semi-conducteur est intermédiaire entre celle des métaux et celle des isolants [25].

**Tableau I.2:** Liste des semi-conducteurs utilisés en photocatalyse [24]

Semi-conducteur	Bande de valence $E^\circ$ (V/ESH)	Bande de conductance $E^\circ$ (V/ESH)	Largeur de la bande interdite (ev)	Band gap longueur d'onde (nm)
$TiO_2$	+3.1	-0.1	3.2	387
$SnO_2$	+4.1	+0.3	3.9	318
ZnS	+1.4	-2.3	3.7	335
$WO_3$	+3.0	+0.2	2.8	443
CdS	+2.1	-0.4	2.5	496
CdSe	+1.6	-0.1	1.7	729
GaAs	+1.0	-0.4	1.4	886
ZnO	+3.0	-0.2	3.2	387
GaP	+1.3	-1.0	2.3	539

**I.7.2. définition (dioxyde de titane TiO<sub>2</sub>)**

est un composé inorganique simple qui se présente sous la forme d'une poudre blanche [27].

Le dioxyde de titane est le semi-conducteur le plus approprié pour la photocatalyse dans un but de dépollution grâce à sa stabilité photochimique, son inertie chimique et biologique mais aussi son faible coût [28].

Il est très utilisé pour ses nombreux avantages :

- il est stable chimiquement et biologiquement
- il est peu coûteux et largement produit en industrie
- il peut être utilisé dans les conditions atmosphériques ordinaires

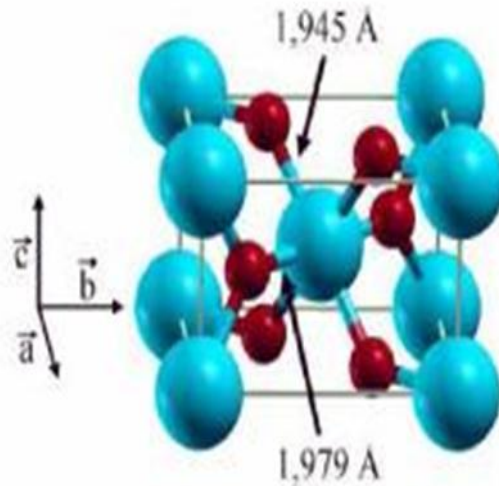
Le dioxyde de titane est le matériau le plus utilisé comme amorceur de la réaction photocatalytique . C'est un semi-conducteur avec un gap d'environ 3,2 eV. Il est capable donc d'absorber des photons avec une longueur d'onde inférieure à 400 nm, faisant passer un électron de la bande de conduction à la bande de valence et ainsi générer des porteurs de charges.

Le TiO<sub>2</sub> existe principalement sous trois formes cristallines; anatase, rutil et brookite [29]:

**a)Le rutil**

La structure TiO<sub>2</sub> rutil, dont la maille élémentaire est quadratique (figure I.4 ), se décrit comme un empilement hexagonal compact d'atomes d'oxygène dont un site octaédrique sur deux est occupé par un ion Ti<sup>4+</sup>. Dans sa forme stoechiométrique, le réseau de Bravais est tétragonal et contient six atomes par maille .

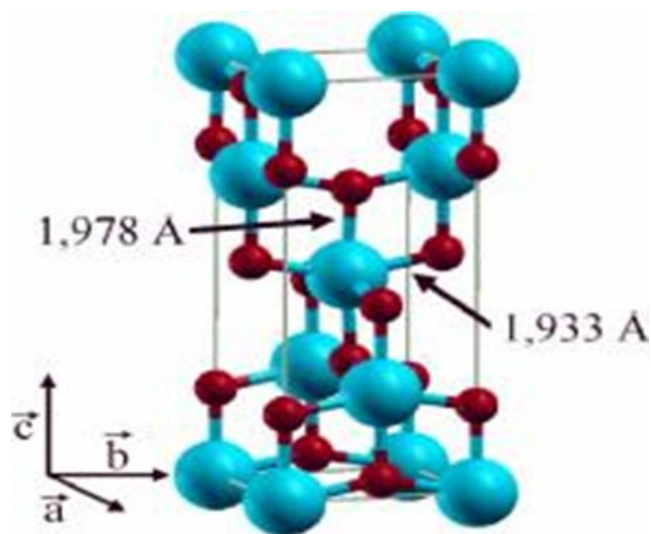
La forme utilisée dans les différents usages industriels est presque toujours la forme rutil. Ohmori a montré que les performances photocatalytiques du rutil dépendaient fortement du procédé de préparation et de la nature du composé à traiter. Dans l'industrie, les poudres de TiO<sub>2</sub> sont principalement produites par l'attaque d'acide sulfurique sur de l'illménite (FeTi<sub>3</sub>O<sub>7</sub>, minéral naturel contenant entre 45% et 65% en masse de TiO<sub>2</sub>) ou par le procédé mis en place par Du Pont de Nemours où l'extraction du titane se fait par carbochloration, entre 800°C et 1000°C, à partir de minerais riches en TiO<sub>2</sub> [30].



**Figure I.4** : La structure de  $\text{TiO}_2$  rutile[30].

### b) L'anatase

Montre une activité photocatalytique supérieure à celle du rutile, c'est également une forme de dioxyde de titane cristallisant dans le système quadratique. Alors que le rutile se présente sous la forme de longs prismes, l'anatase se trouve sous la forme d'octaèdres. Au-delà de 700 °C, l'anatase se transforme en rutile. De tels effets de température seront utilisés par la suite pour obtenir les phases cristallines voulues. La structure cristalline de l'anatase est nettement plus complexe que celle du rutile. Les octaèdres y ont été «déformés». La maille est représentée sur la Figure (I.5) [16] .



**Figure I.5** : la structure de l'anatase [30]

c) La brookite

est orthorhombique et est principalement observée à haute température. Ses propriétés ne seront pas détaillées ici car cette phase n'a jamais été rencontrée lors de cette étude [16].

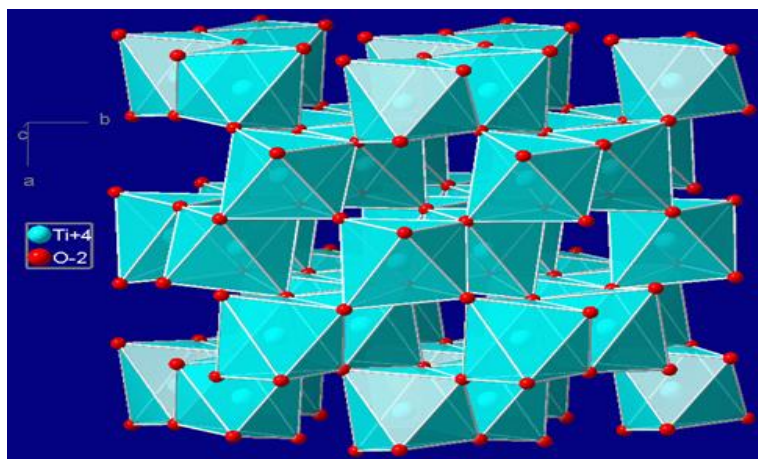


Figure I.6 : la structure de la brookite [31]

Tableau I.3: dioxyde de titane [32].

Nom	Dioxyde de titane TiO <sub>2</sub>		
Masse molaire g /mol	79,89		
Phase cristalline	Rutile	Anatase	Brookite
Système cristallin	Quadratique	quadratique	Orthorhombique
a (Å)	4.5845	3.7642	9.184
b (Å)			5.447
c (Å)	2.9533	9.5146	5.145
Densité	4.27	3.89	4.12
Volume du TiO <sub>2</sub> massif	31	34.1	32.2

I.7.3.Facteurs influençant la photocatalyse hétérogène

I.7.3.1. Concentration en catalyseur

Les vitesses de réactions initiales sont directement proportionnelles à la masse (m) de catalyseur. Toutefois, au-dessus d'une certaine valeur limite (m), les vitesses des réactions deviennent indépendantes de (m). À forte concentration en catalyseur, on aura une augmentation de l'opacité ce qui masque une partie de la surface photosensible .

### I.7.3.2. Concentration initiale en polluant

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

La vitesse de dégradation est liée directement à la probabilité de formation des radicaux hydroxyles OH sur la surface du catalyseur et à leur probabilité de réagir avec les molécules du polluant. Normalement, quand les concentrations initiales en polluants augmentent à la surface du photocatalyseur, la probabilité de réaction entre les molécules de polluants et les espèces oxydantes augmentent également, ce qui conduit à une amélioration de la vitesse de dégradation [33].

### I.7.3.3. Influence des accepteurs d'électrons

la présence d'oxygène dans la solution est un facteur favorable dans la mesure où il limite les risques de recombinaison trou/électron. Des expériences ont montré que lorsque tout l'oxygène a été consommé, le processus s'arrête. Cependant, si on réinjecte de l'oxygène dans le milieu, la réaction redémarre. Une injection d'oxygène dans le réacteur n'est toutefois pas toujours nécessaire. En effet, l'eau peut s'oxygéner par agitation et échange avec l'atmosphère. Dans tous les cas, la différence entre l'air et l'oxygène pur n'est pas drastique. Ceci est très encourageant pour une application industrielle car l'utilisation de l'oxygène pur entraîne un surcoût non négligeable.

