

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

BADJIMOKHTAR-ANNABAUNIVERSITY
UNIVERSITE BADJI MOKHTAR-ANNABA



جامعة باجي مختار – عنابة

Faculté des Sciences de l'Ingénierat

Département de Génie des Procédés

Spécialité : Génie des Procédés

Option: Génie chimique

MEMOIRE

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de **Master**

Dégradation photocatalytique du colorant textile Ecarlate Solophényl BNLE- Utilisation du TiO_2 supporté sur papier cellulosique

Présenté par :

Ikram ROUIBAH

DIRECTEUR DE MEMOIRE : M^{me} Nabila KHELLAF, Dr, Université Badji Mokhtar- Annaba

Devant le jury :

Président : Mr. ISMAIL Fadhel

Pr. Université Badji Mokhtar-Annaba

Membre : M^{me} KHELLAF Nabila

Dr. Université Badji Mokhtar-Annaba

Membre : Mr. KERMICHE Messaoud

Dr. Université Badji Mokhtar-Annaba

Année: juin 2017

Dédicace

*A deux personnes qui m'ont très chers :
Ma mère qui n'a jamais cessé de soutenir et de m'encourager,
Mon père qui m'a toujours encouragée et poussée vers le meilleur,
A ma soeur et mon frère
A tous ceux qui me sont chers*

Remerciements

Ce mémoire a été réalisé au sein du Département de Génie des Procédés de l'Université Badji Mokhtar-Annaba.

En premier lieu, je remercie Dieu le Tout Puissant de m'avoir donné la volonté, la santé et le courage pour réaliser ce travail.

Je tiens à remercier **M^{me} Nabila KHELLAF**, enseignante chercheur à l'Université Badji Mokhtar-Annaba pour avoir accepté de m'encadrer et de me diriger ainsi que pour toutes les discussions enrichissantes. Je la remercie également pour ses conseils, orientations et ses encouragements. Merci pour ta gentillesse et merci pour tout.

Je tiens aussi à remercier **M^r Hichem ZEGHIOUD** pour sa participation dans la direction de cette thèse et pour ses discussions, ses conseils et ses orientations.

Mes remerciements vont également aux membres du jury qui me font l'honneur d'évaluer ce travail et à tous les enseignants du Département de Génie des Procédés de l'Université Badji Mokhtar-Annaba.

Enfin, j'adresse mes remerciements à toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce mémoire ; en particulier, j'adresse un grand merci à mes amis, **M^{lle} Ibtissem FENNOUCHE** et **M^r Mohamed Monder BOURAOUI**.

Ikram ROUIBAH

Sommaire

Résumé/abstract	0
Introduction générale	1
Chapitre I: Traitement des eaux usées et procédés photocatalytiques	
I.1. Traitement des eaux usées.....	3
I.1.1. Méthodes de traitement des eaux usées urbaines	3
I.1.2. Procédés de traitement des eaux usées industriels chargées en polluants organiques	7
I.2. La photocatalyse : Aspect général	7
I.3. Procédés d'oxydation avancée (POA)	8
I.4. Les radicaux hydroxyles	9
I.5. Définition et principe de la photocatalyse.....	10
I.6. Paramètres influençant le processus catalytique	13
I.6.1. Concentration en catalyseur	13
I.6.2. Concentration initiale en polluant	14
I.6.3. Température	14
I.6.4. pH.....	14
I.6.5. Accepteurs d'électrons (O ₂ , H ₂ O ₂ , ...).	15
I.6.6. Flux lumineux	15
I.7. Avantages et inconvénients de la photocatalyse	15
I.8. Applications de la photocatalyse.....	16
I.9. Généralités sur les oxydes semi-conducteurs à propriétés photocatalytique	16
Chapitre II: Application de TiO₂ dans la photocatalyse	
II.1. Caractéristiques de TiO ₂	18
II.2. Formes cristallines et activité catalytique	19
II.2.1. La transition d'une phase à l'autre	21
II.3. Avantages et inconvénients de la photocatalyse- TiO ₂ en suspension.....	21
II.4. Avantages et inconvénients de la photocatalyse- TiO ₂ supporté	21
II.5. Application de TiO ₂ dans différents domaines	22
II.5.1. Dépollution de l'air chargé en gaz toxiques et particules fines.....	22
II.5.2. Dépollution des eaux chargées de polluants inorganiques et organiques	22
II.5.3. Elimination de micro-organismes	22
II.5.4. Application sur des surfaces rugueuses.....	23
II.5.5. Désodorisation	23
Chapitre III: Matériels et Méthodes	
III.1. Introduction.....	24
III.2. Produits chimiques utilisés.....	24
III.2.1. Colorant.....	24

III.2.2. Le catalyseur : TiO ₂ imprégné sur fibre cellulosique.....	25
III.3. Dispositif et protocole expérimental	26
III.3.1. Description du montage expérimental	26
III.3.2. Protocole expérimental	27
III.4. Techniques et matériels d'analyse	28
III.4.1. Spectrophotométrie d'absorption UV-vis	28
III.4.2. Utilisation de la spectrophotométrie UV-vis dans l'analyse du colorant.....	29
III.4.3. Mesure de pH.....	29
III.4.4. Grandeurs mesurées et calculées.....	29
Chapitre IV: Résultats et discussion	
IV.1. Introduction.....	30
IV.2. Analyse du colorant ES.....	30
IV.2.1. Balayage spectral	30
IV.2.2. Courbe d'étalonnage	31
IV.3. Facteurs influençant la photodégradation du polluant	31
IV.3.1. Effet de la présence de catalyseur sur la dégradation de ES	32
IV.3.2. Effet de la concentration initiale de ES.....	33
IV.3.3. Effet de plusieurs cycles- Réutilisation du catalyseur.....	35
IV.3.4. Effet du pH sur la photodisparition de ES	36
IV.3.5. Effet de H ₂ O ₂ sur la photodégradation de ES	38
IV.3.6. Effet de la nature de la lumière (UV ou Visible)	41
IV.4. Modélisation cinétique de la photodégradation du colorant ES.....	41
IV.4.1. Modèle cinétique de pseudo-premier ordre.....	42
IV.4.2. Modèle cinétique de pseudo-second ordre.....	42
IV.4.3. Résultats de la modélisation cinétique	44
Conclusions et perspectives.....	46
Références bibliographiques.....	50
Annexes.....	53

Liste des Figures

Figure I.1: Schéma représentatif des différents procédés de traitement des eaux usées [9].	6
Figure I.2: Principe de base de la photocatalyse [12].	8
Figure I.3: Schéma représentatif des caractéristiques des radicaux hydroxyles [18].	10
Figure I.4: Principe de la photocatalyse hétérogène [23].	12
Figure I.5: Schéma explicatif du phénomène de photocatalyse [24].	13
Figure I.6: Influence du flux photonique sur la cinétique de dégradation photocatalytique [27].	15
Figure II.1: Structure cristallographique du rutile [14].	20
Figure II.2: Structure cristallographique de l'anatase [14].	20
Figure II.3: Application de photocatalyse TiO_2 [31].	22
Figure III.1: Formule développée du colorant Ecarlate Solophényl BNLE.	25
Figure III.2: TiO_2 imprégné sur fibre cellulosique.	26
Figure III.3: Dispositif expérimental pour la dégradation du colorant Ecarlate Solophényl BNLE.	27
Figure III.4: Domaine de l'ultraviolet et du visible [42].	29
Figure IV.1: Spectre d'absorption du colorant Ecarlate Solophényl dans le domaine du visible.	30
Figure IV.2: Courbe d'étalonnage pour le dosage du colorant ES par spectrophotométrie UV-vis.	31
Figure IV.3: Cinétique de dégradation du colorant ES en présence et en absence de TiO_2 supporté sur papier cellulosique.	33
Figure IV.4: Cinétiques de dégradation de l'Ecarlate solophényl en absence et en présence de TiO_2 à différentes concentrations.	34
Figure IV.5: Effet de plusieurs cycles de réutilisation de TiO_2 supporté dans la dégradation du colorant ES.	36
Figure IV.6: Cinétique de photodégradation du colorant ES à différents Ph.	37
Figure IV.7: Effet du pH sur la dégradation photocatalytique de ES.	38
Figure IV.8: Cinétiques de photodégradation de ES à différents rapports $[\text{H}_2\text{O}_2]_0/[\text{ES}]_0$.	39
Figure IV.9: Variation du rendement de décoloration photocatalytique de ES avec le rapport $[\text{H}_2\text{O}_2]_0/[\text{ES}]_0$.	40
Figure IV.10: Cinétique de dégradation de ES sous irradiation UV et visible.	41
Figure IV.11: Tracé de la forme linéaire du modèle cinétique de pseudo- premier ordre.	43
Figure IV.12: Tracé de la forme linéaire du modèle cinétique de pseudo-second ordre.	44

Liste des Tableaux

Tableau I.1: Avantages et Inconvénients de la photocatalyse [28].	16
Tableau II.1: Caractéristiques du dioxyde de titane [30].	18
Tableau II.2: Caractéristiques des phases anatase et rutile [29].	19
Tableau II.3: Polluants présents dans l'eau et traités par photocatalyse avec TiO_2 .	23
Tableau III.1: Produits utilisés dans le présent travail.	24
Tableau III.2: Propriétés physicochimiques du colorant Ecarlate Solophényl BNLE [41].	25
Tableau III.3: Quelques caractéristiques du catalyseur TiO_2 imprégné sur fibre cellulosique.	26
Tableau IV.1: Constantes cinétiques de l'élimination du colorant ES par dégradation photocatalytique.	45
Tableau IV.2: Comparaison entre les grandeurs expérimentales et calculées.	45

Liste des sigles et abréviations

Abs :	Absorbance (-)
BC:	Bande de Conduction
BV:	Bande de Valence
C:	Concentration au temps t (mg/L)
C₀:	Concentration initiale (mg/L)
DBO₅:	Demande Biochimique en Oxygène en cinq jours
ES:	Ecarlate Solophényl
e⁻ :	électron
HPLC:	Chromatographie Liquide à Haute Performance
H₂O₂:	peroxyde d'hydrogène
h⁺:	trous positifs
•OH:	radicaux hydroxyles
O₂•:	radicaux peroxydes
P :	molécules organiques
POA:	Procédé d'Oxydation Avancée
R²:	Coefficient de corrélation
R (%) :	Rendement de dégradation
SC:	Semi-Conducteur
UV:	Ultra Violet
Vis :	Visible
λ:	Longueur d'onde

LEXIQUE

Absorbance : Grandeur physique sans unité mesurant la capacité d'une solution à absorber une onde électromagnétique pour une longueur d'onde donnée. Elle est mesurée par un spectrophotomètre et est proportionnelle à la concentration de la solution en solutés absorbant et à l'épaisseur de la couche traversée.

Adsorption : Fixation d'une particule sur la surface d'un matériau.

Aérobie : Se dit des micro-organismes, telles certaines bactéries, qui ne peuvent se développer en l'absence d'oxygène.

Agitation thermique : Mouvement incessant dont sont animés les atomes ou molécules qui constituent la matière et ce, quelque soit l'état gazeux, liquide ou solide dans lequel elle se trouve ; ce mouvement est d'autant plus énergique que la température est élevée.

Anaérobie : Se dit des micro-organismes, telles certaines bactéries, qui n'ont pas besoin d'oxygène pour se développer.

Biodégradable : Composé chimique qui peut être naturellement dégradé, assimilé par les agents biologiques. Se dit des matières organiques décomposables par les organismes vivants (bactéries, champignons, etc.).

DBO₅ (Demande Biologique en Oxygène en cinq jours) : Quantité d'oxygène consommé en 5 jours par les bactéries aérobies pour décomposer la matière organique biodégradable présente dans l'eau usée.

DCO (Demande Chimique en Oxygène) : Quantité d'oxygène consommée par les matières organiques existantes dans les eaux naturelles ou résiduaires.

Désorption : Phénomène inverse de l'adsorption : les liaisons ioniques entre ions, molécules et substrat se brisent et les ions ou molécules précédemment adsorbées se détachent du substrat.

Electron : Particule élémentaire, porteuse d'une charge électrique négative, qui gravite autour du noyau des atomes.

Ion : Espèce chargée électriquement, un atome ou une molécule ayant gagné ou perdu un ou plusieurs électrons.

Lampe : Une lampe est un objet qui sert à éclairer, est une ampoule électrique.

Longueur d'onde : Distance parcourue à chaque oscillation par une onde, une onde électromagnétique ou tout autre type d'ondes (spectre des ondes électromagnétiques).

Résumé

La dégradation photocatalytique du colorant textile Ecarlate Solophényl, choisi comme polluant modèle, est étudiée en présence de dioxyde de Titane TiO_2 supporté sur papier cellulosique. Cette configuration a l'avantage majeur d'une séparation facile du catalyseur par rapport à un système hétérogène avec catalyseur en suspension. Dans la présente étude, différents paramètres sont étudiés : la photolyse, l'adsorption à l'obscurité et sous irradiation UV, la recyclabilité du catalyseur, les cinétiques de dégradation et le pH de la solution. La photoactivité du catalyseur dépend des caractéristiques structurales du semi-conducteur et de la taille de particules. Pour une concentration initiale en colorant égale à 5 mg/L, la dégradation est de 100% après 2 h de traitement, dans les conditions d'un pH neutre et d'une température de 20 °C. TiO_2 supporté sur papier cellulosique demeure efficace après quatre cycles d'utilisation. La photocatalyse hétérogène, de plus en plus utilisée dans l'épuration des effluents, est une méthode efficace, puissante, propre et sûre pour le traitement de polluants organiques et la transformation de produits chimiques dangereux en différentes formes.

Mots clés: Ecarlate Solophényl ; Photodégradation; Polluant organique;Semi-conducteur ; TiO_2 ; Traitement de l'eau.

Abstract

The photocatalytic degradation of the textile dye Ecarlate Solophenyl, chosen as a model pollutant, is studied in the presence of titanium dioxide TiO_2 supported on cellulosic paper. This configuration has the advantage of an easy separation of the catalyst from a heterogeneous system with suspended catalyst. In the present study, various parameters were studied: photolysis, adsorption in the dark and under UV irradiation, recyclability of the catalyst, degradation kinetics and solution pH. The photoactivity of the catalyst depends on the structural characteristics of the semiconductor and on the particle size. For an initial dye concentration of 5 mg/L, the degradation is 100% after 2 h of treatment, under conditions of a neutral pH and a temperature of 20 °C. TiO_2 supported on cellulosic paper is efficient after four cycles of use. Heterogeneous photocatalysis, increasingly used in effluent treatment, is an efficient, powerful, clean and safe method for the treatment of organic pollutants and the transformation of hazardous chemicals into various forms.

Keywords: Photodegradation; Organic pollutant; Semiconductor; Solophenyl Scarlet; TiO_2 ; Water treatment.

Introduction générale

Bien que les technologies d'épuration des eaux aient fortement progressé, elles se heurtent toujours à certaines molécules difficilement dégradables telles que les pesticides, colorants et autres résidus industriels ou agricoles. Ces composés constituent ce que l'on appelle la DCO réfractaire. De grandes quantités de colorants sont utilisées dans le secteur du textile à travers le monde. Cette utilisation massive de colorants menace dangereusement la qualité des eaux et l'environnement en général.

Les effluents textiles nécessitent un traitement avant leur rejet. Les techniques d'oxydation, filtration sur membranes, ultra et micro-filtration ou la coagulation par des agents chimiques peuvent être utilisées pour l'élimination des colorants. Ces techniques onéreuses n'éliminent pas définitivement ces composés.

Depuis quelques décennies, les techniques d'oxydation avancée constituent l'une des voies efficaces permettant la destruction totale des polluants organiques. La photocatalyse fait partie de ces techniques et a fait l'objet de nombreuses études ; elle reste très prometteuse par sa capacité à détruire les composés organiques en molécules simples comme CO_2 , H_2O et les acides minéraux. Elle est basée sur l'absorption des photons d'énergie supérieure ou égale à la bande interdite du photocatalyseur pour générer des électrons dans la bande de conduction et des trous dans la bande de valence. Les paires électron-trou ainsi générées peuvent se recombiner ou réagir avec des composés organiques adsorbés à la surface du semi-conducteur via les processus d'oxydo-réduction. En milieu aqueux, les trous piègent les molécules d'eau qui sont transformées en radicaux hydroxyles HO^\bullet . Ces radicaux hydroxyles, réagissent avec les composés organiques en solution (photodégradation indirecte). Ces mêmes trous peuvent directement oxyder les molécules organiques (photodégradation directe).

Le présent projet porte sur la dégradation de molécules organiques en solution aqueuse, exclusivement par dioxyde de titane (TiO_2), sous irradiation UV-Visible. Le dioxyde de titane (TiO_2) est de loin le photocatalyseur le plus utilisé à cause de certains avantages tels que sa non toxicité, son insolubilité, sa stabilité chimique, sa bonne réponse photocatalytique, son faible coût et son abondance. La photocatalyse supportée peut être une alternative en vue d'éviter certaines difficultés. Le dioxyde de titane, fixé sous forme de film ou de couches minces, a une faible activité par rapport à la poudre à cause de la diminution de la surface active. Toutefois, une bonne préparation de ces couches permet d'augmenter considérablement cette photoactivité.

L'objectif de ce travail consiste en l'élimination d'un colorant utilisé abondamment dans l'industrie textile algérienne. Il s'agit de l'Ecarlate Solophényl BNLE classé comme polluant dangereux. Pour ce faire, nous avons testé un procédé qui consiste à dégrader (ou minéraliser) ce polluant en utilisant la photocatalyse hétérogène. Pour atteindre cet objectif, nous avons divisé notre travail en deux parties :

- Partie A : Etude bibliographique qui contient :

- Le Chapitre I englobant des Généralités sur le traitement des eaux résiduaires et aussi des généralités sur les procédés d'oxydation avancée notamment la photocatalyse avec TiO_2 .
- Le Chapitre II présentant l'application de TiO_2 dans la photocatalyse ; Là, on évoque les avantages et les inconvénients de TiO_2 supporté et de TiO_2 en suspension et on décrit également quelques caractéristiques du catalyseur TiO_2 .
- Partie B : Etude expérimentale, elle est essentiellement formée de :
 - Chapitre III qui est consacré à la description du matériel, des méthodes d'analyse et des protocoles expérimentaux utilisés.
 - Chapitre IV qui rassemble les principaux résultats dégagés de l'étude du procédé de dégradation photocatalytique.
 - Conclusion générale résumant succinctement les résultats essentiels du présent projet ; cette conclusion est accompagnée de perspectives pouvant servir de suite à cette étude.
- Partie C : Annexes, elle rassemble quelques éléments complémentaires au projet.

Chapitre I: Traitement des eaux usées et procédés photocatalytiques

I.1. Traitement des eaux usées

Les eaux usées contiennent de nombreux éléments polluants provenant des activités anthropogéniques des populations. Ces eaux sont extrêmement hétérogènes, leur quantité et leur qualité varient en fonction du procédé mis en œuvre, du domaine industriel. En général, elles sont acheminées vers une station d'épuration où elles subissent plusieurs phases de traitement. Une fois traitées, ces eaux sont soit rejetées dans des réceptacles naturels (mer, cours d'eau, estuaire, etc.) ou alors recyclées pour une éventuelle utilisation. Divers traitements sont alors adoptés. La nature de la pollution qui contamine ces eaux détermine alors le type de procédé de traitement à mettre en œuvre.

I.1.1. Méthodes de traitement des eaux usées urbaines

Les méthodes de traitement des eaux usées sont diverses et peuvent être classées en trois catégories : les traitements primaires, secondaires et tertiaires. On peut également tenter une classification physique et biologique qui revient grossièrement à distinguer d'un côté les traitements primaires et de l'autre côté les traitements secondaires et tertiaires (**Figure I.1**).

a) Traitements physico-chimiques : traitements primaires

Nous traiterons ici, à la fois des prétraitements et des traitements primaires au sens strict. Les prétraitements sont une phase d'épuration grossière. On élimine tous les éléments solides, volumineux et grossiers (sables, corps gras) qui pourraient d'ailleurs endommager les installations par la suite. On retire environ 35% des éléments polluants[2]. Parmi les étapes de prétraitements on peut citer : le dégrillage, le dessablage, le déshuilage et le dégraissage.

- Dégrillage : on fait passer l'eau à travers des grilles plus ou moins grossières pour récupérer tous les éléments solides plus gros que les mailles des grilles[2].
- Dessablage : Les dessableurs sont utilisés pour la sédimentation de particules minérales contenues dans les eaux usées et ayant une taille de 0,2 à 2 mm [3].
- Déshuilage et dégraissage : Des séparateurs d'huiles spéciaux ont été réalisés pour séparer l'huile minérale et les produits pétroliers provenant des eaux résiduaire des raffineries [3].

Le traitement primaire au sens strict est un traitement physico-chimique. Dans l'eau, il ya des particules très petites dites particules colloïdales. Ces particules sont chargées électro-négativement et restent en suspension dans l'eau durant de très longs temps qui est de 2 à 200 ans, même en traversant un filtre très fin. Pour éliminer ces particules, on applique le procédé de coagulation/floculation :

- La coagulation pour but principal de déstabiliser les particules en suspension c.à.d. de faciliter leur agglomération. Ce procédé est caractérisé par l'adjonction de coagulant ainsi qu'une agitation rapide du volume à traiter.
- La floculation pour but de favoriser les contacts entre les particules déstabilisées. Ces particules s'agglutinent pour former le floc. Ce procédé est caractérisé par l'adjonction de floculant ainsi qu'une agitation lente du volume à traiter.

Cette étape permet d'éliminer 90% des particules et objets en suspension [4], mais il reste alors dans l'eau, tout ce qui y est dissous : éléments azotés, phosphatés, composés actifs et des particules fines. Viennent ensuite, les traitements secondaires voire tertiaires.

b) Traitements biologiques : traitements secondaires

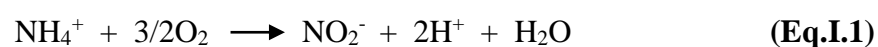
Ils consistent à utiliser les bactéries pour éliminer les polluants restants. Cette étape est accomplie en formant le mélange entre les eaux usées, les bactéries et l'oxygène. L'oxygène aide les bactéries à éliminer plus rapidement les polluants. L'eau est ensuite acheminée dans d'autres réservoirs où les particules solides se déposent à nouveau dans le fond. Le traitement secondaire élimine entre 90 et 95% des polluants, soit un abattement de 85 à 90% de la DBO₅ et 90 à 99% des bactéries coliformes [2].

c) Traitements tertiaires

Ces traitements sont à la fois physico-chimiques et biologiques. Ces traitements visent principalement l'élimination du phosphore (la déphosphatation), de l'azote, de la matière organique et les germes pathogènes (la désinfection); la nitrification et la dénitrification [5].

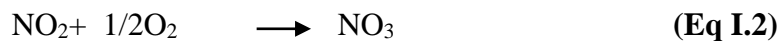
- La déphosphatation : l'élimination du phosphore concerne les traitements de déphosphatation, soit physico-chimiques soit biologiques.
- La désinfection (traitement bactériologique) : elle vise à réduire la concentration des germes pathogènes dans les effluents avant rejet dans l'environnement. Ce traitement est basé sur deux procédés :
 - Le procédé extensif : lagunage substrat qu'une bactérie 1000 ou 10 000
 - Le procédés intensif : désinfection par Cl, UV, ozone et filtration sur membranes d'ultra et micro-filtration
- La nitrification : elle s'effectue dans des conditions assez spécifiques ; elle se déroule en deux étapes, la formation de NO₂ (la nitritation) (Eq I.1) puis la formation de NO₃ (la nitratisation) (Eq I.2).

Nitritation:



Cette réaction se fait par une bactérie spécifique appelée : Nitrosomonas (Bactérie aérobie stricte, elle supporte des faibles températures, son pH optimal se situe entre 6,8 et 9) [6].

Nitratisation :

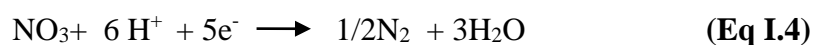


La bactérie responsable de cette réaction est appelée Nitrobacter (c'est une bactérie aérobie stricte, plus exigeante que Nitrosomonas ; son activité est inhibée dès que la température est supérieure à 40°C ou inférieure à 5°C, ou bien lorsque le pH dépasse 9 ou inférieur à 5)[6].

- La dénitrification : elle consiste à éliminer les nitrates présents dans un élément, en l'occurrence l'eau. L'élimination a lieu par la transformation des nitrates en gaz inerte[7](Eq I.3) :



La réaction globale de la dénitrification(Eq I.4):



d) Traitement des boues

Les boues des stations d'épuration sont des produits résiduaux qui résultent du traitement des eaux usées dans les stations d'épuration. Au cours des traitements primaires et secondaires des boues sont produites. Elles sont classées en trois catégories[8] :

- Les boues primaires : sont obtenues au niveau du décanteur primaire, après séparation physique des matières en suspension par décantation, de nature fortement organique.
- Les boues secondaires : proviennent des traitements biologiques des eaux usées.
- Les boues mixtes : correspondent au mélange des boues primaires et secondaires.

Les deux principaux objectifs de la filière de traitement des boues seront donc [5]:

- De stabiliser les matières organiques pour éviter toute fermentation incontrôlée qui entraînerait des nuisances olfactives,
- D'éliminer un maximum d'eau afin de diminuer les volumes de boues à évacuer.

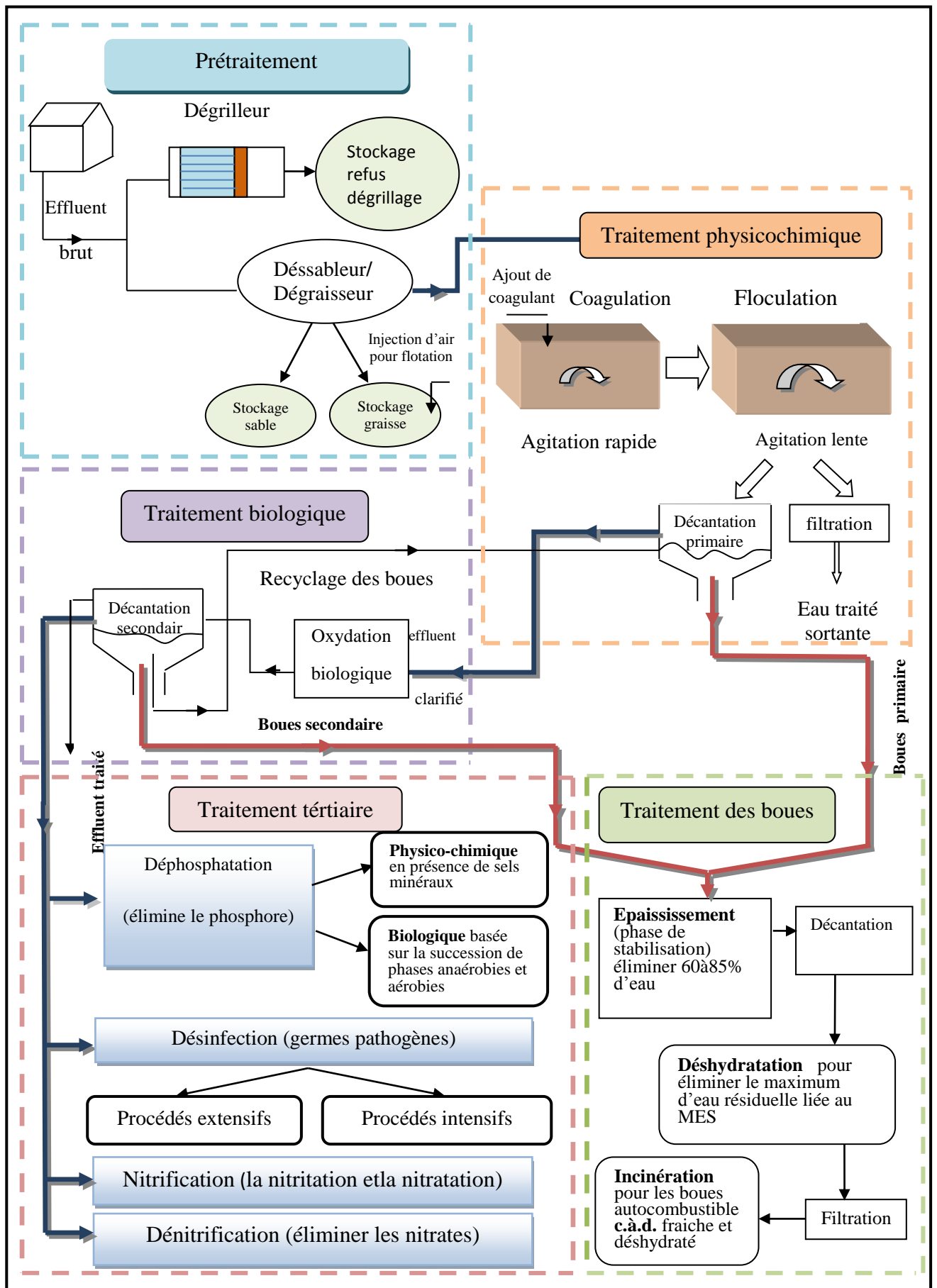


Figure I.1: Schéma représentatif des différents procédés de traitement des eaux usées [9].