L'ajout d'accepteurs d'électrons permet également de réduire le phénomène de recombinaison trou/électron. L'oxygène joue ce rôle et forme des espèces très réactives. Cependant, l'oxydant inorganique le plus étudié pour son effet positif sur la cinétique de photodégradation est le peroxyde d'hydrogène. Celui-ci est en effet meilleur accepteur d'électrons que l'oxygène  $O_2$ . De plus, l'eau oxygénée peut générer des radicaux hydroxyles  $OH^\circ$  par rupture photolytique dépendant de la longueur d'onde de la radiation incidente. Cependant, il a été montré que l'effet de  $H_2O_2$ , sur la cinétique de dégradation, n'est pas toujours positif en fonction du système étudié.

En résumé, il est donc nécessaire de travailler en présence d'accepteurs d'électrons tels que  $O_2$  ou  $H_2O_2$  afin de diminuer la recombinaison trou /électron et former des

radicaux très oxydants. D'une manière générale, les procédés de photocatalyse hétérogène sont plus performants si la concentration en oxygène dissous est élevée [34].

#### I.7.3.4. Influence du PH

Selon le pH de la solution la surface du catalyseur peut être chargée positivement, négativement ou neutre. En effet, Le pH pour lequel la charge de surface d'un catalyseur est nulle s'appelle Point de zéro Charge ou point isoélectrique. Pour  $\text{TiO}_2$  ce point de zéro charge est compris approximativement entre 6 et 6,5. En milieu aqueux et à pH acide, la surface de  $\text{TiO}_2$  est chargée positivement ( $\text{TiOH}^{2+}$ ) ce qui favorise l'adsorption des anions par attraction électrostatique. Alors qu'en milieu basique, la surface est chargée négativement ( $\text{TiO}_2^-$ ) et attire les cations. Lorsque le pH est proche du point de zéro charge,  $\text{TiO}_2$  possède autant de charge positive que négative et le phénomène d'agrégation et de formation de clusters de  $\text{TiO}_2$  est alors favorisé. Des études Herrmann et al [35] ont indiqué qu'une élévation de pH au-dessus de 10 provoque une augmentation du taux de réaction, due à une augmentation du taux de formation de radicaux  $\text{OH}^\circ$  :



Cependant, suivant la nature du composé organique l'adsorption est défavorisée et l'efficacité photocatalytique fortement diminuée. Guillard et al. [36] ont étudié l'effet du pH sur la dégradation photocatalytique des différents colorants (rouge Congo, orange G (OG), bleue de méthylène (BM), etc.) en présence de  $\text{TiO}_2$ . Ils ont trouvé une meilleure dégradation du BM à pH élevé, où il se présente sous sa forme cationique, ce qui favorise son adsorption sur la charge négative de  $\text{TiO}_2$ . Contrairement, la charge négative de OG a empêché son adsorption à pH élevé. D'autres études ont montré une meilleure oxydation photocatalytique de l'éthanol à pH acide qu'à pH alcalin ou neutre.

Plusieurs auteurs ont étudié l'influence du pH sur la dégradation photocatalytique de divers composé azotés, des acides aminés et aussi des bactéries [8].

#### I.7.3.5. La masse de Photocatalyseur

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

En effet, jusqu'à une certaine quantité de Photocatalyseur, toute la surface photocatalytique est exposée au rayonnement UV. Au-delà de cette quantité, certaines particules font écran à leurs voisines, empêchant de fait l'activation de ces dernières [37].

#### **I.7.3.6. Le flux lumineux**

Des expériences ont montré qu'au-dessus d'un certain flux photonique, l'influence de l'intensité du flux sur la vitesse de réaction diminue l'ordre de réaction de 1 à 0,5. Cette diminution peut être associée à la formation d'un excès d'espèces photogénérées ( $e^-$ ,  $h^+$  et  $OH^\cdot$ ). D'autre part, pour des flux lumineux trop importants, on obtient même des vitesses d'ordre 0, indiquant que la réaction photocatalytique n'est plus dépendante de la radiation incidente, mais essentiellement du transfert de masse. Actuellement, ce phénomène apparaît plus fréquemment dans des travaux effectués sur des photocatalyseurs supportés, et/ou lorsque l'agitation est faible, ce qui implique une plus petite surface en contact avec la solution. L'intensité à laquelle se produit le changement d'ordre est différente suivant les conditions expérimentales du système.[38].

#### **I.7.3.7. Influence de longueur d'onde**

La longueur d'onde de la source lumineuse joue évidemment un rôle important dans la photocatalyse.

#### **I.7.3.8. Influence de la concentration initiale**

L'oxydation des composés organiques par photocatalyse dépend également de la concentration initiale des composés. Si la concentration initiale est trop importante, le catalyseur peut être saturé, ce qui est un facteur d'inhibition de formation des radicaux hydroxyle [39].

#### **I.7.3.9. La température**

Généralement, la vitesse de dégradation ne dépend pas de la température du fait que la création de paires ( $e^-/h^+$ ) se fait par absorption d'un rayonnement lumineux par le semi-conducteur. Néanmoins, à basse température ( $-40^\circ\text{C} < T < 0^\circ\text{C}$ ), la désorption des produits devient une étape limitante. Au-delà d'une température d'environ  $80^\circ\text{C}$ , l'adsorption du polluant devient l'étape limitante, ce qui diminue la vitesse de dégradation.[24].

### I.7.3.10. Influence de la présence des anions inorganiques

Certains ions inorganiques présents dans les eaux naturelles ou industrielles (chlorure, sulfate, nitrate, carbonate, phosphate, etc.) peuvent avoir une influence sur la photocatalyse. Ainsi, ces espèces chargées négativement vont agir sur l'adsorption des composés organiques et sur le déroulement des réactions radicalaires. Ainsi aux valeurs de pH supérieures à la valeur de point de zéro Charge, les anions seront faiblement adsorbés. En 1990, Abdullah et al[40]., ont montré que la minéralisation de l'acide salicylique, de l'aniline et de l'éthanol à pH = 4,1 était plus ou moins inhibée en présence de phosphate, sulfate ou chlorure. ont observé des résultats similaires sur la dégradation d'un colorant (Acid Orange 7) et du dichloroéthane avec des différences sur le degré d'inhibition de la dégradation des différents anions incluant  $\text{HCO}_3^{3-}$ . L'ensemble des résultats rapportés dans la littérature est donc rationalisé en considérant simultanément les phénomènes d'adsorption compétitive et de réaction entre  $\text{HO}^\circ$  et les anions.

Il apparaît que les études de la littérature ne peuvent pas être rationalisées uniquement avec une réaction de compétition sur le radical hydroxyle. Guillard et al[36] a proposé que la baisse d'efficacité en présence d'anions était reliée à la formation d'une couche inorganique à la surface de  $\text{TiO}_2$  plutôt qu'à la réaction de compétition ; cette couche inhibant l'adsorption de leur composé sonde .

Cependant, plus récemment, Kumar et Mathur [41] ont montré que la dégradation de l'aniline par  $\text{TiO}_2$  pouvait être accélérée en présence d'ions carbonate. Les auteurs attribuent cet effet à une action simultanée des radicaux hydroxyles et carbonates. Par ailleurs, ces auteurs ont observé la formation de nitrobenzène, produit de dégradation spécifique, uniquement en présence des ions carbonate ; l'autre produit étant l'azobenzène. Cette étude est à notre connaissance la seule qui attribue une participation possible des radicaux carbonate à la dégradation des polluants organiques par photocatalyse.

### I.7.4. Les avantages de la photocatalyse

- Installation simple, dégradation efficace des polluants organiques.
- La minéralisation complète.
- Processus pouvant être exécuté à la basse température
- Pas d'additif chimique.
- Pas de résidus polluants.

- $\text{TiO}_2$  Synthétisé à partir d'éléments disponible industriellement sans nuisance écologique
- Destruction par minéralisation complète des polluants (COV) à température ambiante
- Effet bactéricide fort.
- Procédé favorisé par rayonnement solaire, ayant pour résultat le bas coût énergétique.
- Régénération sur place de l'adsorbant épuisé et destruction possible de la matière organique adsorbée.
- Faible perte d'adsorbants dus à l'usure qui se produit dans la régénération thermique.[42].

#### **I.7.5.Les inconvénients de la photocatalyse**

- Limitation par le transfert de masse.
- Colmatage des filtres.
- Efficacité et durée de vie de la lampe limitée.
- Eaux usées troubles posent des problèmes sur la dégradation photocatalytique [42]

# **Chapitre II:**

# **Les Colorants**

## II.1.Introduction

Les colorants occupent actuellement une place importante dans le secteur industriel. Ils sont largement utilisés dans l'industrie du papier, cosmétique, agroalimentaire et notamment dans l'industrie textile. Ces rejets, composés surfactants, composés biocides, suspensions solides, agents de dispersion et de mouillage, colorants et métaux traces, sont toxiques pour la plupart des organismes vivants. L'hétérogénéité de leur composition rend difficile voire quasiment impossible l'obtention de seuils de pollution inférieurs ou égaux à ceux imposés par les normes environnementales, après traitement par les techniques traditionnelles [1].