I.1.2. Procédés de traitement des eaux usées industriels chargées en polluants organiques

La pollution de l'eau causée par des substances nocives générée par diverses industries est devenue une préoccupation mondiale et le contrôle des polluants organiques dans l'eau est une mesure importante pour la protection des écosystèmes naturels et la santé publique. Il y a un volume croissant d'eaux usées industrielles déversées dans le milieu aquatique qui contiennent des polluants persistants qui sont non seulement toxiques, mais aussi partiellement biodégradables, et qui ne sont donc pas facilement éliminés dans les installations d'épuration biologique. C'est pourquoi, il est nécessaire de mettre au point des technologies de décontamination puissantes, propres et sûres, efficaces et nouvelles, pour la dégradation de polluants organiques, que ce soit pour des composés moins nocifs ou pour leur minéralisation complète.

Les techniques de dépollution intervenant le plus couramment pour éliminer les polluants organiques industriels sont :

- Les procédés de sorption (charbon actif, zéolithes, biosorbants, etc.),
- Les procédés membranaires (ultrafiltration, osmose inverse, etc.)
- Les procédés d'oxydation (ozone, oxydants tels que NaOCl, H₂O₂, etc.),
- Les méthodes complexométriques,
- Les résines échangeuses d'ions,
- Les procédés de photodégradation (**photocatalyse**, photo-fenton),
-

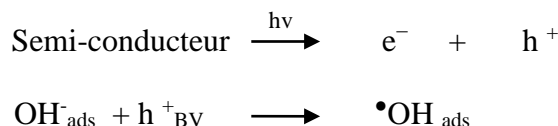
La photocatalyse fait partie des techniques récentes de détoxication développées pour détruire et éliminer ces substances des eaux usées. C'est un procédé d'oxydation avancée (POA) utilisant de la lumière UV (ou visible) et un catalyseur, principalement le TiO₂. Ce procédé a été soigneusement étudié car il conduit à la dégradation des polluants organiques jusqu'à leur conversion en dioxyde de carbone, en eau, en azote et en autres minéraux (**Eq. 5**) en tant que sous-produits finaux dans le cas de la minéralisation complète [1].



I.2. La photocatalyse : Aspect général

La photocatalyse hétérogène est apparue dans les années 1970. Cette technique consiste à irradier naturellement par le soleil ou artificiellement par lampe, un semi-conducteur [10]. La photocatalyse hétérogène (**Figure I.2**) est apparue comme une nouvelle technologie de décontamination efficace, puissante, propre et sûre, pour le traitement des polluants organiques et la transformation de produits chimiques dangereux sous différentes formes [11]. Le matériau semi-conducteur subit une excitation par rayonnement qui permet

à un électron de la bande de valence d'être éjecté dans la bande de conduction suivant la réaction suivante [10]:



Le trou h^+ formé, peut réagir avec un groupement hydroxyle adsorbé à la surface du semi-conducteur pour former des radicaux $\bullet\text{OH}$ très oxydants et non sélectifs. En général, le semi-conducteur utilisé est le dioxyde de titane car il est stable et non toxique.

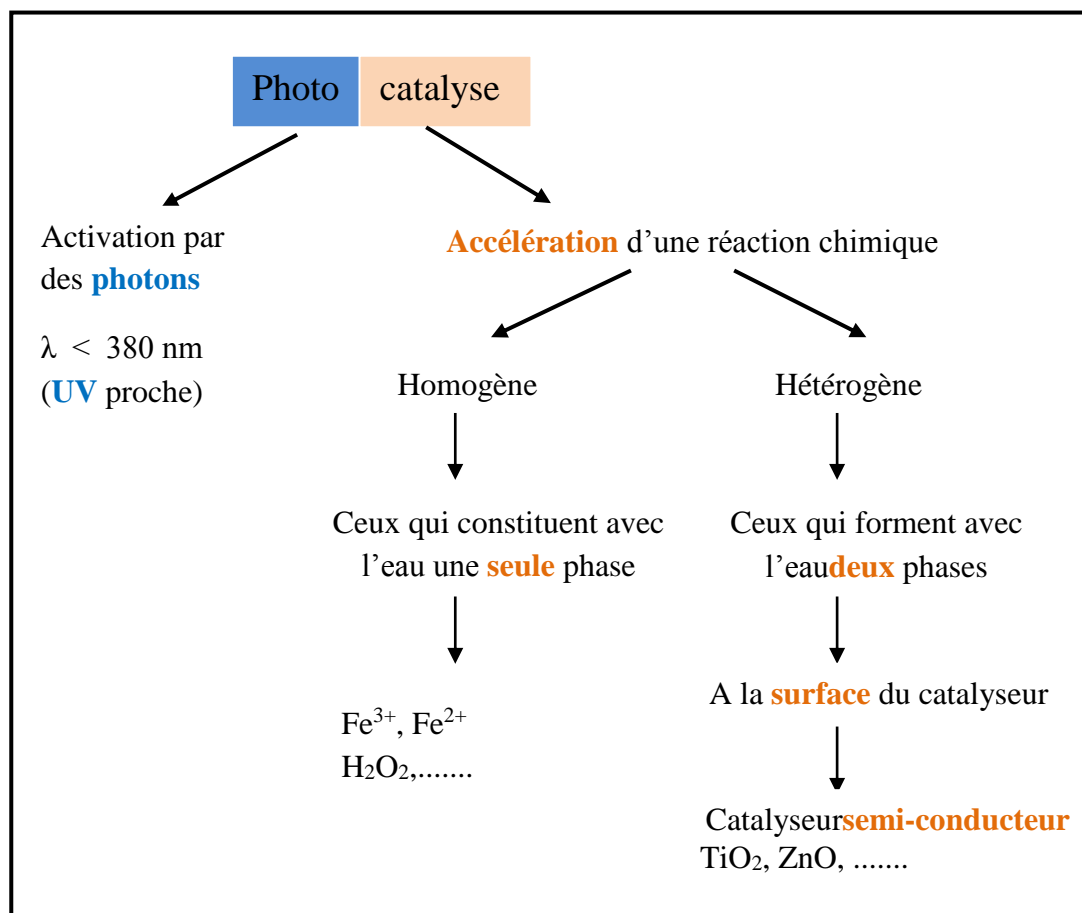


Figure I.2:Principe de base de la photocatalyse [12].

I.3. Procédés d'oxydation avancée (POA)

Certaines techniques d'oxydation sont définies comme des procédés d'oxydation avancée (POA).Les POAs ont été largement étudiés pour l'épuration des eaux usées de colorants, et sont considérés comme des méthodes prometteuses pour l'élimination des polluants dans l'eau [13].

Les procédés d'oxydation avancée sont définis comme des procédés mettant en jeu la formation des radicaux hydroxyles $\bullet\text{OH}$ en quantité suffisante et à température et pression ambiante pour oxyder les polluants[14].

Les POAs, très divers, ne sont efficaces que pour les eaux contaminées avec de très faibles concentrations de polluants organiques [15]. On distingue :

- **Les procédés d'oxydation homogène** : Les radicaux sont générés par la réaction de Fenton ($\text{Fe}^{2+}, \text{H}_2\text{O}_2$), ozone à pH élevé ou $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$;
- **La photolyse homogène UV** : Il s'agit de la photolyse UV de H_2O_2 et/ou O_3 en solution homogène pour générer les radicaux $\bullet\text{OH}$;
- **La photocatalyse hétérogène** : Une source lumineuse induit des réactions photochimiques à la surface du photocatalyseur semi-conducteur tel que TiO_2 ;
- **La radiolyse** : Des espèces $\bullet\text{OH}$ et $\text{H}\bullet$ sont produites par irradiation de forte énergie des solutions à traiter ;
- **Les procédés électrochimiques d'oxydation** : les radicaux sont générés à partir de réactifs formés par électrochimie (Electro-Fenton) ou à partir de solvants aqueux (oxydation anodique de l'eau) ;
- **Les procédés de sonication** : En milieu aqueux, les ultrasons peuvent agir suivant deux modes d'action, soit par action chimique (indirecte), ou encore par une action physique (directe). L'action indirecte, souvent obtenue à haute fréquence, conduit à la génération de radicaux libres ($\text{HO}\bullet$, $\text{HO}_2\bullet$ et $\text{O}\bullet$) induite par rupture homolytique de la molécule d'eau ou d'oxygène. Aussi, à haute fréquence, les ultrasons peuvent provoquer la formation de peroxydes dans l'eau. L'action directe induite par les ultrasons est également intéressante pour le traitement d'effluents industriels.

I.4. Les radicaux hydroxyles

Les radicaux $\bullet\text{OH}$ sont responsables de l'oxydation de composés organiques [16]. Ils sont efficacement employés en milieu aqueux pour le traitement des composés organiques. En outre, le radical $\bullet\text{OH}$ est une espèce transitoire omniprésente dans la nature. Le transfert des processus naturels induisant l'utilisation des groupements $\bullet\text{OH}$ à des dimensions techniques industrielles, nécessite des méthodes pour la production efficace des radicaux hydroxyles « libres » $\bullet\text{OH}$ en concentration suffisante à partir de précurseurs appropriés. Le radical $\bullet\text{OH}$ est l'oxydant le plus réactif après le fluor (**Figure I.3**). Les radicaux $\text{O}_2\bullet$ sont généralement moins réactifs que les radicaux $\bullet\text{OH}$ [15].

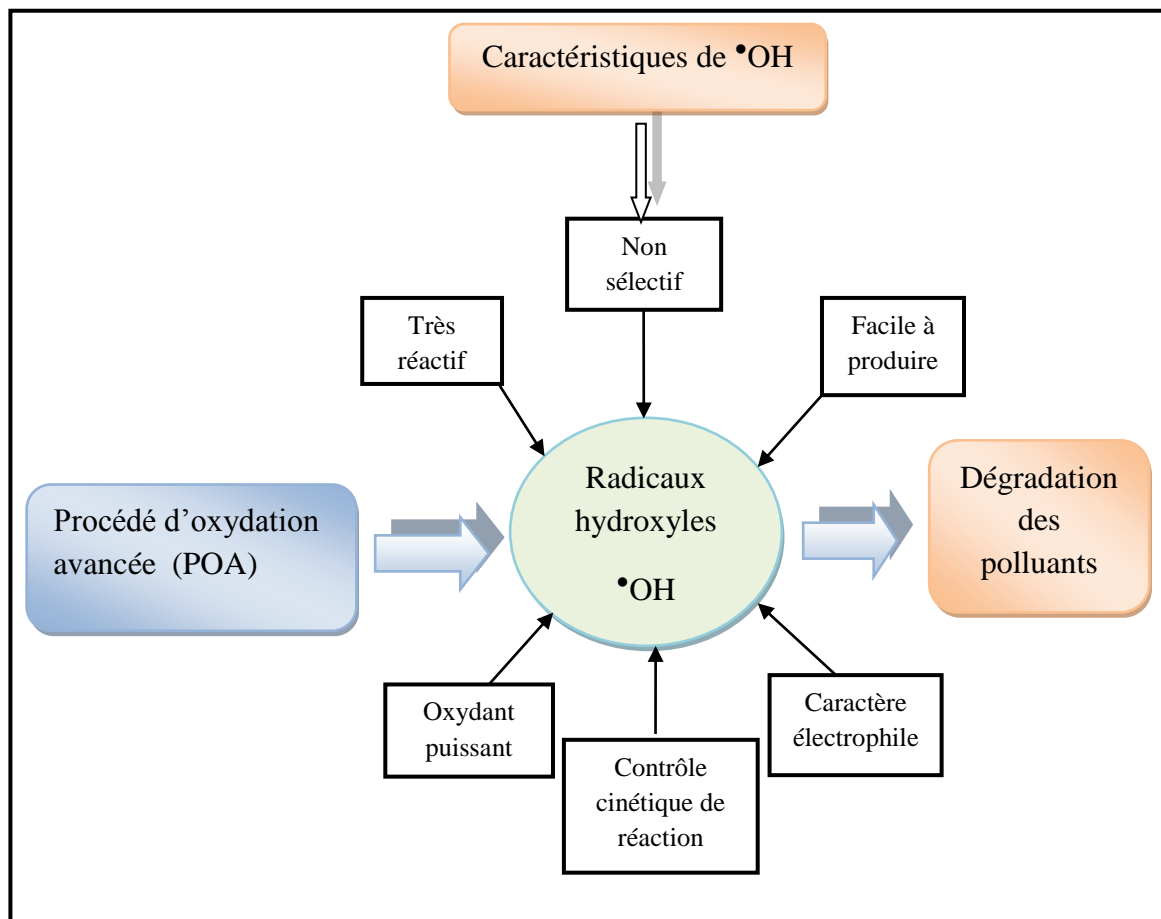
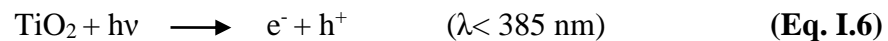


Figure I.3: Schéma représentatif des caractéristiques des radicaux hydroxyles [18].

I.5. Définition et principe de la photocatalyse

Selon la terminologie chimique classique, la photocatalyse est définie comme un phénomène naturel, à savoir thermodynamiquement favorisé, dans lequel une substance accélère la vitesse d'une photo-réaction chimique, induite par l'absorption de la lumière par un catalyseur ou une molécule co-existante. Cette définition peut être la plus connue de la photocatalyse, car elle englobe tous les aspects du champ, y compris la photosensibilisation [1].

L'efficacité de la dégradation par photochimie est considérablement améliorée par l'ajout de catalyseurs semi-conducteurs homogènes ou hétérogènes. Parmi les photocatalyseurs les plus communément rencontrés : TiO_2 , ZnO et CdS [17]; le dioxyde de titane TiO_2 est le semi-conducteur (SC) le plus utilisé comme photocatalyseur dans la dégradation des micropolluants organiques [19]. Il présente une stabilité photochimique et une activité photocatalytique favorable au traitement des polluants [20]. Le principe de la photocatalyse hétérogène (Figure I.4) est basé sur l'excitation des électrons à la surface du semi-conducteur par les photons UV (Eq. I.6). L'énergie supérieure à l'énergie d'activation (ΔE) du semi-conducteur crée des trous déficients en (h^+) dans les couches de valence et libère des électrons libres (e^-) dans la bande de conduction [20].



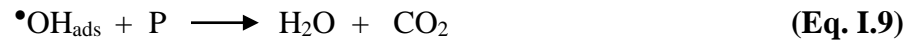
Le radical hydroxyle est formé par transfert direct de trous dans l'eau (Eq. I.7) :



Ou des ions hydroxydes pour former de puissants radicaux $\bullet\text{OH}$ (Eq. I.8)



L'eau et P (molécules organiques) peuvent ainsi déclencher la dégradation oxydante, ce qui peut conduire à une minéralisation complète(Eq. I.9)[21] :



Lorsque l'oxygène moléculaire est disponible, il est adsorbé sur la surface de TiO_2 et peut balayer un électron pour former le radical anion superoxyde ($\text{O}_2^{\bullet-}$)(Eq. I.10) [21] selon :



La décoloration et la dégradation des colorants sont gouvernées par les réactions oxydantes dont l'efficacité dépend de la concentration en oxygène, qui empêche la recombinaison e^-/h^+ [1].

Dans la photocatalyse hétérogène le processus catalytique global (Figure I.5) peut être décomposé en cinq étapes indépendantes[22]:

1. Transfert des réactifs de la phase liquide à la surface du photocatalyseur,
2. Adsorption d'au moins un réactif à la surface du photocatalyseur,
3. Réaction photocatalytique en phase adsorbée ;
4. Désorption du ou des produits,
5. L'évacuation des produits.

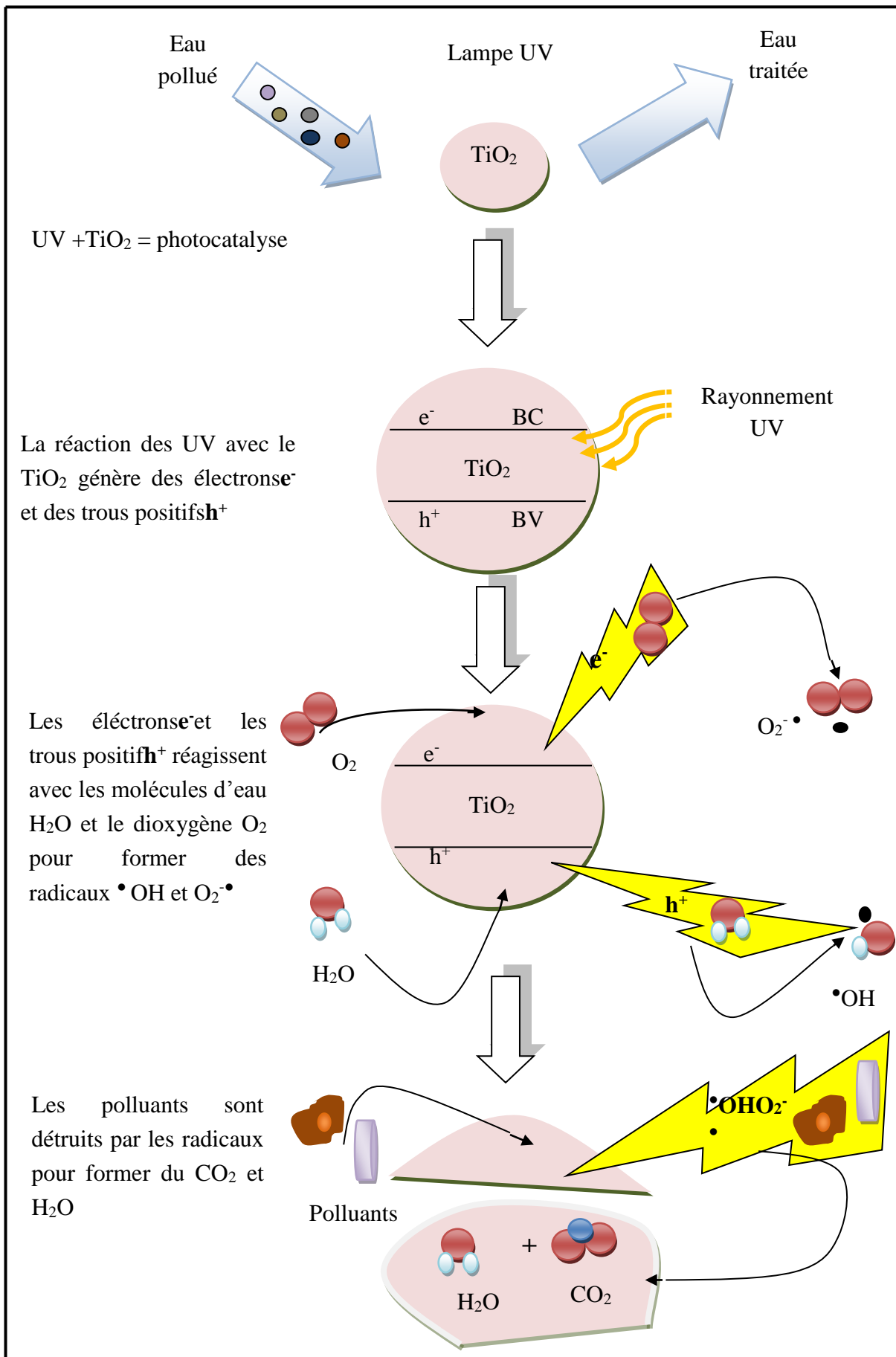


Figure I.4: Principe de la photocatalyse hétérogène [23].

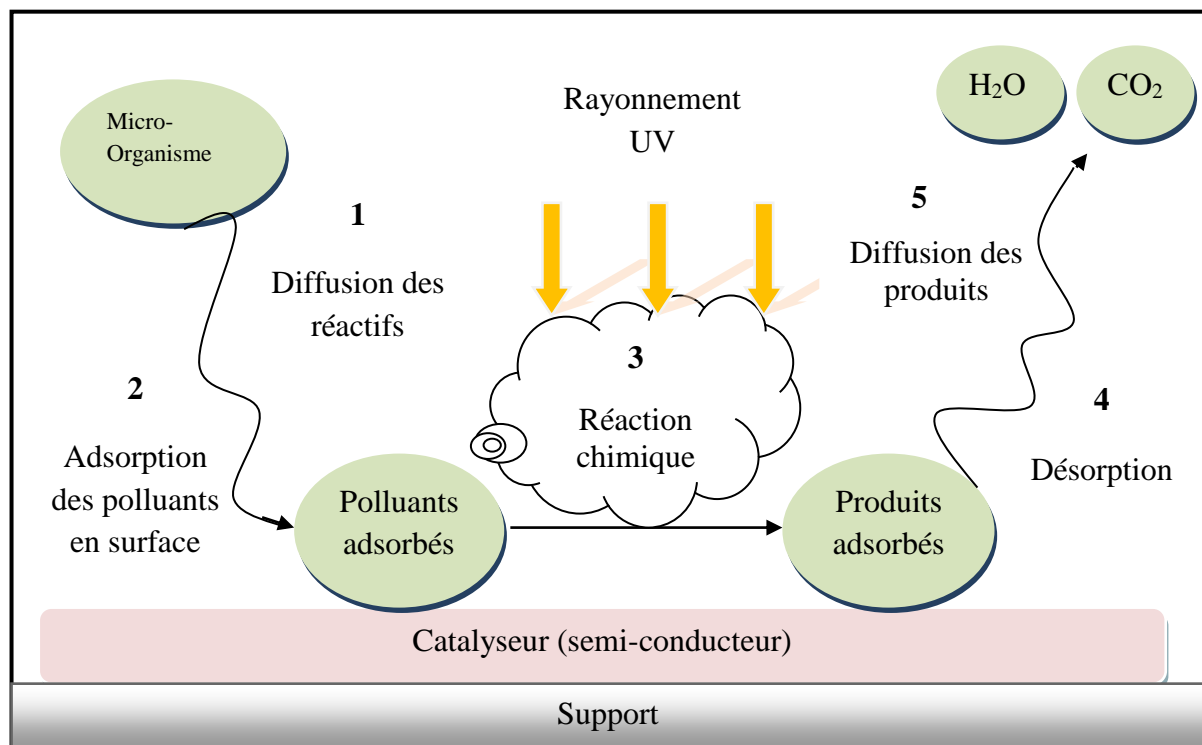


Figure I.5: Schéma explicatif du phénomène de photocatalyse [24].

I.6. Paramètres influençant le processus catalytique

Les principaux facteurs influençant la photocatalyse hétérogène sont :

- La concentration en catalyseur,
- La concentration initiale du polluant,
- La température,
- Le pH,
- L'accepteur d'électrons (O_2 , H_2O_2 , ...),
- Le flux lumineux.

I.6.1. Concentration en catalyseur

La concentration optimale en catalyseur dépend des conditions expérimentales et de la géométrie du photo-réacteur. La vitesse initiale de dégradation d'une grande variété de matières organiques, en utilisant un photo-réacteur statique ou dynamique, est directement proportionnelle à la concentration du catalyseur à faible concentration puis devient indépendante de la concentration du catalyseur [TiO_2]. Un optimum est atteint correspondant à l'absorption complète des photons par le TiO_2 . Pour des grandes concentrations en catalyseur, la solution devient opaque et un effet d'écran apparaît empêchant la pénétration de la lumière au centre du réacteur et par conséquent affecte le rendement photocatalytique de la réaction[25].

I.6.2. 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[15].

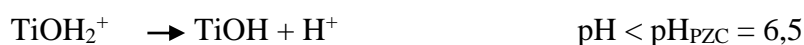
I.6.3. Température

Le système photocatalytique ne nécessite pas l'apport de chaleur du fait qu'il s'agit d'un processus d'activation photonique. La majorité des photo-réactions sont non sensibles aux petites variations de température. La diminution de la température favorise l'adsorption qui est un phénomène spontanément exothermique. Au contraire, quand la température augmente au-dessus de 80°C, l'adsorption exothermique des polluants est défavorisée[25], par conséquent, la température optimale est généralement comprise entre 20 et 80 °C[1].

I.6.4. pH

Dans une photocatalyse hétérogène, le pH est l'un des facteurs de fonctionnement qui influe sur le rendement de processus photocatalytique[1]. En fonction de la charge de surface du photocatalyseur et de la nature du composé organique, le pH est considéré comme un paramètre très complexe.

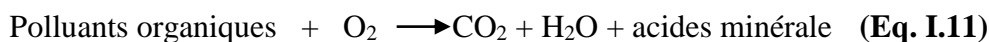
Selon le pH de la solution, la surface du catalyseur peut être chargée positivement, négativement ou neutre. En effet, le pH pour lequel la charge de surface d'un catalyseur est nulle, s'appelle Point de Zéro Charge (pH_{PZC}) ou point isoélectrique (PIE). Pour TiO₂ Degussa P25, ce pH_{PZC} est compris approximativement entre 6 et 6,5. Pour des valeurs différentes de ce pH, la surface de l'oxyde est chargée. Lorsque le pH est proche du pH_{PZC}, TiO₂ possède autant de charge positive que négative et le phénomène d'agrégation et de formation de clusters de TiO₂ est alors favorisé. En effet, si le pH est supérieur au pH_{PZC} du TiO₂, alors qu'en milieu basique, la surface du photo-catalyseur est chargée négativement (TiO⁻) et attire les cations, et l'inverse, pour une valeur de pH inférieure à pH_{PZC}, alors qu'en milieu acide, la surface de TiO₂ est chargée positivement (TiOH₂⁺) ce qui favorise l'adsorption des anions par attraction électrostatique[22], comme le montrent les équilibres suivants :



Pour des pH élevés, les colorants azoïques anioniques ne gênent pas l'adsorption sur les surfaces chargées négativement[26].

I.6.5. Accepteurs d'électrons (O₂, H₂O₂, ...)

Dans la purification de l'eau par photocatalyse hétérogène, les polluants sont généralement d'origine organique. L'équation de la réaction en présence d'oxygène dans le cas d'une minéralisation totale peut s'écrire :



L'oxygène intervient comme un accepteur d'électron, il limite ainsi la recombinaison des paires électrons/trous en formant O₂^{•-}. Il augmente alors la cinétique de dégradation des polluants. L'eau peut s'oxygéner par simple agitation. L'eau oxygénée peut produire des radicaux hydroxyles [•]OH par rupture photolytique dépendant de la longueur d'onde de la radiation incidente. Cependant, il a été montré que l'effet de H₂O₂, sur la cinétique de dégradation, n'est pas toujours positif et cela dépend du système étudié [10].

I.6.6. Flux lumineux

Il n'est pas nécessaire de travailler avec une source lumineuse très puissante car le processus est limité par le transfert de matière à la surface du catalyseur. La **Figure I.6** montre que la vitesse de réaction (r) varie en fonction de l'intensité de la lumière (I) d'excitation. En effet à faibles valeurs de I, la loi est linéaire, alors qu'à moyennes valeurs, r est fonction de I^{0,5}. Par contre à des intensités importantes, la vitesse de réaction est indépendante de I [11].

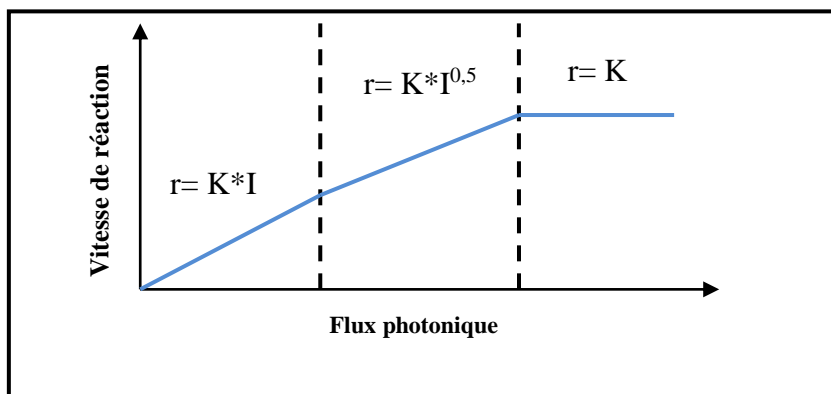


Figure I.6: Influence du flux photonique sur la cinétique de dégradation photocatalytique [27].

I.7. Avantages et inconvénients de la photocatalyse

Comme tout procédé de traitement de la pollution, la photocatalyse admet des avantages et des inconvénients. Ces derniers sont résumés dans le **Tableau I.1**.