Dans cette partie, nous définissons les colorants, nous présentons aussi leur historique, leurs applications et leurs classifications.

## II.2.Historique de colorant

L'évolution de l'industrie des colorants a été étroitement liée à la découverte de la mauvéine (aniline, colorant basique) par William Henry Perkin en 1856 et de la fuchsine par Verguin en 1858; aujourd'hui il y a plus de 10000 colorants, ce nombre important a nécessité l'établissement d'un système de classification, un index des colorants en anglais a été mis au point par la « society of dyers and colorists » (UK) et par l' «American Association of textile chemists and colorists » noté (colour Index C.I.), qui décrit les caractéristiques essentielles de chaque colorant telles : leur formule chimique, leur couleur et leur nuance, leur résistance codifiée à la lumière, aux solvants, à la chaleur, aux différents agents chimiques, ainsi qu'une description des principaux domaines d'utilisation [43].

## II.3.Nature des colorants

Il existe deux grandes classes de colorants, soit les naturels et les synthétiques. En général de nature organique, les colorants ont la propriété de colorer de façon durable la matière sur laquelle ils sont appliqués, et ce, dans certaines conditions. Il existe seulement une dizaine de colorants naturels, mais plusieurs milliers de colorants synthétiques ont été fabriqués par le marché industriel. Les colorants naturels sont extraits des plantes, des fruits, des arbres, des lichens, des insectes ou des mollusques par des procédés simples comme chauffage ou le broyage. Le jaune est le colorant naturel le plus répandu, mais l'indigo et le pourpre sont aussi présents en grande quantité [44].

## II.4.Définition

Ce sont des composés organiques, capable d'absorber certaines radiation lumineuses et réfléchir ou diffuser les radiations complémentaires. Cette propriétés résulte de l'introduction dans leurs molécules, de certaines groupes d'atome dénommés chromophores et les molécules ainsi transformées deviennent chromogènes .ces chromogènes n'acquièrent des possibilités tinctoriales que par association à d'autre groupes d'atome, introduits eux aussi dans les molécules, et dénommés auxochromesqui peuvent intensifier ou changer la couleur due au chromophore. Le changement de coloration est produit par les doublets libres de l'autochrome [45].

## II.5.Utilisation et application des colorants

Les grands domaines d'application des colorants sont les suivants :

- Dans l'industrie textile de la fourrure, du cuir (textile à usage vestimentaire, de décoration, de bâtiment, de transport, textile à usage médicale ...).
- Dans l'industrie de matières plastiques (pigments).
- Dans l'industrie du bâtiment : peintures (pigments).
- Dans l'industrie pharmaceutique (colorants)
- Dans l'industrie des cosmétiques.
- Dans l'industrie agroalimentaire (colorants alimentaires).
- Dans diverses industries utilisées pour des carburants et des huiles.
- Dans l'imprimerie (encre, papier) [46].

## II.6.Classification des colorants

Depuis la découverte de la « mauvéine » par Perkin en 1856 et de la « fuchsine » par Verguin en 1858, de très nombreux colorants ont été élaborés. On en dénombre aujourd'hui plus de 10 000 en production industrielle et il a été nécessaire d'avoir un système de classification. Celui-ci constitue l'index des couleurs (en anglais colour index noté C.I.), qui répertorie la majorité des colorants mis sur le marché. Dans ce système, chaque colorant est classé selon son nom générique de « colour index » (C.I.) qui décrit ses caractéristiques essentielles telles que : formule chimique, couleur et nuance, résistance à la lumière, aux solvants, à la chaleur, à différents agents chimiques ainsi qu'une description des principaux domaines d'utilisations. Chaque colorant dans l'index coloré, porte un numéro de référence . Les principes de classification les plus couramment

rencontrés dans les industries textiles, sont basés sur les structures chimiques des colorants synthétiques et sur les méthodes d'application aux différents substrats (textiles, cuir, matières plastiques...etc.) . Le colorant possède des groupements qui lui confèrent la couleur: appelés chromophores et des groupements qui permettent sa fixation: auxochromes [47].

### **II.6.1. Classification technique**

Les colorants utilisés dans l'industrie textile contiennent habituellement des groupes acides sulfoniques qui leur confèrent une hydro-solubilité appropriée et qui permettent à la molécule du colorant de se lier ioniquement aux sites chargés du réseau polymérique du tissu .

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

- Colorants naturels.
- Colorants synthétiques.

#### **II.6.1.1.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 plus 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 strictes .

#### **II.6.1.2.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). 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 .

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 = Blue ; 2B = more Blue, etc.) ou une qualité (L =résistant à la lumière) [48] .

### **II.6.2.Classification tinctoriale**

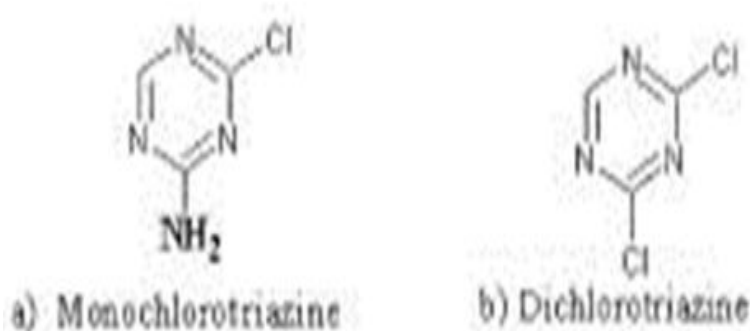
Si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par domaines d'application. Ainsi, il est renseigné sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et sur la nature de la fixation. Celle-ci est de force variable selon que la liaison colorant - substrat est du type ionique, hydrogène, de Van der Waals ou covalente. On distingue différentes catégories tinctoriales définies cette fois par les auxochromes[49].

#### **II.6.2.1.Colorants réactifs :**

Les colorants réactifs constituent la dernière classe de colorant apparue sur le marché. Leur utilisation est très importante, notamment dans le domaine de l'habillement (la solidité à la lumière n'est suffisante que pour des applications en ameublement).

Ce sont des colorants de synthèse constitués d'une partie colorante chromogène (groupe chromophore) sur laquelle est (sont) fixé(s) un (ou plusieurs) groupement (s) réactif(s) électrophile(s) destiné(s) à former une liaison chimique stable, covalente, solide avec les fonctions hydroxyles de la cellulose et les NH<sub>2</sub> et NH des polyamides, voire plus rarement avec les fonctions amines ou sulfures des protéines de la laine . La réaction entre le colorant et la cellulose est obtenue par l'action d'un agent alcalin (soude caustique, carbonate de sodium,.. etc.) qui absorbe l'atome ou le groupement réactif électronégatif du

colorant pendant que l'ion coloré se lie à la cellulose. Ces colorants ont les structures suivantes [50] :



**Figure II.1** : structures des colorants réactifs

### II.6.2.2. 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. L'affinité colorant-fibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupements amino des fibres textiles. Ils appartiennent aux deux plus grandes classes de colorants : azoïques et anthraquinoniques [5].

### II.6.2.3. Les colorants basiques ou cationiques

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 [11].

### II.6.2.4. les colorants de cuve

Sont insolubles et doivent être transformés en leuco dérivés par réduction alcaline. La teinture se 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 [2].

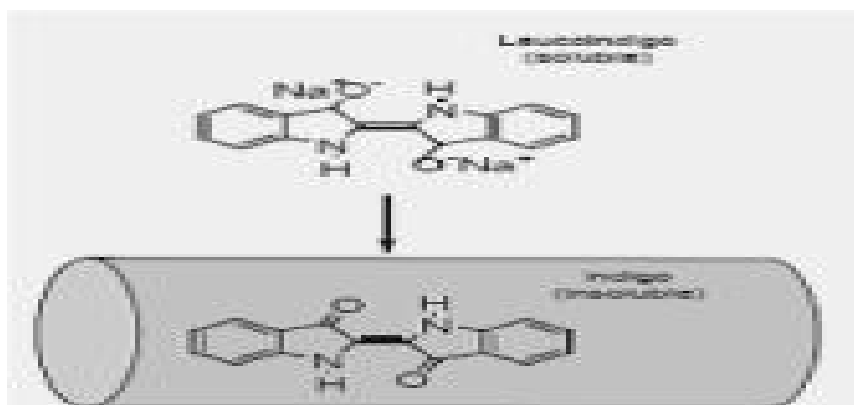


Figure II.2 : structure des colorants de cuve

### II.6.2.5. Colorants directs

Les colorants directs sont des colorants solubles dans l'eau (présence de groupes sulfonates), et essentiellement des colorants azoïques ou aussi des phtalocyanines. Les avantages principaux de ces colorants sont la grande variété des coloris, leur facilité d'application et leur prix modique. Par contre, leur inconvénient principal réside dans leur faible solidité au mouillé [1].

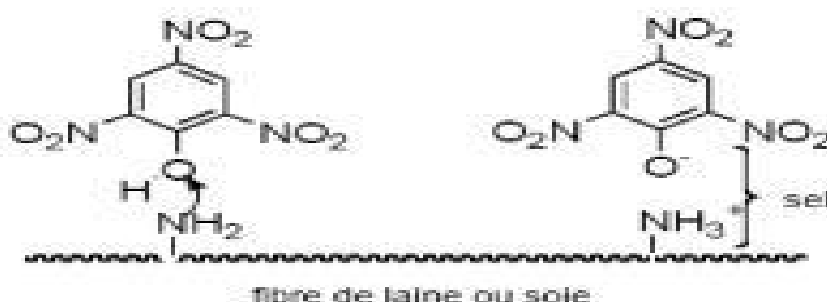


Figure II.3 : structure des colorants directs

### II.6.3. Classification chimique

La classification des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupe chromophore .

#### II.6.3.1. Les colorants anthraquinoniques

D'un point de vue commercial, ces colorants sont les plus importants après les colorants azoïques. Leur formule générale dérivée de l'anthracène montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amines [51].

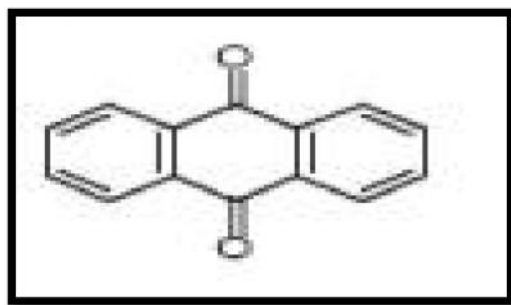


Figure II.4 : structure des colorants anthraquinoniques

### II.6.3.2. Les colorants triphénylméthanés

Les colorants triphénylméthanés et leurs dérivés hétérocycliques constituent la plus ancienne classe de colorants synthétiques. Actuellement bien moins importants que les colorants azoïques et anthraquinoniques, ils ont conservé une certaine valeur commerciale, car ils permettent de couvrir la totalité de la gamme de nuances. La coloration intense des triphénylméthanés provient du large système conjugué de l'ion cationique. Le carbocation central est en conjugaison avec les trois noyaux benzéniques, par lesquels la charge positive est fortement délocalisée [50] :

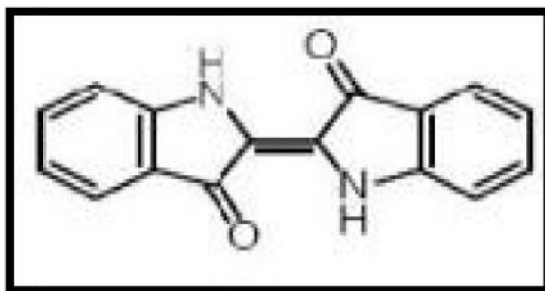
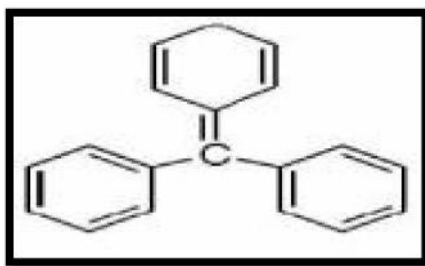


Figure II.5 : Structure du colorant triphénylméthane

### II.6.3.3. Les colorants indigoïdes

Les colorants indigoïdes tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues sélénés, soufrés et oxygénés du bleu indigo provoquent d'importants effets hypsochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise . Le plus important des colorants indigoïdes est l'indigo lui-même, qui a la structure suivante [50] :



**Figure II.6 :** structure du colorant indigoïde

#### II.6.3.4. Les colorants xanthéniques

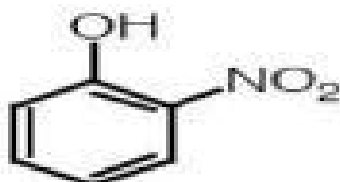
Dérivant du xanthène, ils comprennent des dérivés hydroxylés et aminés et sont dotés d'une intense fluorescence. Les composés les plus connus sont le phénophtaléine, la fluorescéine, l'éosine et la rhodamine B, Outre leur utilisation restreinte en tant que colorants, leur utilité est très sollicitée dans d'autres domaines telle que celui relevant de la navigation maritime comme marqueurs de zone lors d'accident, ou en géologie comme traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines [52] :



**Figure II.7 :** structure du colorant xanthène

#### II.6.3.5. Les colorants nitrés et nitrosés

Les colorants nitrés et nitrosés 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 ( $\text{NO}_2$ ) en position ortho d'un groupement électro donneur (hydroxyle ou groupes aminés) [34] :



**Figure II.8 :** Structure colorants nitrés et nitrosés

### II.6.3.6. Colorants azoïques

Les colorants azoïques sont caractérisés par le groupement chromophore N=N qui a été découvert par Griess en 1858. Suivant le nombre de chromophores rencontrés dans la molécule, on distingue les monoazoïques, diazoïques et polyazoïques. Les colorants azoïques sont synthétisés par diazotation d'amines aromatiques et réaction de copulation avec des phénols. Ces réactions offrent un grand nombre de possibilités de liaison entre molécules et cela explique le développement considérable de la classe des colorants azoïques qui comporte plus que 1000 produits et représente 50% de la production mondiale de colorants [53] :

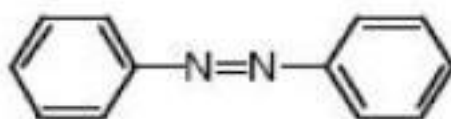


Figure II.9 : structure du colorant azoïque

## II.7. Toxicité des colorants

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 donc, pourrait être liée à la diminution de l'oxygène dissout dans ces milieux. Par ailleurs, Leur très faible biodégradabilité, due à leur poids moléculaire élevé et à leurs structures complexes, leurs confère un caractère toxique pouvant être élevé ou faible. De ce fait, ils peuvent persister longtemps dans ce milieu, engendrant ainsi des perturbations importantes dans les différents mécanismes naturels existant dans la flore (diminution du pouvoir d'auto épuration des cours d'eau, inhibition de la croissance des végétaux aquatiques...) et dans la faune (décimation d'une certaines catégories de poissons, de microorganismes...). Dans ces conditions, la dose létale (DL50) reste le meilleur paramètre pour évaluer les effets toxiques causés par ces déversements. Ainsi une (DL50) signifie la mort de 50% d'espèces animales testés en expérimentation . Les dangers liés aux rejets textiles sont pour une part à court terme (dangers évidents) et d'autre part, à long terme.

Pour la première partie, on distingue:

**L'eutrophisation:** Sous l'action des microorganismes, les colorants libèrent des nitrates et des phosphates dans le milieu naturel. Ces ions minéraux introduits en quantité trop importante peuvent devenir toxiques pour la vie piscicole et altérer la production

d'eau potable. Leur consommation par les plantes aquatiques accélère la prolifération anarchique de ces derniers et conduit à l'appauvrissement en oxygène, par inhibition de la photosynthèse dans les strates les plus profondes des cours d'eau et des eaux stagnantes.

**La sous-oxygénation:** Lorsque des charges importantes de matière organique sont apportées au milieu via des rejets ponctuels, les processus naturels de régulation ne peuvent plus compenser la consommation bactérienne d'oxygène.

**La couleur, la turbidité, l'odeur:** L'accumulation des matières organiques dans les cours d'eau induit l'apparition de mauvais goûts, prolifération bactérienne, odeurs pestilentielles et colorations anormales. En dehors de l'aspect inesthétique, les agents colorants ont la capacité d'interférer avec la transmission de la lumière dans l'eau, bloquant ainsi la photosynthèse des plantes aquatiques.

Les dangers à long terme sont les plus menaçants car moins apparents! Et on distingue:

**La persistance:** Les colorants organiques synthétiques sont des composés impossibles à épurer par dégradations biologiques naturelles. Cette persistance est en étroite relation avec leur réactivité chimique. Notons aussi que par exemple, les composés insaturés sont moins persistants que les saturés, les alcanes sont moins persistants que les aromatiques...

**La bioaccumulation:** Si un organisme ne dispose pas de mécanismes spécifiques, soit pour empêcher la résorption d'une substance, soit pour l'éliminer une fois qu'elle est absorbée, cette substance s'accumule. Les espèces qui se trouvent à l'extrémité supérieure de la chaîne alimentaire, y compris l'homme, se retrouvent exposées à des teneurs en substances toxiques pouvant être jusqu'à mille fois plus élevées que les concentrations initiales dans l'eau.

**Le cancer:** Si la plupart des colorants ne sont pas toxiques directement, une portion significative de leurs métabolites. Leurs effets mutagènes, tératogène ou cancérigène apparaissent après dégradation de la molécule initiale en sous-produits d'oxydation: amine cancérigène pour les azoïques, leuco-dérivé pour les triphénylméthanés.

**Les sous-produits de chloration (SPC):** Le chlore utilisé pour éliminer les microorganismes pathogènes réagit avec la matière organique pour former des trihalométhanés (THM) pouvant atteindre plusieurs centaines de mg/L. Les SPC sont responsables de développement de cancer du foie, des poumons, des reins et de la peau chez l'homme.