Tableau I.1:Avantages et Inconvénients de la photocatalyse [28].

Avantages	Inconvénients
<p>-Générer un grand nombre de radicaux libres hautement réactifs et dépasser de loin les oxydants classiques en décoloration.</p> <p>-Ils permettent de transformer des polluants réfractaires en produits biodégradables qui peuvent être traités par la suite par des méthodes de traitements biologiques moins coûteuses.</p> <p>-Ils assurent une minéralisation complète de la majorité des polluants en CO₂ et H₂O.</p> <p>- Ils consomment moins d'énergie que d'autres méthodes telle que l'incinération.</p> <p>-Ils évitent l'emploi de désinfectants et d'oxydants comme le chlore dont les résidus peuvent avoir des effets néfastes sur la santé.</p>	<p>- Les POAs en général, peuvent produire d'autres substances toxiques indésirables par des produits. Une minéralisation complète peut ne pas être possible en présence de décapants radicaux réduisant l'efficacité des procédés dont certains dépendent du pH.</p> <p>- Coûts prohibitifs à leur stade actuel de développement.</p>

I.8. Applications de la photocatalyse

Outre son utilisation pour le traitement des eaux, la photocatalyse trouve plusieurs applications dans le domaine de l'environnement : la purification de l'air intérieur et extérieur, comme par exemple, l'élimination des oxydes d'azote atmosphériques (NO_x) qui provoquent des pluies acides, l'élimination des odeurs, l'application dans les revêtements autonettoyants de surfaces (verre, métaux, bétons, ciments, etc.). La photocatalyse est aussi utilisée pour le traitement du cancer, la production d'hydrogène et la synthèse de composés organiques [25].

Dans d'autres cas, la photo-activité du TiO₂ joue un rôle positif, par exemple pour la dégradation de produits chimiques malodorants ou irritants, pour des produits toxiques, des bactéries, etc.

Pour toutes ces applications, la technologie photocatalytique peut être l'objet de développements industriels [11].

I.9. Généralités sur les oxydes semi-conducteurs à propriétés photocatalytique

Plusieurs semi-conducteurs ont été testés dans la photocatalyse comme TiO₂, ZnO, ZnS, WO₃, GaP, Fe₂O₃ et CdS. Les semi-conducteurs CdS et GaP ont l'avantage d'absorber par

rapport au TiO_2 une fraction plus importante du spectre solaire, mais malheureusement ces semi-conducteurs sont instables durant l'oxydation photocatalytique. TiO_2 , au contraire, est stable et constitue un bon compromis entre efficacité et stabilité. C'est le semi-conducteur le plus utilisé en photocatalyse hétérogène en raison de son faible coût et sa grande efficacité à minéraliser des polluants organiques. Plusieurs auteurs ont trouvé une efficacité photocatalytique plus importante en présence de TiO_2 [25].

Chapitre II: Application de TiO₂ dans la photocatalyse

II.1. Caractéristiques de TiO₂

Le procédé de photocatalyse à base de semi-conducteurs est très utilisé pour la purification de l'eau et de l'air. Le photocatalyseur le plus efficace à ce jour est le dioxyde de titane (TiO₂) ; il est stable, peu onéreux, non toxique et favorise la photodégradation d'une large gamme de polluants à température ambiante. De plus, l'utilisation d'additifs n'est pas nécessaire[29]. TiO₂ existe sous différentes formes cristallines : le rutile, l'anatase et la brookite. De plus, TiO₂ existe sur un domaine de composition non stœchiométrique de formule générale TiO_{2-x}. Certaines de ses caractéristiques physico-chimiques et cristallographiques sont résumées dans le **Tableau II.1**.

Tableau II.1:Caractéristiques du dioxyde de titane [30].

Propriétés générales	Nom	Dioxyde de Titane, Oxyde de Titane (IV)		
	Apparence	Poudre blanche, très lumineuse		
	Odeur	Inodore		
Propriétés Physico-Chimiques	Formule brute	TiO ₂		
	Masse molaire	79,86 g/mol		
	Surface spécifique	16.7m ² /g		
	Diamètre des particules	15 nm		
	Solubilité	Insoluble dans l'eau		
	Stabilité	Très stable		
	Combustible	Non combustible		
	Inflammabilité	Inflammable		
Cristallographie	Phase cristalline	Rutile	Anatase	Brookite
	Système cristallin	Quadratique	Quadratique	Orthorhombique
	densité	4,27	3,89	4,12

II.2. Formes cristallines et activité catalytique

Le dioxyde de titane TiO₂ existe sous trois formes cristallines : anatase (quadratique), rutile (quadratique) et brookite (orthorhombique). Deux de ces formes ont une activité photocatalytique ; il s'agit de l'anatase et du rutile (**Tableau II.2**). Dans les deux structures rutile et anatase, l'atome de titane est entouré de six atomes d'oxygène et chaque atome d'oxygène est lui-même entouré de trois atomes de titane[25].

Tableau II.2:Caractéristiques des phases anatase et rutile [29].

Caractéristique	Anatase	Rutile
Stabilitéthermodynamique	Métastable	Stable
Energie de surface	Faible	supérieure de 15%
Température d'élaboration	Basse	Haute
Surface spécifique	Grande	Faible
Porteurs de charge	mobiles	Moins mobiles
Largeur de la bande interdite	Eg = 3,2 eV	Eg = 3,0 eV
Photoconductivité	Elevée	Faible
Activité photocatalytique	Actif	Moins actif

- **Le rutile :** Il est de couleur rouge et est la variété de dioxyde de titane la plus stable à pression et température élevées. Il possède de 90 à 95% de dioxyde de titane. Il se trouve dans les roches magmatiques et métamorphiques [30]. Dans le cas du rutile (**Figure II.1**), les cations Ti⁴⁺ occupent les sommets et le centre du parallélépipède à base carrée. Chaque cation est alors entouré par 6 anions O²⁻. Les octaèdres d'oxygène TiO₆ sont reliés entre eux par des arêtes et des sommets (**Figure II.1b**). La distance inter-ionique moyenne dans le rutile est de 1,95 Å° pour la liaison Ti-O et de 2,9 et 4,5 Å° pour les liaisons Ti-Ti [25] (**Figure II.1a**).
- **L'anatase :** C'est une forme de dioxyde de titane naturel, que l'on rencontre moins fréquemment. L'anatase présente aussi des traces de fer, d'étain (Sn) ou de niobium (Nb). Il présente une vaste gamme de teintes, de quasi incolore à brun, en passant par le verdâtre. L'anatase fut découvert à la fin du XVIII^{ème} siècle. En 1795, Martin Klaproth remarque que ce produit présente des similitudes avec le rutile[30]. L'anatase est une structure tétraédrique allongée avec des octaèdres d'oxygène irréguliers (**Figure II.2b**). Les distances moyennes Ti-O (1,91 Å°) sont sensiblement égales à celles du rutile. La distance inter-ionique est de 3,8 et 9,5 Å° pour les liaisons Ti-Ti [25](**Figure II.2a**).

- **La brookite** : C'est une espèce minérale formée de dioxyde de titane pur avec des traces de fer, tantale et niobium. Grâce aux procédés sulfates et chlorures (utilisés pour la synthèse de ce matériau), on obtient du dioxyde de titane pur, sous forme solide, à partir de ces minéraux [30].

Structure rutile (E_g = 3,0 eV)

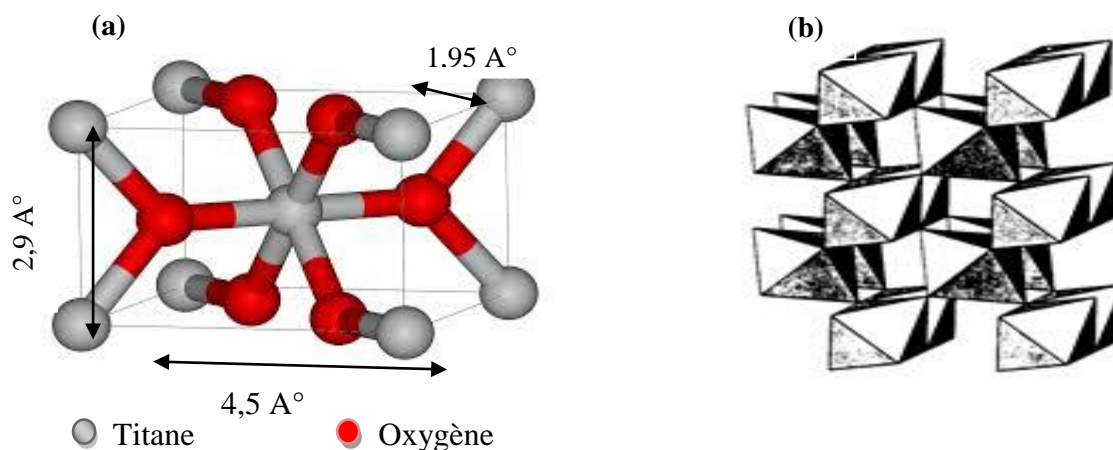


Figure II.1:Structure cristallographique du rutile [14].

Structure anatase (E_g = 3,2 eV)

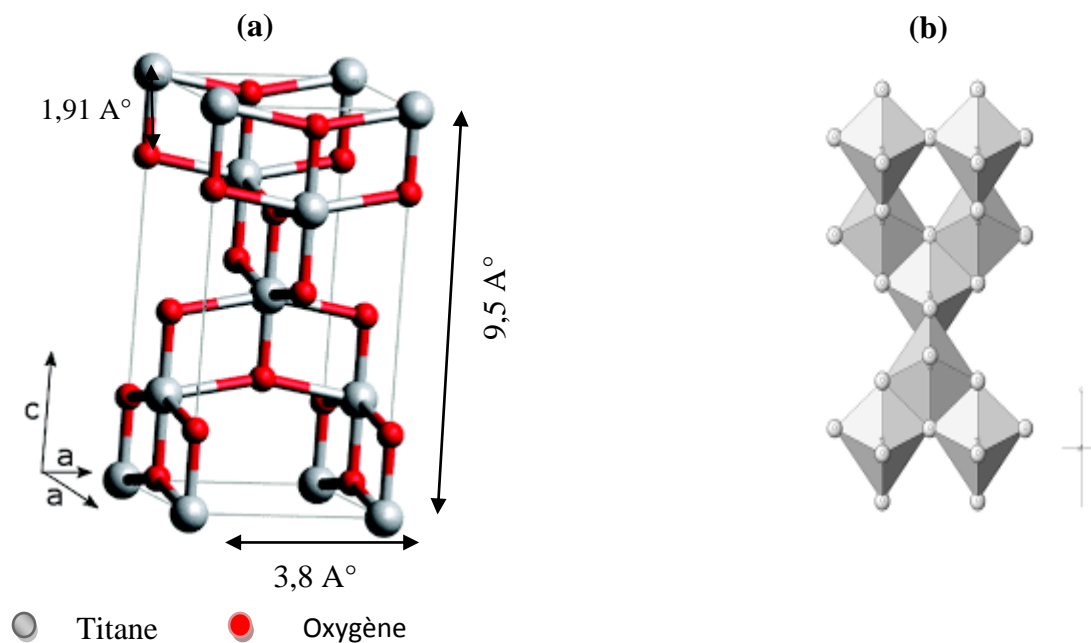


Figure II.2:Structure cristallographique de l'anatase [14].

II.2.1. La transition d'une phase à l'autre

A température ambiante, l'anatase se transforme lentement en rutile. La brookite se transforme en rutile plus rapidement que l'anatase. A de plus hautes températures ($T > 500$ °C), cette conversion se produit beaucoup plus rapidement. Au-delà de 625 °C, l'anatase et la brookite sont totalement transformées en rutile. Dès sa formation, la taille du grain du rutile est de l'ordre de 30 nm, supérieure à celle de l'anatase ou de la brookite. L'anatase est stable pour une taille inférieure à 4,9 nm, la brookite pour une taille comprise entre 4,9 et 30 nm et le rutile pour une taille supérieure à 30 nm[21].

L'activité photocatalytique du dioxyde de titane varie énormément en fonction de la nature du polluant et la concentration de la solution, mais également des propriétés physico-chimiques du catalyseur (telles que la surface spécifique, le Point de Zéro Charge (PZC), la concentration en groupements hydroxydes à la surface du TiO₂, etc.) ou une activité photocatalytique très élevée a été remarquée pour un mélange des nano cristaux de TiO₂ avec des proportions rutile/anatase = 20/80.

II.3. Avantages et inconvénients de la photocatalyse- TiO₂ en suspension

Des configurations de réacteur contenant des particules en suspension ont été proposées comme les plus efficaces par rapport aux catalyseurs immobilisés sur des supports solides. La taille des particules influence deux caractéristiques importantes du photocatalyseur : sa surface spécifique et sa dispersion en solution. Diminuer la taille des particules augmente la surface de contact et améliore la dispersion de la poudre en solution, favorisant ainsi les interactions photons/catalyseur/polluant. L'utilisation du TiO₂ en suspension dans l'eau pose deux inconvénients majeurs : la séparation du catalyseur de l'eau traitée et le recyclage de TiO₂. Cependant, une fois la solution dépolluée, le catalyseur doit en être éliminé par filtration. Cette opération augmente la durée globale du traitement et le coût de l'installation[29].

II.4. Avantages et inconvénients de la photocatalyse- TiO₂ supporté

Pour éviter la filtration, la recherche s'est orientée vers des systèmes à catalyseur supporté sous forme de films minces. L'immobilisation du photocatalyseur sur un support inerte présente de nombreux avantages. Elle rend flexible le transport et la recharge du photocatalyseur (sous forme de filtre, par exemple), permet un flux continu des polluants, ne nécessite pas de système de filtration, et peut être utilisé pour des applications à petite et moyenne échelle. Toutefois, l'immobilisation d'un catalyseur sur un support génère des inconvénients spécifiques. Pendant l'étape du chauffage pour fixer la couche mince, une partie de la structure poreuse disparaît sous l'effet du frittage. De plus, seulement une partie du catalyseur est en contact avec le polluant. Dans le cas des suspensions de TiO₂, les particules ne sont pas illuminées de manière continue mais pendant de courts instants à cause de l'agitation, tandis que le catalyseur fixé sur un support est irradié en permanence sur toute sa surface jusqu'à une profondeur effective qui correspond à une épaisseur

critique. Il faut concevoir un dispositif qui permette l'irradiation efficace du catalyseur immobilisé et une configuration de support qui optimise la charge du catalyseur [29].