De même, L'emploi des colorants dans l'industrie alimentaire, particulièrement les synthétiques, se déroule depuis plus d'un siècle. L'histoire a montré que l'usage de ses produits répondait à des considérations socio psychologiques (l'homme a toujours cherché à se vêtir et à se nourrir selon ses goûts) et économiques. Pour ce dernier point, il faut signaler que le profit, qui est pratiquement l'unique objectif du producteur, a poussé ce dernier à intégrer plusieurs colorants dans les divers procédés de fabrication des aliments. Ce qui a engendré des problèmes de santé pour l'homme, à cause de la toxicité de ces composés .

En effet, la toxicité de ces entités chimiques a été bien dévoilée. Dans le domaine alimentaire.

Le Jaune AB et le Jaune OB utilisés dans la coloration du beurre et de la margarine sont assez toxiques. Leur nuisance se manifeste par certains symptômes tels que:

- Irritation du tube digestif.
- Diminution de la croissance.
- Augmentation du poids des reins et du foie.

Les colorants cationiques peuvent également exercer des actions néfastes sur l'organisme humain :

- Le bleu de méthylène peut entraîner des cas d'anémie après une absorption prolongée.
- Les dérivés du triphénylméthane provoquent l'eczéma et des troubles gastriques (diarrhées).

Et puis concernant la pollution de l'industrie textile, il a été montré que:

- Les algues peuvent être inhibés (à 35%) ou stimulés (à 65%) par les rejets d'effluents dans les industries textiles. Ces résultats ont été obtenus lors des prélèvements effectués sur la coté Est des U.S.A .
- Le colorant "noir de l'uxanthol G" est très nocif pour les jeunes guppies à la concentration de 5mg/l. .
- La fuchsine inhibe la croissance des algues et des petits crustacés pour des concentrations minimales de 1mg/l et 20mg/l respectivement.
- Le bleu de méthylène est toxique pour les algues et les petits crustacés à partir des concentrations de 0,1 mg/l et 2 mg/l respectivement.
- Le bleu de victoria, le violet de méthyle, le noir anthracite BT et le vert diamant sont très toxiques pour la faune et la flore à partir de concentrations de 1mg/l .

- Les colorants cationiques (ou basiques) sont généralement très toxiques et résistent à toute oxydation. En effet, d'autres études ont montré que le colorant cationique (sandocryl orange) est très toxique pour les micro-organismes. En effet, après un temps de contact de 5 jours, le taux d'inhibition a été de l'ordre de 96,5%. Ce taux, est cependant plus faible avec le colorant acide, le Lanasyn Black (32,8%) et pratiquement nul avec un autre colorant de cette même famille, le sandolan .

On peut juger, donc, que le traitement des effluents chargés en colorants est indispensable pour la sauvegarde de l'environnement, donc de l'homme [54].

### **II.8.Danger environnemental**

Sous l'action des microorganismes, les colorants libèrent des nitrates et des phosphates dans le milieu naturel. Ces ions minéraux introduits en quantité trop importante peuvent devenir toxiques pour la vie piscicole et altérer la production d'eau potable. Leur consommation par les plantes aquatiques accélère leur prolifération anarchique et conduit à l'appauvrissement en oxygène par inhibition de la photosynthèse dans les strates les plus profondes des cours d'eau L'accumulation des matières colorantes dans les cours d'eau induit l'apparition de colorations anormales. Willmott et al. (1998) ont évalué qu'une coloration pouvait être perçue par l'oeil humain à partir de 5g/L. En dehors de l'aspect inesthétique, les agents colorants ont la capacité d'interférer avec la transmission de la lumière dans l'eau, bloquant ainsi la photosynthèse des plantes aquatiques et provoquant indirectement un préjudice pour la pisciculture .

De ce fait, plusieurs recherches ont été consacrées à l'étude du problème des effets des colorants déversés dans le milieu naturel.

-Les algues peuvent être inhibés (à 35%) ou stimulés (à 65%) par les rejets d'effluents des industries textiles.

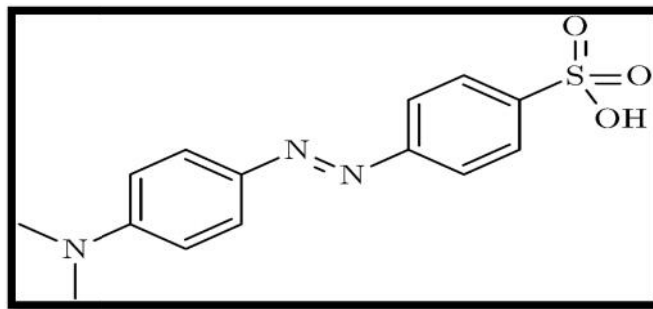
-la fuchsine inhibe l'activité vitale des algues pour une concentration de 1 mg/L et des petits crustacés pour une concentration 20 mg/L. Dans le cas du bleu de méthylène, ces concentrations sont 0,1 mg/L et 2 mg/L respectivement .Le traitement des effluents chargés en colorants s'avère donc indispensable pour la sauvegarde de l'environnement [53].

### **II.9. Le Méthyle orange**

Le méthyl-orange , noté MO, est un colorant azoïque (rouge orange) utilisé dans l'industrie textile. Une solution de méthyl-orange n'est pas décolorée par l'eau oxygénée

seule mais l'est par le réactif de Fenton. Cette résistance à l'oxydation s'explique par la présence de cycles aromatiques et de la liaison azo (très forte délocalisation électronique). La coloration du méthylorange (due à cette délocalisation) permet de suivre sa dégradation par spectrophotométrie. En effet la fragmentation de la molécule (notamment la rupture de la liaison azo) diminue la délocalisation électronique, il y a donc perte de la coloration dans le visible .

Le méthyl-orange, connu aussi sous le nom d'hélianthine, est également un indicateur coloré dont la zone de virage est comprise entre 3,1 et 4,4 [55] :



**Figure II.10** : structure de méthyle orange

# **Chapitre III**

## **Partie Expérimentale**

### III.1.Introduction

La photocatalyse se repose principalement sur la formation des radicaux hydroxyles  $\text{HO}^\circ$ , capables de minéraliser de manière partielle ou complète la plupart des composés organiques. Cette étude se focalise sur l'application de ce processus d'oxydation avancée, dans le traitement des eaux chargées en colorants, utilisés par les industries textiles. Il s'agit de l'étude de la dégradation photocatalytique du méthyle orange utilisant comme catalyseur le  $\text{TiO}_2$  en présence de la lumière (UV), nous étudierons aussi la dégradation de méthyle orange que nous noterons MO, en absence de la lumière et l'effet de peroxyde sur le taux de dégradation de MO.

### III.2. Matériels et méthodes

- Le photocatalyseur est le dioxyde de titane  $\text{TiO}_2$ , le plus souvent utilisé grâce à sa grande efficacité. Dans notre étude nous avons utilisé le  $\text{TiO}_2$  poudre, un produit commercialisé, il s'agit du dioxyde de Titane PC500 de marque Millennium inorganic chemicals (anatase: > 99%, Surface spécifique 350 à 400  $\text{m}^2/\text{g}$ , Taille des particules = 5-10 nm).

### III.3. Préparation de la solution mère de MO

Une solution de MO de concentration  $6,11 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$  est préparée par dissolution de 20mg de MO dans un litre d'eau distillée. Le pH de la solution est de l'ordre de 7,38.



Figure III.1 : solution mère

### III.3.1. Etablissement de la courbe d'étalonnage

A partir de la solution mère on prépare une série de solutions filles de différentes concentrations :  $1,0 \cdot 10^{-6}$  ;  $2,0 \cdot 10^{-6}$  ;  $5,0 \cdot 10^{-6}$  ;  $7,0 \cdot 10^{-6}$  ;  $9,0 \cdot 10^{-6}$  mol.l<sup>-1</sup>. Ensuite on effectue le dosage de MO par spectrophotométrie UV-VIS à une longueur d'onde égale à 464nm.

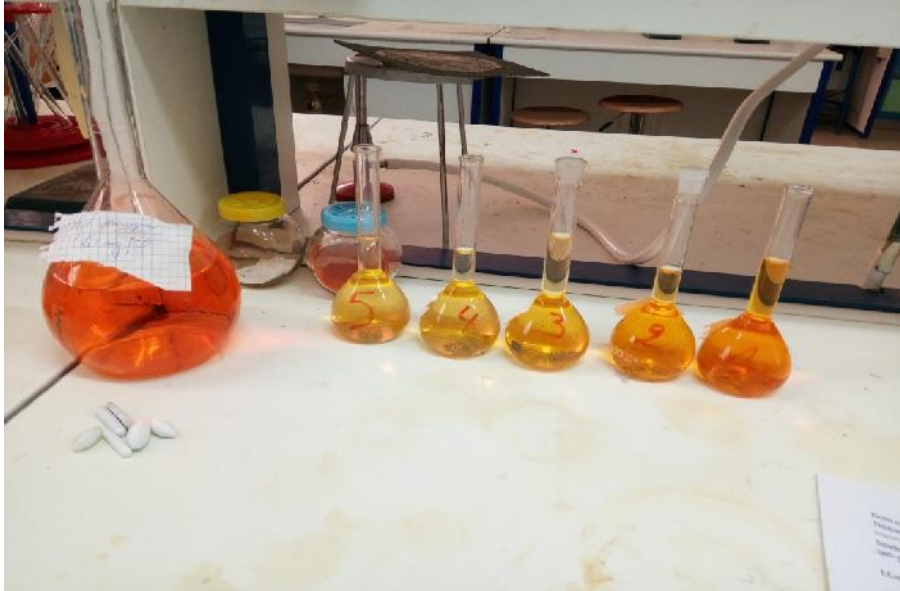


Figure III.2 : Les solutions filles de MO



Figure III.3 : spectrophotométrie

Tableau III.1: Valeurs des absorbances des différentes concentrations

C (mol/l*10 <sup>-6</sup> )	1	2	5	7	9
Abs	0,028	0,035	0,099	0,147	0,171

Sur le graphe (fig.III.4) sont portées les valeurs de l'absorbance A en fonction de la concentration, l'allure de la courbe est satisfaisante vu que la valeur de  $R^2$  est très proche de l'unité. L'équation de la courbe d'étalonnage nous permet de calculer les valeurs des concentrations de MO à l'équilibre.

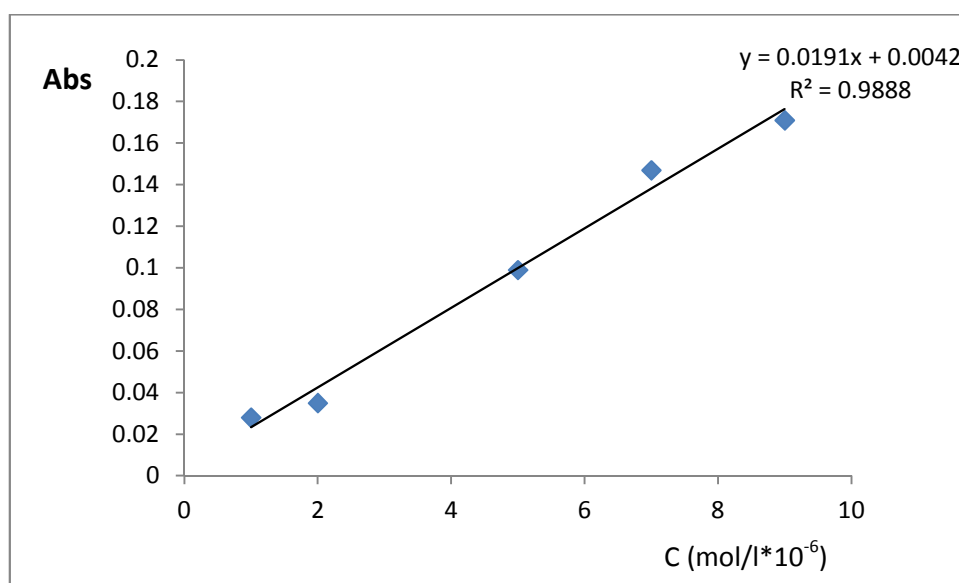


Figure III.4 : courbe d'étalonnage de MO

### III.3.2. Etude de la dégradation de MO par TiO<sub>2</sub> en présence d'UV

100ml d'une solution de MO de concentration 0.01 g/l est mise en contact avec 1g de TiO<sub>2</sub> poudre, le mélange est introduit dans une chambre UV dans une chambre photochimique, cette dernière présente une ouverture en haut, qui sert à faire des prélèvements. Dans la chambre est logée une lampe UV en position axiale. Au cours de l'expérience, le mélange est maintenu sous agitation continue au moyen d'un agitateur magnétique. Après chaque 10 minutes, on prend 10 ml de la solution de MO dont on

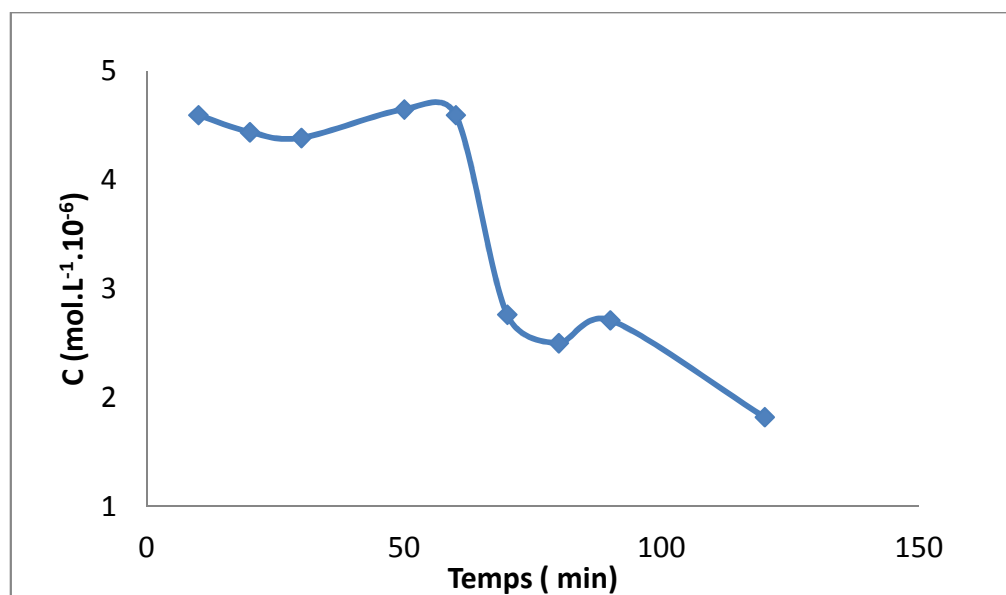
mesure l'absorbance avec spectrophotométrie UV-VIS. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau (III.2).

**Tableau III.2 : Valeurs des absorbances après dégradation par TiO<sub>2</sub>/UV**

T(min)	10	20	30	50	60	70	80	90	120
Abs	0,092	0,089	0,088	0,093	0,092	0,057	0,052	0,056	0,039

Le tracé de la concentration de MO en fonction de temps est représenté sur la figure (III.5)

On constate la présence de quatre paliers ; dans le premier la dégradation de MO est quasi nulle après un temps de contact égale à 1heure, le second est caractérisé une diminution considérable de la concentration de MO de  $4,6 \cdot 10^{-6}$  mol/l à  $2,76 \cdot 10^{-6}$  mol/l. Dans le troisième palier concentration est presque identique pendant un temps de 20 minutes , pour diminuer ensuite dans le dernier palier jusqu'à  $1,82 \cdot 10^{-6}$  , soit un taux de dégradation de 94%. Ce taux élevé est expliqué par la formation de radicaux OH° générés par la présence de la lumière en plus de la quantité de BM adsorbée à la surface de TiO<sub>2</sub>.



**Figure III.5** : la dégradation de MO par TiO<sub>2</sub> en présence d'UV

### III.3.3. Etude de la dégradation de MO par $\text{TiO}_2$ en absence d'UV

On mélange 100 ml d'une solution de MO de concentration 0.01g/l avec 1g de  $\text{TiO}_2$ , le mélange est mis dans une chambre à l'abris de la lumière, après chaque 10 minutes, on prend 10 ml de la solution de MO, on mesure l'absorbance avec spectrophotométrie UV-VIS. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau ( III.3) :