II.5. Application de TiO₂ dans différents domaines

L'émission de produits nocifs dans l'atmosphère, les eaux et les sols aggrave de façon spectaculaire la situation environnementale de notre planète. A l'instar des procédés de dépollution, la photocatalyse peut s'avérer efficace pour lutter contre ces pollutions. TiO₂ est appliqué dans divers domaines en tant que photocatalyseur, désinfectant et nettoyant (**Figure II.3**).

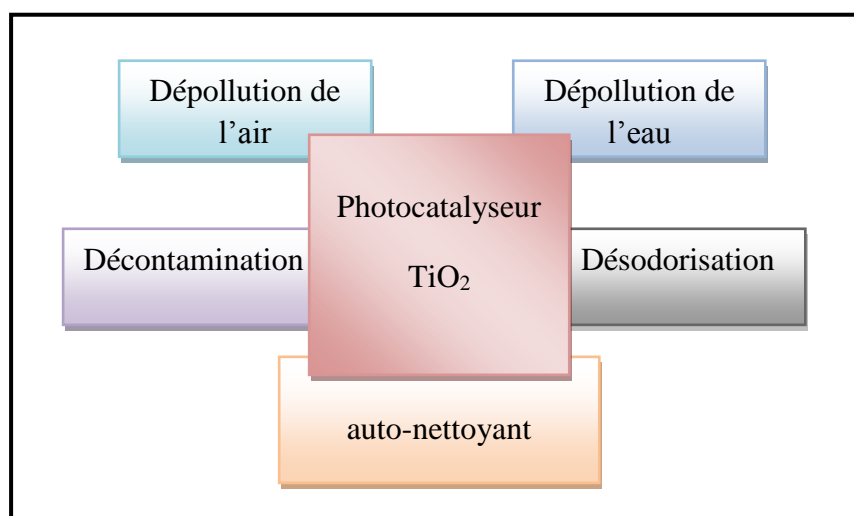


Figure II.3: Application de photocatalyse TiO₂ [31].

II.5.1. Dépollution de l'air chargé en gaz toxiques et particules fines

Ces polluants émanent des installations de combustion (SO_x), de véhicules (NO_x, CO), de l'incinération de déchets (particules fines) et de l'industrie chimique et pétrochimique (COV). Comme exemple, nous avons :

- La minéralisation du dioxyde de soufre : $2 \bullet\text{OH}_{(\text{aq})} + \text{SO}_{2(\text{g})} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_{4(\text{aq})}$
- La minéralisation du dioxyde d'azote : $\bullet\text{OH}_{(\text{aq})} + \text{NO}_{2(\text{g})} \rightarrow \text{HNO}_{3(\text{aq})}$

II.5.2. Dépollution des eaux chargées de polluants inorganiques et organiques

Un grand nombre de travaux sur la dégradation par TiO₂ de polluants présents dans l'eau a vu le jour (**Tableau II.3**). Il s'agit de pesticides, colorants, détergents, perturbateurs endocriniens, produits pharmaceutiques, nitrates, phosphates, etc.

II.5.3. Elimination de micro-organismes

Les micro-organismes tels que les bactéries (*E. coli*, *streptocoque faecal*, etc.), virus et champignons sont sensibles à la présence de particules de TiO₂. Des bactéries tel que

Escherichia coli peuvent être inactivé par descatalyseurs imprégnée sur des films polymériques comme le polyéthylène et le polyester sous irradiations visible ou solaire[32,33].

II.5.4. Application sur des surfaces rugueuses

Pour en faire des surfaces auto-nettoyantes, le TiO₂ peut être appliqué sur des objets comportant une structure superficielle artificielle formée de creux et de bossesaugmentation de la durée entre deux nettoyages d'une surface.

II.5.5. Désodorisation

Par la décomposition de composés d'odeurs tels que l'ammoniac, l'acétaldéhyde et l'hydrogène sulfuré. Aussi, l'odeur de produits pétroliers (huile de paraffinage par exemple) ou la fumée de cigarette adhérant aux surfaces peut être supprimée par un traitement spécial avec TiO₂.

Tableau II.3: Polluants présents dans l'eau et traités par photocatalyse avec TiO₂

Polluant (conc init)	Décoloration (%)	Temps de traitement	Référence
Phénol (0,5 mmol/L)	100	360 min	[34]
Furfural (0,5 mmol/L)	99,6	120min	[35]
Méthyl orange (7 mg/L)	96,0	3 h	[36]
4-tert-octylphenol (10 mg/L)	91,2	45min	[37]
Rhodamine B (10 mg/L)	90,4	12 h	[38]
Phenazopyridine (10 mg/L)	89,10	150min	[39]
Amoxicillin (104 mg/L)	38,7	5h	[40]

Chapitre III: Matériels et Méthodes

III.1. Introduction

Afin d'étudier et de mettre en évidence la faisabilité d'utiliser TiO₂ supporté sur papier cellulosique dans l'épuration d'eaux contaminées par des colorants textiles, des protocoles, techniques et dispositifs expérimentaux sont mis en œuvre. Ainsi, ce chapitre a pour objectif de fournir un aperçu détaillé du travail expérimental afin de pouvoir reproduire ces essais ; il consiste en :

- Une description rigoureuse du matériel et dispositifs avec schémas explicatifs ;
- Une caractérisation des produits chimiques utilisés ;
- Un rappel des techniques analytiques utilisées ;
- Une description des méthodes et procédures d'opération.

III.2. Produits chimiques utilisés

Dans le cadre de ce travail, nous avons utilisé quelques produits chimiques nécessaires à l'élaboration des manipulations ; ils sont donnés dans le **Tableau III.1** dans lequel on précise la pureté et le fournisseur. L'eau distillée utilisée pour la préparation des solutions et pour le rinçage de la verrerie admet un pH de 6,0 et une conductivité électrique de 6,0 µS/cm.

Tableau III.1: Produits utilisés dans le présent travail.

Produit	Pureté	Fournisseur
Ecarlate Solophényl	99%	Usine de Textiles- Constantine
Dioxyde de titane	99%	Alhstrom
Eau oxygénée	50%	Merck
Hydroxyde de sodium	98%	Merck
Acide chlorhydrique	37%	Merck

III.2.1. Colorant

Le polluant organique sélectionné dans la présente étude est un colorant anionique rouge utilisé dans l'industrie textile de la ville de Constantine (Est algérien) ; il s'agit de l'Ecarlate Solophényl BNLE (ES) qui est un produit synthétique utilisé dans les opérations de teinturerie et d'ennoblissement des articles de textiles. Ce polluant a fait l'objet de plusieurs études effectuées dans notre laboratoire dans le cadre de travaux de Doctorat et de Master. Quelques caractéristiques physicochimiques et informations relatives à ce

colorant sont présentées dans le **Tableau III.2**. Sa formule développée est illustrée sur la **Figure III.1**.

Tableau III.2: Propriétés physicochimiques du colorant Ecarlate Solophényl BNLE [41].

Colorant	Ecarlate Solophényl BNLE
Formule brute	$C_{44}H_{32}N_{10}Na_4O_{16}S_4$
Poids moléculaire	1372
Aspect physique	Poudre rouge vif
Nom commercial	Direct Red 89 (Anglais)
Abréviation	ES
Classe chimique	Colorant azoïque
Classe tinctoriale	Colorant direct
λ_{max} (nm)	494

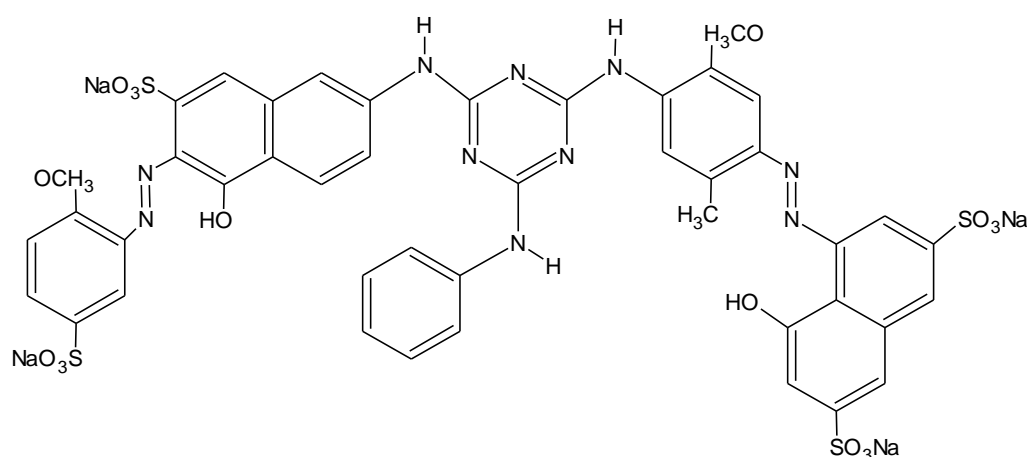


Figure III.1: Formule développée du colorant Ecarlate Solophényl BNLE

Pour manipuler ce colorant, une solution mère de 1 g/L est délicatement préparée par dissolution de la quantité adéquate dans l'eau distillée. Elle est conservée dans un bocal opaque à la lumière à une température de 4 °C. Les solutions filles, de concentrations définies préparées juste avant les essais expérimentaux, sont obtenues par dilution de la solution mère.

III.2.2. Le catalyseur : TiO_2 imprégné sur fibre cellulosique

Le milieu photocatalytique fourni par la compagnie Alhstromest composé de fibres cellulosiques couvertes d'un mélange de catalyseurs (TiO_2 PC25, zéolithe et silice). Ce support poreux non-tissé limite la perte de TiO_2 assurant ainsi une très bonne activité photocatalytique et une bonne résistance au rayonnement ultra-violet. Les feuilles de

catalyseur (**Figure III.2**) ont été préparées par des chercheurs de l'équipe CIP de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Rennes (Université de Rennes 1, France). Ses caractéristiques sont données dans le **Tableau III.3**.



Figure III.2: TiO₂ imprégné sur fibre cellulosique.

Tableau III.3: Quelques caractéristiques du catalyseur TiO₂ imprégné sur fibre cellulosique

Caractéristique	Valeur
Densité catalytique	16,5 g/m ²
Surface spécifique catalytique	317 m ² /g
Epaisseur de la couche catalytique	250 μm
Diamètre moyen des particules	1,4 μm

III.3. Dispositif et protocole expérimental

III.3.1. Description du montage expérimental

Dans le montage expérimental schématisé sur la **Figure III.3**, toutes les expériences ont été effectuées dans un photoréacteur discontinu de capacité 1 L opérant à température constante (20±1 °C). Le système est maintenu sous agitation magnétique modérée durant tout le procédé catalytique. Une feuille de catalyseur accrochée sur un support en Inox malléable est placée à l'intérieur du réacteur. L'irradiation de la solution à traiter se fait à l'aide d'une lampe UV (de marque Philips) ayant une puissance de 9 Watt. La lampe émet une lumière UV ($\lambda = 365$ nm) avec une intensité de 20 W/m² (mesurée à l'aide d'un radiomètre). Au moins la moitié de la lampe doit être immergée dans la solution. Le réacteur doit être entièrement couvert avec du papier d'aluminium afin d'éviter la pénétration de la lumière visible dans le réacteur et la sortie de la lumière ultra-violette.

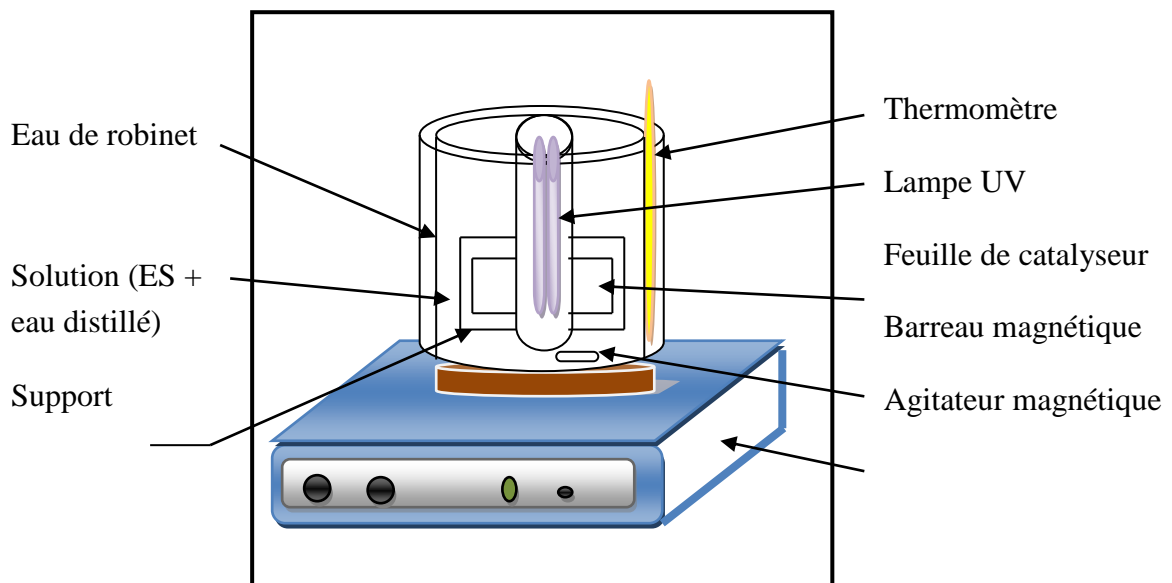


Figure III.3: Dispositif expérimental pour la dégradation du colorant Ecarlate Solophényl BNLE.

III.3.2. Protocole expérimental

Les différentes expériences relatives à la dégradation du polluant ES, se déroulent selon les étapes suivantes :

- Préparer la solution (500 ml) à traiter à partir de la solution mère ;
- Disposer la feuille de catalyseur (15cm X 5cm) dans le réacteur après l'avoir immergé dans l'eau distillée pour la débarrasser de l'excès de ligand ;
- Fixer la lampe UV à l'intérieur du réacteur ;
- Immerger le photoréacteur dans un bain en maintenant la température d'opération à la valeur de 20 ± 1 °C et la vitesse d'agitation à une valeur modérée ;
- Démarrer le traitement dans l'obscurité pendant 30 min afin d'assurer l'établissement d'un équilibre adsorption-désorption à la surface du catalyseur avant l'irradiation ;
- Prélever un échantillon de solution de 1 ml après 30 min puis allumer la lampe UV ;
- Prélever des échantillons de solution toutes les 30 min pendant un temps de traitement de 4 h ;
- Après 4 h de traitement, retirer la feuille de catalyseur du réacteur et la laver à l'eau distillée pendant 2-3 h sous agitation magnétique. Sécher la feuille pour une éventuelle utilisation ;

Les échantillons de la solution de colorant, maintenus dans l'obscurité, sont ensuite centrifugés à 3000 rpm pendant 15 min ; le surnageant est alors analysé par spectrophotométrie UV-vis à une longueur d'onde $\lambda_{\max} = 494$ nm (voir § IV.2).