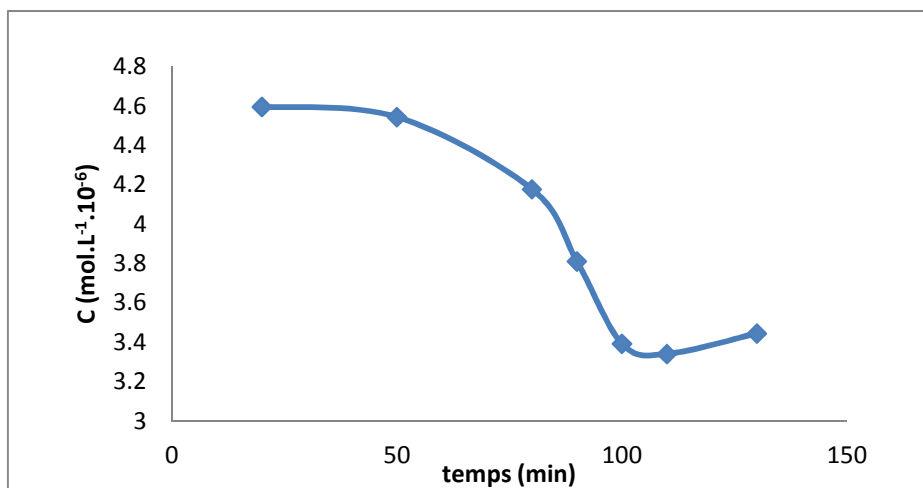


**Figure III.6 :** dégradation de MO en absence de la lumière

**Tableau III.3 :** Valeurs des absorbances après dégradation par  $\text{TiO}_2$  en absence de UV

T(min)	20	50	80	90	100	110	130
Abs	0,092	0,091	0,084	0,077	0,069	0,068	0,07

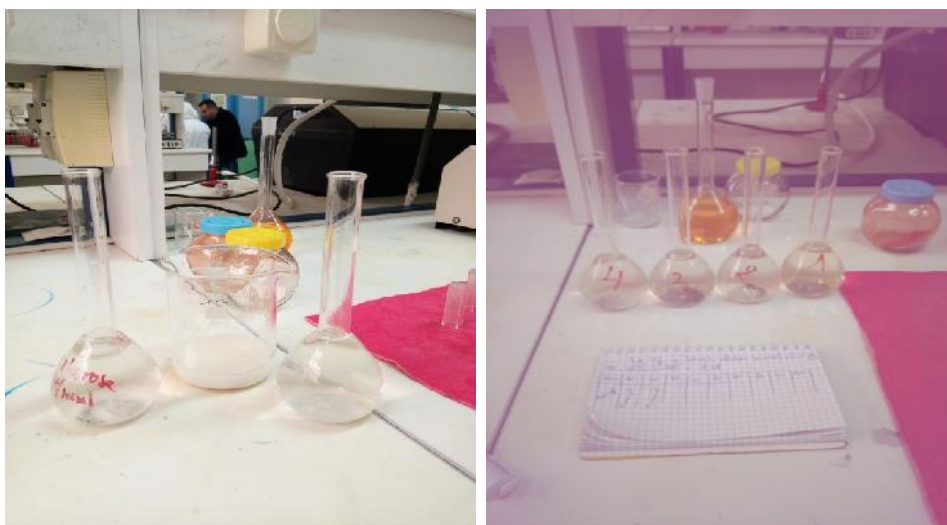
La figure (III.7) représente la concentration de MO en fonction de temps, La figure révèle une dégradation progressive de MO avec un taux de  $4,6 \cdot 10^{-6}$  mol/l après 20 minutes jusqu'à  $3,39 \cdot 10^{-6}$  mol/l au bout de 100 minutes, soit 84.7% jusqu'à 89.99% successivement, la diminution de taux d'élimination de BM en absence de la lumière est du principalement à la diminution de la production des radicaux hydroxyles générés par la photolyse de l'eau.



**Figure III.7** : la dégradation de MO par TiO<sub>2</sub> en absence d'UV

#### III.4. Influence de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

L'étude de l'influence de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sur la dégradation de MO a été effectuée par l'ajout de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> à la solution de MO de concentration 0.01 mol/l, en présence de la lumière, avec un rapport volumétrique ( $V_{sm}/V_{H_2O_2}$ ) égal à 1.



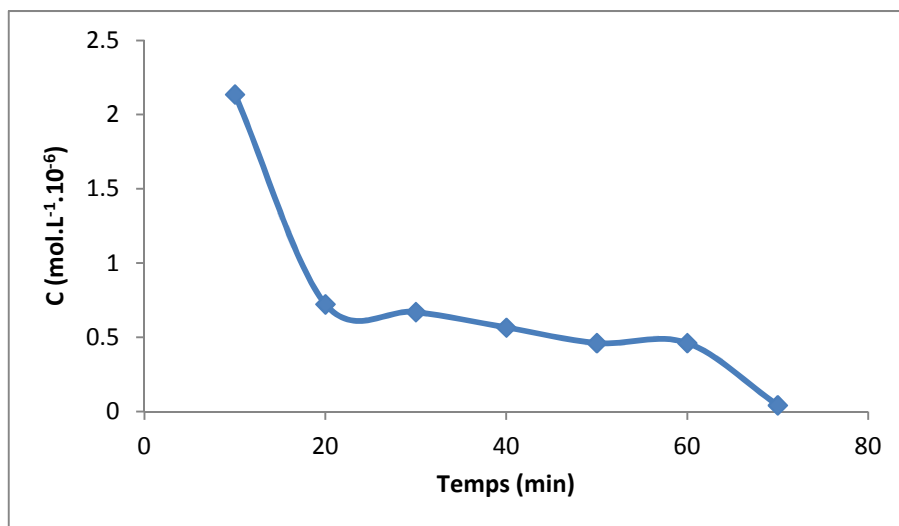
**Figure III.8** : dégradation de MO en présence de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau (III.4) :

**Tableau III.4** : Valeurs des absorbances après dégradation par TiO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV

T(min)	10	20	30	40	50	60	70
Abs	0,045	0,018	0,017	0,015	0,013	0,013	0,005

Les résultats obtenus sont reportés sur la figure (III.9)



**Figure III.9** : la dégradation de MO avec la présence de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Les résultats montrent une dégradation quasi-complète du MO avec la présence de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, nous constatons qu'au bout de 10 minutes le taux de dégradation vaut 92.9%, pour atteindre ensuite dans les 10 minutes qui suivent 97.69%. Cependant entre 20 minutes et 60 minutes la dégradation se fait lentement et progressivement pour atteindre un taux considérable après 70 minutes égal à 99.86% soit une quasi minéralisation quasi complète due à la combinaison de quatre processus ; en premier lieu à l'adsorption sur le TiO<sub>2</sub>, en second lieu à la génération de radicaux OH<sup>°</sup> par photolyse de l'eau, par le couplage H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV et photocatalyse.

# Conclusion générale

Le traitement des eaux fait partie des principales occupations, d'une part pour la potabilisation de l'eau, d'autre part pour la décontamination et la désinfection des effluents industriels et urbains chargés en polluants chimiques et bactériologiques.

Ces polluants issus de différentes industries, chimiques, pharmaceutiques, cosmétiques, pétrolières, agroalimentaires, etc., sont à l'origine de nombreuses perturbations de la faune aquatique et constituent un risque pour la santé humaine. Certains de ces polluants sont stables et par conséquent difficiles à se dégrader.

Le développement de technologies plus efficaces capables de dégrader des polluants récalcitrants aux méthodes conventionnelles, ainsi que la recherche d'alternatives pour les combattre efficacement sont devenus nécessaires. Les POAs se révèlent de bonnes techniques pour résoudre cette problématique.

Ce mémoire, avait pour objectif l'étude de la photodégradation d'un colorant organique le méthyle orange en utilisant comme catalyseur un semi-conducteur le  $\text{TiO}_2$ . Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à la dégradation de MO en présence du photocatalyseur  $\text{TiO}_2$  sous rayonnement UV.

Nous avons montré que :

- Le taux de dégradation de MO par  $\text{TiO}_2$  est de l'ordre de 98% au bout de 120 minutes.

L'étude de dégradation de MO à l'obscurité a montré :

- une diminution de taux de dégradation qui correspond à environ 97% .

L'ajout de peroxyde d'hydrogène révèle :

- une excellente efficacité vis-à-vis la dégradation de MO qui avait atteint 99% due à une augmentation de l'attaque des radicaux  $\text{OH}^\circ$  .

## Liste des références

- [1] SAIDI Fatima Zahra (2013). Elimination du bleu de méthylène par des procédés d'oxydation avancées .mémoire magister << université de Tlemcen >>.
- [2] GUERGOUR Saida (2014). Elimination des polluants organiques contenus dans les eaux usées par électro- fenton. Mémoire de magister << université de Sétif >>
- [3] ZAVISKA François(2004). Thèse présentée pour l'obtention du grade de philosophiae doctor (Ph.D) en sciences de l'eau << université de Québec >>.
- [4] Patrick Drogui, Guy Mercier(1995). Procédés d'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels: Application à la dégradation des polluants réfractaires. Journal of water science << Publisher université de Québec >>.
- [5] CHENINI Halima(2001). Etude de la dégradation par voie photochimique de polluant organique <<Orange G >> en milieu aqueux homogène et hétérogène. Thèse doctorat << université de Constantin >>.
- [6] ZAZOU Hichem (2015).dégradation de pesticides dans l'eau par les procédés d'oxydation avancées. Thèse doctorat << université de Paris – Est >>.
- [7] STRIOLO (1992). Photocatalytic kinetics of phenol and its derivatives over UV irradiated TiO<sub>2</sub>, Applied Catalysis.
- [8] HELALI Siham (2012). Application de la photocatalyse pour la dégradation des polluants chimiques et bactériologiques dans l'eau en utilisant des catalyseurs irradiés par des photons de lumière naturelle ou artificielle (UV-A/UV-B).<< université de la Lyon1>>.
- [9] DALHATOU Sadou (2014). Application des techniques d'oxydation avancées pour la dépollution des effluents organique dans les eaux de rejets industriels : cas des savonneries. Thèse doctorat << université de Grenoble >>.
- [10] KREMER M .L ,STEIN .G(2005). the catalytic decomposition of hydrogen peroxide by ferric perchlorate . Trans Faraday
- [11] LAMRI Naidja (2010). Elimination du colorants orange II en solution aqueuse par voie photochimique et par adsorption. mémoire de magister << université de Constantine >>.
- [12] Mandavgane et Al(2009). An overview of photo-driven advanced oxidation processes for purifying water, Photocatalyse et Environnement.
- [13] J.M Winterbottom , Z .Khan ,A.P Boyes ,S Raymahasay (1997).photocatalyzed oxidation of phenol in water using a concurrent down low contactor reactor (CDCR). Environmental progress .