III.4. Techniques et matériels d'analyse

III.4.1. Spectrophotométrie d'absorption UV-vis

a) Principe

La spectrophotométrie d'absorption UV-vis est à la fois une méthode d'analyse quantitative et qualitative. Elle est essentiellement fondée sur le phénomène d'absorption d'énergie lumineuse par une substance. Les radiations électromagnétiques peuvent être variées ; dans le présent travail nous nous intéressons à celles qui font intervenir le phénomène d'absorption. Lorsqu'une molécule absorbe une partie d'énergie de la radiation électromagnétique, cette absorption d'énergie est automatiquement accompagnée d'une transition électronique d'un niveau fondamental à un niveau d'énergie supérieur. Ces changements dans la structure électronique se produisent à l'échelle moléculaire et sont décrits par la relation suivante :

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h\nu \quad (\text{Eq. III.1})$$

Lorsqu'un rayonnement monochromatique traverse un milieu (une solution), une partie de son énergie peut être absorbée par ce milieu, l'autre partie est transmise. La loi qui permet de relier l'intensité d'absorption à la concentration est celle est la loi de Beer-Lambert exprimée par [17] :

$$\text{Log} \frac{I}{I_0} = \varepsilon LC \quad (\text{Eq. III.2})$$

I_0 : intensité du faisceau incident ;

I : intensités du faisceau émergent ;

C : concentration de la solution à analyser (mol/L);

ε : coefficient d'absorption molaire (sa valeur dépend de la longueur d'onde) ;

L : épaisseur de la cuve.

On appelle absorbance ou densité optique, l'expression $\text{Log} \frac{I}{I_0}$; ainsi l'équation précédente devient comme suit :

$$A = \varepsilon LC \quad (\text{Eq. III.3})$$

A représente l'absorbance (sans unité). Elle varie avec la longueur d'onde de la lumière ; elle passe par un maximum qui correspond à une longueur d'onde pour laquelle la sensibilité est maximale et les fluctuations minimales. L'absorbance (grandeur la plus utilisée) est proportionnelle à la concentration pour une épaisseur donnée. La linéarité de la loi de Beer-Lambert n'existe que dans un certain domaine de concentration appelé « domaine de validité de la méthode », déterminé par étalonnage de solutions de concentrations connues.

b) Domaine de l'ultraviolet et du visible

Le domaine du spectre ultraviolet utilisable en analyse s'étend environ de 200 à 380 nm. Le domaine du spectre visible s'étend environ de 380 à 780nm (**Figure III.4**). En ce qui concerne les couleurs du visible, leur domaine en longueur d'onde est comme suite [17].

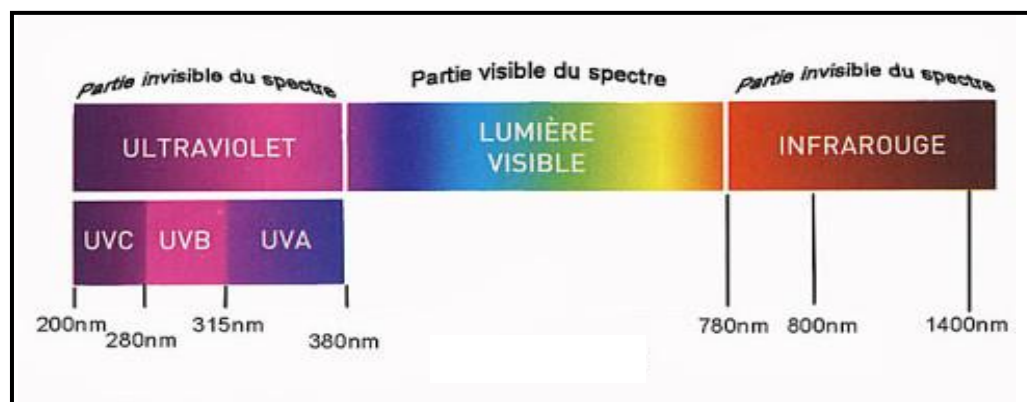


Figure III.4: Domaine de l'ultraviolet et du visible [42].

III.4.2. Utilisation de la spectrophotométrie UV-vis dans l'analyse du colorant

Le dosage du colorant ES en phase liquide est effectuée par UV-vis. Afin de pouvoir procéder à ce dosage, il faut au préalable déterminer la longueur d'onde d'absorption maximale (λ_{\max}) par un balayage spectral puis établir une courbe d'étalonnage. Ces étapes sont détaillées dans la partie « Résultats et discussions » (§ IV.2). Le spectrophotomètre utilisé à cet effet est de type Secomam Prim (voir **Annexe**).

III.4.3. Mesure de pH

Le pH est mesuré à l'aide d'un pH-mètre de type Inolab pH 7110. Ce dernier est régulièrement étalonné avec des solutions tampons de pH égal à 4,0 et 7,0.

III.4.4. Grandeurs mesurées et calculées

L'efficacité du traitement de photodégradation du polluant organique en présence de TiO_2 imprégné sur fibre cellulosique est quantifiée par la mesure de la concentration de ce polluant $C(t)$ au cours du temps. Les valeurs de $C(t)$ ou encore de $C(t)/C_0$ sont alors reportées sur les courbes. Dans certains cas, on est amenés à calculer le rendement de dégradation R (%) dans un but de comparaison ; il est défini comme :

$$R (\%) = \frac{C_0 - C(t)}{C_0} \times 100 \quad (\text{Eq. III.4})$$

Chapitre IV: Résultats et discussion

IV.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous exposons les résultats de la photodégradation du colorant Ecarlate Solophényl BNLE (ES) en présence de TiO_2 supporté sur papier cellulosique. Ces résultats sont évidemment accompagnés d'interprétations et de discussions. Les facteurs (concentration initiale du polluant, dose du catalyseur, pH du milieu, etc.) souvent responsables de la dégradation de polluants présents en phase liquide sont examinés. La connaissance de ces facteurs et leur effet sur le phénomène en question permet généralement d'expliquer et parfois de prédire les propriétés du catalyseur et de la lumière sur la dégradation du polluant. Pour avoir un maximum d'informations sur les résultats obtenus, plusieurs paramètres ont donc été testés. Ces paramètres permettent d'une part de mieux comprendre les mécanismes de l'interaction lumière-matière et d'autre part d'optimiser les conditions d'élaboration du présent procédé.

IV.2. Analyse du colorant ES

IV.2.1. Balayage spectral

Le dosage du colorant ES par spectrophotométrie UV-vis s'avère nécessaire afin de suivre sa concentration avec le temps et déterminer l'efficacité du traitement envisagé. Dans ce but, un balayage spectral est effectué en premier lieu pour des longueurs d'onde comprises entre 300 et 900 nm. La concentration du colorant choisie dans ce cas est de 50 mg/L. Les résultats donnés sur la **Figure IV.1** montrent que le spectre d'absorption de la molécule de ES présente un maximum d'absorption à $\lambda = 494$ nm. Cette valeur sera prise dans la suite de l'étude comme étant λ_{max} .

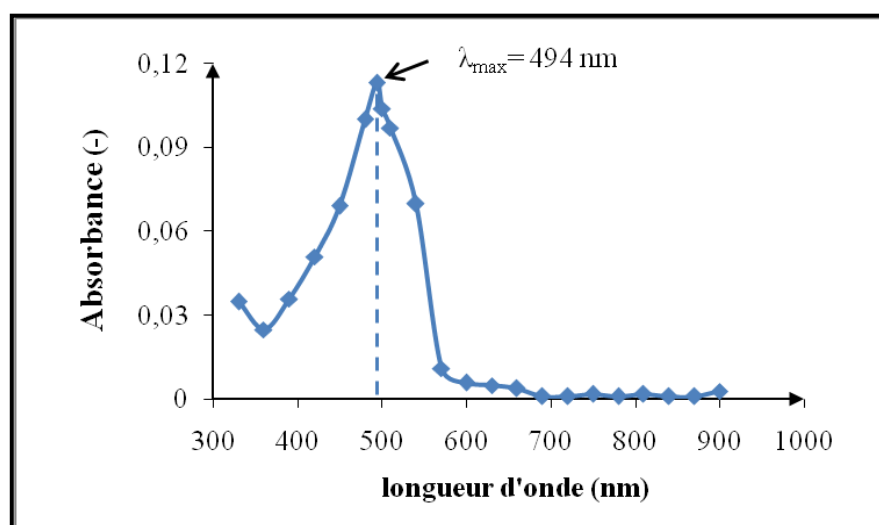


Figure IV.1: Spectre d'absorption du colorant Ecarlate Solophényl dans le domaine du visible

IV.2.2. Courbe d'étalonnage

L'étalonnage du colorant rouge estréalisé avec des concentrations en soluté variant de 0 à 20 mg/L à $\lambda_{\max} = 494$ nm. Après avoir mesuré l'absorbance de chaque étalon, on trace la courbe $Abs=f(C)$, représentée sur la **Figure IV.2**. Les données expérimentales indiquent une relation linéaire entre l'absorbance et la concentration avec un coefficient de détermination égal à 0,995. Cette droite sera un moyen pour déterminer les différentes concentrations du polluant chaque fois que ceci s'avère nécessaire.

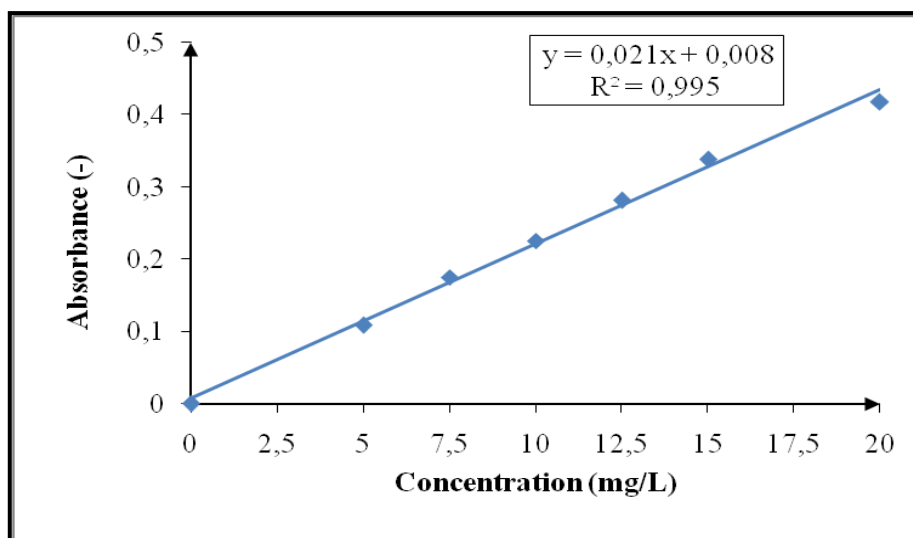


Figure IV.2: Courbe d'étalonnage pour le dosage du colorant ES par spectrophotométrie UV-vis.

IV.3. Facteurs influençant la photodégradation du polluant

En s'inspirant de diverses études sur la photodégradation de polluants organiques présents dans l'eau, nous nous sommes penchés dans ce travail expérimental à examiner l'effet de certains paramètres opératoires sur l'élimination du colorant rouge par photocatalyse. Vu le temps qui nous est imparti, nous nous sommes uniquement intéressés à certains paramètres qui, à notre avis peuvent être considérés comme suffisants à comprendre et expliquer le présent phénomène. D'autres paramètres sont en cours d'étude entrant dans le cadre d'un projet doctoral réalisé au département avec le concours de chercheurs de l'Université de Rennes 1. Ainsi, nous avons étudié l'effet de :

- La présence du catalyseur semi-conducteur (photolyse et photocatalyse) ;
- La concentration initiale du polluant ;
- Plusieurs cycles d'utilisation du catalyseur ;
- Le pH de la solution ;
- L'addition de H_2O_2 en tant qu'oxydant ;
- La nature de la lumière (UV ou visible).

IV.3.1. Effet de la présence de catalyseur sur la dégradation de ES

Les expériences en batch sont réalisées en présence de TiO_2 supporté sur papier cellulosique (photocatalyse) et en absence de catalyseur (photolyse). Dans les deux cas, la lampe UV est allumée et les conditions opératoires sont les suivantes :

- Concentration initiale de ES: 5 mg/L,
- Dose du catalyseur : 248 mg/L,
- pH de la solution : $6 \pm 0,1$,
- $T = 20 \pm 1$ °C,
- Agitation magnétique : modérée,
- Temps de traitement : 4 h.

Les résultats de ces premières expériences illustrés sur la **Figure IV.3** montrent que sous irradiation UV et en l'absence de TiO_2 , la diminution de la concentration du polluant ES dans la phase aqueuse n'est pas significative ; elle est de l'ordre de 15%. Cette disparition serait due à la photolyse directe résultant d'une faible absorption des radiations émises par la lampe. En ayant prolongé le traitement d'environ 6-7 h, la solution est devenue moins colorée que précédemment (données non reportées).

Par ailleurs, en présence de TiO_2 , on note une disparition totale de l'Ecarlate solophényl après 210 minutes d'irradiations Ultra-Violettes ; ceci permet de confirmer la nature photocatalytique de la présente réaction. Les particules de TiO_2 sont à l'origine de cette activation catalytique. Elles absorbent les radiations UV pour donner naissance à des espèces très réactives conduisant à la dégradation du colorant en solution.

L'étude menée par Boukhenoufa et al. (2011) a montré que dans la photolyse directe, il y a une certaine décoloration de la solution contenant le colorant Rouge Solophényl 3BL. L'addition de 1 g/L de TiO_2 dans le milieu irradié a nettement amélioré le taux de décoloration de la solution. Ce taux est passé de 14,7% à 32,2% après 2h de traitement photocatalytique. L'influence de l'adsorption du Rouge Solophényl 3BL sur les particules de TiO_2 est également examinée dans cette étude. Une expérience effectuée dans un réacteur de type vaisseau Pyrex, a révélé une diminution négligeable de la concentration résiduelle de colorant. Le processus photocatalytique a remarquablement amélioré le taux de décoloration du colorant azoïque. Les auteurs expliquent ce résultat par une production des radicaux $\cdot\text{OH}$ et $\text{O}_2\cdot$ dans la solution [19].