- [14] Doré (1989). Electrochemical treatment of wastewater containing phenol. Trans. Inst. Chem..
- [15] Haber et Weiss (1934). Oxidation of alkylbenzenes by electrogenerated hydroxyl radicals. J. Electrochem .
- [16] CHEBLI Derradji (2012). Traitement des eaux usées industrielles : dégradation des colorants azoïque par un procédé intégré couplant un procédé d'oxydation avancée et un traitement biologique. Thèse doctorat << université de Sétif >>.
- [17] ZEKRI Mohamed El Mehdi (2012). Mise au point d'un réacteur photocatalytique pour la dépollution de l'eau. Thèse doctorat << université de Paris –Sud >>.
- [18] BOUAFIA Souad (2010). Dégradation des colorants textile par les procédés d'oxydation avancées basé sur la réaction de fenton ,application a la dépollution des rejets industriels. Thèse doctorat << université de Paris-Est >>.
- [19] Fujishima , Honda (1992). Sonochemistry. Part1 — The physical aspects. Chem. Soc.
- [20] Ibadon , Fitzpatrick . Biological and electrochemical oxidation of naphthalenesulfonates. J. Chem. Technol. Biotechnol.
- [21] William GREGOR (1991). Ultraviolet photo-oxidation for the destruction of VOCs in air. Water Res.
- [22] M.A.HUNTER (1996). Contribution à l'étude des mécanismes d'action des agents antiseptiques dans les eaux : Application à la désinfection électrochimique indirecte. Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Grenoble, France.
- [23] Mashio , al (1961). Characteristics of p-chlorophenol oxidation by Fenton's reagent. Water Res.
- [24] Sarah BOUHADOUN (2015). Synthèse de nanoparticules de dioxyde de titane par pyrolyse laser et leur application en photocatalyse . thèse doctorat<< université de Paris-sud>> .
- [25] <https://fr.wikipedia.org/wiki/Semi-conducteur>.
- [26] Para CARDONA , Sandra PATRICIA (2011).coupling of photocatalytic and biological processes as a contribution to the détoxification of water : catzlytic and tgechnological aspects .thèse doctorat .
- [27] <https://www.anses.fr/fr/content/dioxyde-de-titane>.
- [28] Ménana HADDOU (2010) .Dégradation de dérivés de l'acide benzoïque par les procédés d'oxydation avancée en phase homogène et hétérogène : procédés Fenton, photo-fenton et

photocatalyse .thèse doctorat <<université de Toulouse3 >> .

[29] H.de lasa , B . SERRANO and M (2005) . salices photo catalytic reaction engineering <<université de New york>> .

[30] Alaounia Nadjette (2009 ). Dégradation photocatalytique de polluants organiques (Méthyle orange, Pentachlorophénol et Acide benzoïque) en présence du dioxyde de titane nanocristallin élaboré par la méthode sol-gel . mémoire magister. <<Université de annaba>> .

[31] <https://en.wikipedia.org/wiki/Brookite>.

[32] Sarantopoulos C (2007). photocatalyseurs a base de  $TiO_2$  préparés par infiltration chimique en phase vapeur (CVI) sur supports microfibreux, Thèse de doctorat, <<Institut National Polytechnique de Toulouse>>.

[33] Saquib M, Muneer M (2003).  $TiO_2$ -mediated photocatalytic degradation of a triphenylmethane dye (gentian violet), in aqueous suspensions. Dyes and Pigments.

[34] REDOUANE SALAH Zakaria (2010). Elimination d'un polluant organique par photodégradation par des photo-inducteurs en phase homogène et hétérogène. Mémoire de magister.<<université de Constantine >>.

[35] Hermann, Al .(2015 ). Enhancement of the photo-Fenton reaction at near neutral pH through the use of ferrioxalate complexes : A case study on trimethoprim and sulfamethoxazole antibiotics removal from aqueous solutions. Chemical Engineering Journal.

[36] Guillard, Al (2000) . Fenton-like Oxidation of Acid Red1 Solutions Using Heterogeneous Catalyst Based on Ball Clay. International Journal of Environmental Science and Development.

[37] HAFIR Fawzi , LATBI Lyes (2013). Dégradation des polluants organique par voie photocatalytique en milieu aqueux. Mémoire de master << université de Bejaia>>.

[38] LAKHDARI Med Bachir, MAHAMDI Djelloul (2016). Simulation numérique de la dégradation photocatalytique d'un polluant modèle (Tartrazine). Mémoire master .<<université de OUARGLA>>.

[39] Lê Vinh HOANG (2009).Comparaison des rendements énergétiques dégradation de trois composés organiques par plusieurs procédés d'oxydation avancés en milieu aqueux. Thèse doctorat << université de Poitiers >>.

[40] Abdullah ,al (1990). Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes. Environment International.

- [41] Kumar , Mathur . (2010). Catalytic oxidation of Methyl Orange by an amorphous FeOOH catalyst developed from a high iron-containing fly ash. Chemical Engineering Journal.
- [42] Yong Tao, Chang-Yu Wu , David W. (2006). Mazyck Removal of methanol from pulp and paper mills using combined activated carbon adsorption and photocatalytic regeneration.
- [43] Perrin R, pierre S.J, (1999). "Chimie industrielle " 2eme edition.
- [44] S. KachaA, M.S. Ouali et S. ElmalehL(1997) , Dye abatement of textile industry wastewater with bentonite and aluminum salts2.
- [45] Magraoui Aicha, Ouadha Meriem (2016),élimination des colorants par sels des ferrates de potassium, mémoire de master << Université de Khemis Miliana>> .
- [46] X. Zhu, X. Feng, C. Yuan, X. Cao, J. Li, J. Mol. Catal. A: Chem. (2004).
- [47] LEMLIKCHI Wahiba,(2012).élimination de la pollution des eaux industrielles par différents procédés d'oxydation et de co-précipitation. Thèse de doctorat << université de Tizi Ouzou>>.
- [48] BENAMARAOUI fouzia (2014). Elimination des colorants cationique par charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture. Thèse magister « Université Farhat Abbas setif ».
- [49] Hedi Ben Mansour, Oualid Boughzala, dorra DridiDaniel Barillier, Leila Chekir-Ghediraet Ridha Mosrati (2011). Les Colorants textiles sources de contamination de l'eau :CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement.
- [50] DJERALFIA Rachida, - FAKIR Aicha Ahlem(2015). Elimination du bleu de méthylène par le procédé d'oxydation avancée ( Fenton).mémoire de master .<<université de Bouira>>.
- [51]HAMMAMI Samiha (2008). 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 Tunis>>.
- [52] LARBI Fatma (2008).Contribution de la décoloration des eaux résiduaires textiles oar des argiles naturelles.mémoire de magister <<université d'Oran >>.
- [53] TAFER Radia (2007).Photodégradation directe et induite de micropolluants organiques (cas d'un colorant azoïque ).mémoire de magister << université de Constantine >>.
- [54] Gouarir Borhane(2010). Elimination d'un colorant par adsorption sur support solide et par procédés photochimiques, en milieu aqueux. Mémoire de magister << Université de Constantine>> .
- [55] Fiche technique .

## Résumé

L'utilisation des techniques photocatalytiques pour la purification de l'eau et le traitement des eaux usées, est très répandue, dans notre travail nous avons utilisé le  $TiO_2$  pour photocatalyser le méthyle orange (MO).

En outre, les effets de quelques paramètres sur la photodégradation de MO ont été étudiés, tels que la présence et /ou l'absence de la lumière (UV). L'utilisation de  $TiO_2$  a montré une grande efficacité de dégradation de MO allant jusqu'à 98%. La présence de  $H_2O_2$  dans la réaction photocatalytique peut favoriser les efficacités de dégradation photocatalytique. De plus, les résultats expérimentaux ont démontré un excellent taux de l'ordre de 99%.

## Abstract

The use of photocatalytic techniques for water purification and wastewater treatment is very widespread, in our work we used  $TiO_2$  to photocatalyrate orange methyl (MO). In addition, the effects of some parameters on photodegradation of MO have been studied, such as the presence and / or absence of light (UV).

The use of  $TiO_2$  has shown a high MO degradation efficiency of up to 98%. The presence of  $H_2O_2$  in the photocatalytic reaction may favor the photocatalytic degradation efficiencies. In addition, the experimental results have demonstrated an excellent rate of the order of 99%.

إن استخدام تقنيات التحفيز الضوئي لتنقية المياه ومعالجة مياه الصرف الصحي

$TiO_2$  لازالة ميثيل البرتقالي (MO).

إلى ذلك ، تمت دراسة تأثيرات بعض العوامل على التحلل الضوئي لـ MO / أو غياب الضوء.

لقد أظهر استخدام  $TiO_2$  كفاءة عالية MO 98 .

$H_2O_2$  في تفاعل التحفيز الضوئي مفيدًا لزيادة التحلل الضوئي.

أظهرت النتائج التجريبية معدل ممتاز يصل الى 99 .