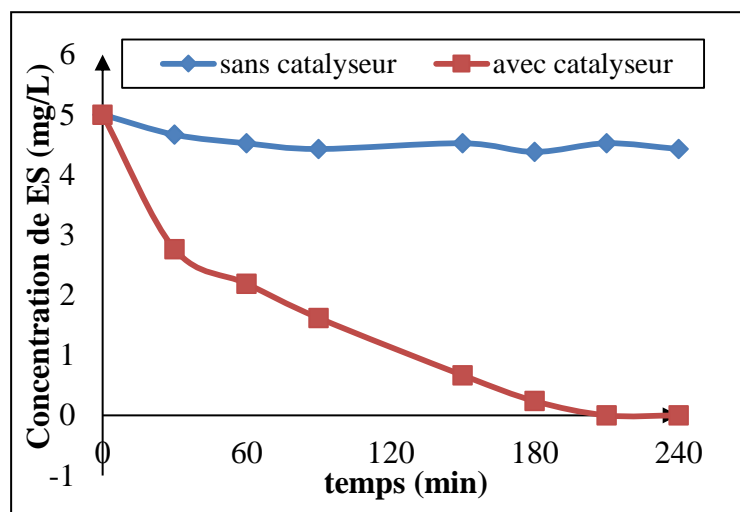


Figure IV.3: Cinétique de dégradation du colorant ES en présence et en absence de TiO₂ supporté sur papier cellulosique.

IV.3.2. Effet de la concentration initiale de ES

Le but de cet essai est d'analyser l'influence de la concentration initiale en colorant sur l'efficacité du procédé photocatalytique. En effet, comme une certaine quantité d'UV peut être absorbée par les molécules de colorant plutôt que par la surface du TiO₂, il est clair que l'efficacité de la photocatalyse dépend de la concentration en colorant. L'étude cinétique de la réaction photocatalytique du colorant en fonction de la concentration initiale est réalisée en faisant varier la concentration initiale en écarlate solophényl de 2 à 15 mg/L. La **Figure IV.4** rapporte la cinétique de dégradation photocatalytique de ES en fonction du temps d'irradiation en présence de TiO₂ supporté. Les mêmes essais sont élaborés en absence du catalyseur afin de confirmer les résultats déjà démontrés précédemment. Les différentes courbes relatives à UV/TiO₂ montrent que plus la concentration initiale du colorant est importante, plus le temps nécessaire à sa disparition est long. En effet, pour une concentration en colorant de 2 mg/L, la disparition photocatalytique totale est observée à 120 minutes, alors qu'avec une concentration de 5 mg/L l'élimination totale est observée au bout de 210 minutes d'irradiation. Toutefois, pour des concentrations initiales de ES égales à 8, 10 et 15 mg/L, n'y a pas une élimination totale de polluant pour le temps de traitement fixé. Dans ces trois cas, la dégradation photocatalytique est environ de 90%.

Aussi, les courbes relatives à la photolyse (UV sans catalyseur) montrent que celle-ci ne contribue que faiblement à l'élimination du composé organique de l'eau. Ceci confirme bien les résultats rapportés dans § IV.3.1. Selon plusieurs études effectuées, des interprétations et explications de ce comportement peuvent être envisagées. Premièrement, il est possible que la photogénération de trous h⁺ et de radicaux [•]OH à la surface du catalyseur soit réduite à cause du recouvrement des sites actifs par le colorant.

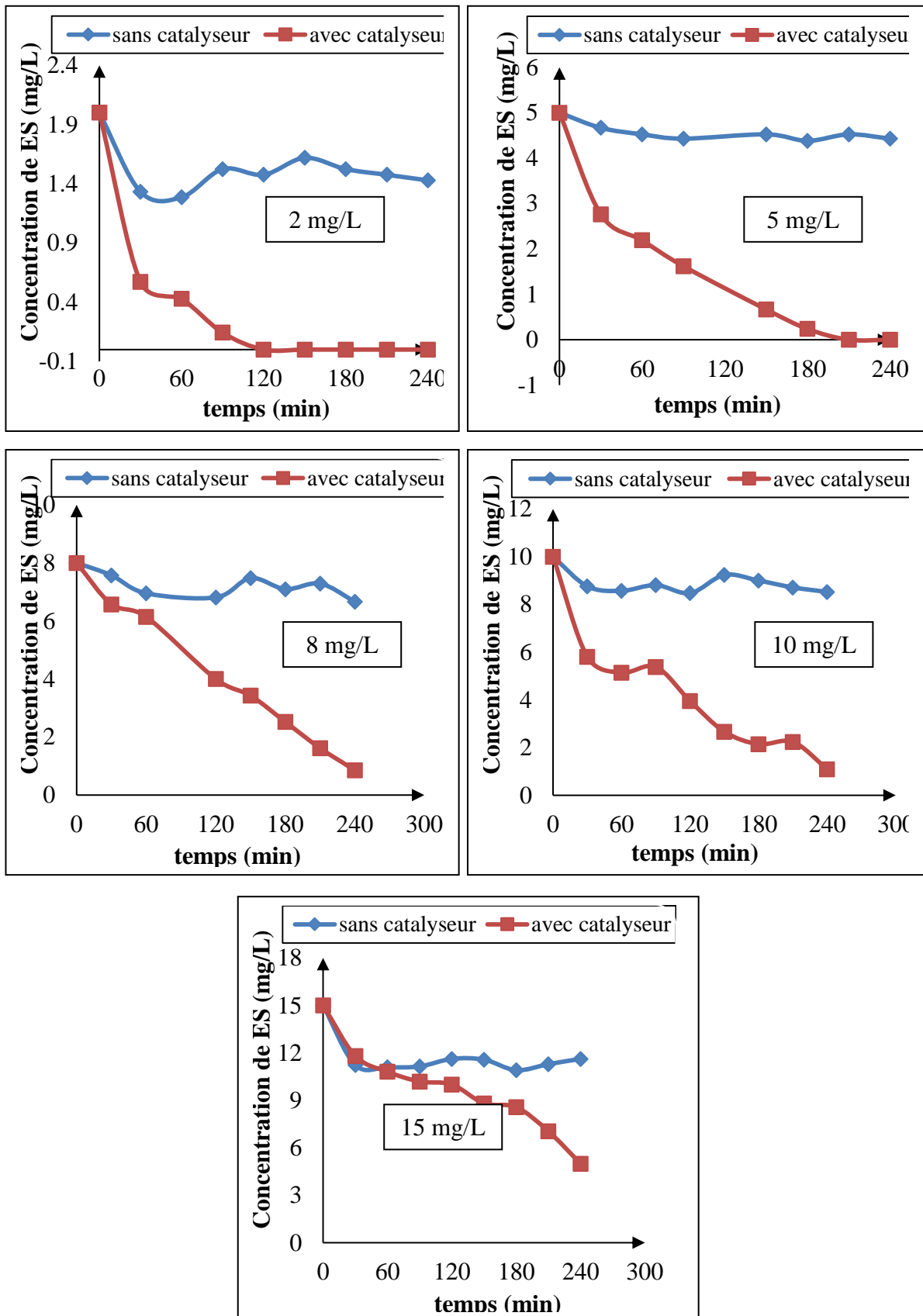


Figure IV.4: Cinétiques de dégradation de l'Ecarlate solophényl en absence et en présence de TiO_2 à différentes concentrations.

Une autre explication serait que l'absorption d'une quantité significative de radiations UV par les molécules de colorant plutôt que par la surface du TiO₂, diminue l'intensité du rayonnement absorbé au niveau du catalyseur, réduisant de ce fait l'efficacité de la réaction photocatalytique. Il est donc évident de conclure que lorsque la concentration initiale en colorant augmente, la surface du catalyseur requise pour la décoloration augmente également [22]. D'après l'étude de Alahiane et al. (2012) sur la photodégradation du colorant indigo carmine, leurs recherches ont montré que pour une concentration en colorant de 5 mg/L, la photodisparition totale est observée à 15 minutes, alors qu'avec une concentration de 40 mg/L l'élimination totale a lieu au bout de 300 minutes d'irradiation [23].

IV.3.3. Effet de plusieurs cycles- Réutilisation du catalyseur

Afin d'examiner la stabilité de TiO₂ supporté de point de vue pratique et son éventuelle réutilisation à l'échelle industrielle, nous avons élaboré des expériences successives pendant lesquelles la même feuille de catalyseur est utilisée. Les mêmes conditions opératoires sont maintenues tout au long de ces expériences. La concentration initiale de polluant est fixée à 5 mg/L alors que le temps de traitement choisi est de 3 h. La stabilité du catalyseur est donc étudiée par son utilisation répétée pour quatre essais dans les mêmes conditions. Après chaque utilisation, un lavage pendant 2-3 h sous agitation magnétique est effectué ; ce lavage se fait à l'ombre et le catalyseur est alors séché à 60 °C pendant 2 heures. Les résultats représentés sur la **Figure IV.5** montrent que le semi-conducteur garde son efficacité photocatalytique après les trois premiers cycles d'utilisation successifs sous irradiation artificielle Ultra-Violette. En effet, la concentration du polluant est passée de 5 mg/L à environ 0,5 mg/L réalisant un taux de dégradation de 90%. Un effet similaire a été observé dans le cas d'un autre colorant textile (Vert Cibacron) traité avec le même catalyseur ; l'étude (soumise pour publication) a révélé que le TiO₂ supporté sur polyester pouvait être réutilisé cinq fois sans aucune perte d'activité photocatalytique.

La même courbe montra cependant un effet non attendu. L'efficacité de dégradation du colorant ES a augmenté au 4^{ème} cycle ; on remarque en effet une décoloration complète de ES. Ce dernier résultat doit être confirmé par d'autres analyses (HPLC par exemple) afin de tenter une interprétation et une explication du phénomène.

En conclusion, on peut dire que le catalyseur à base de TiO₂ supporté sur papier cellulosique reste stable et est susceptible de garder son activité catalytique sous éclairage avec de la lumière Ultra-Violette.

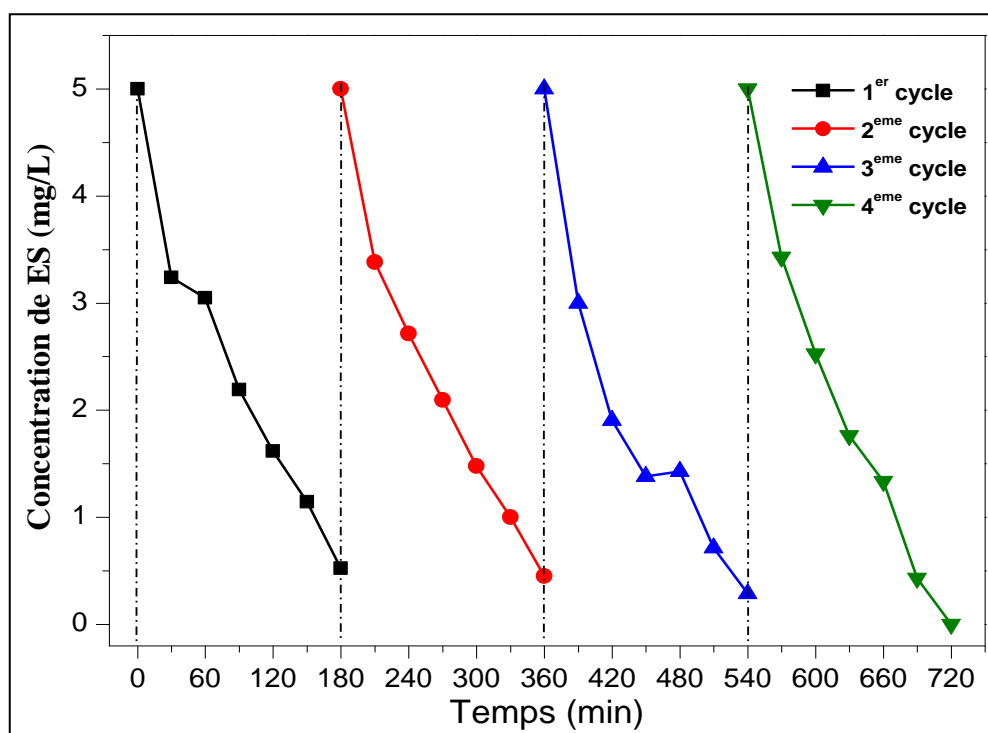


Figure IV.5: Effet de plusieurs cycles de réutilisation de TiO_2 supporté dans la dégradation du colorant ES

IV.3.4. Effet du pH sur la photodisparition de ES

Le pH est un facteur chimique qui influe de façon générale divers procédés d'épuration. Dans le cas de l'activité photocatalytique, l'analyse de son effet est importante afin d'évaluer l'efficacité du traitement dans le cas d'une eau chargée en polluant organique. Pour ce faire, dans les mêmes conditions opératoires définies précédemment et pour une concentration initiale du colorant ES égale à 15 mg/L, une série d'expériences est menée dans laquelle le pH du milieu a été réglé à 6 (naturel), 7, 8 et 9. Le réglage du pH a été effectué par ajout de NaOH 1M. Le procédé photocatalytique du polluant est étudié sous irradiation UV et agitation magnétique pendant 240 minutes avec la même dose de catalyseur (0,248 g/L). La température est maintenue constante à 20 ± 1 °C. Les résultats illustrés sur la **Figure IV.6** montrent, à première vue, que la cinétique de dégradation du colorant est pratiquement identique pour les quatre valeurs de pH choisies (une modélisation cinétique précise mettrait en évidence la petite différence entre les constantes de vitesse de la réaction). Cependant, la même figure montre clairement que la photodécoloration de ES est plus importante aux pH de 6 et 7 puisque l'abattement à pH 8 et 9 (plus faible) ne mène qu'à une concentration résiduelle en phase liquide d'environ 8 mg/L. Ces observations sont mieux mises en évidence sur la **Figure IV.7** qui rapporte le Rendement de photodégradation de ES en fonction du temps d'irradiation. D'après cette courbe, on voit bien que les rendements d'élimination du colorant à pH 6, 7, 8 et 9 sont respectivement de 66,7, 68,5 ; 47,6 et 45,1%. Ceci révèle que, dans les conditions opératoires choisies dans la présente étude, le procédé de photodisparition du colorant

textile est plus efficace à pH neutre qu'à pH légèrement basique. Ce résultat revêt un intérêt fondamental pour les procédés d'épuration des effluents industriels chargés de polluants organiques.

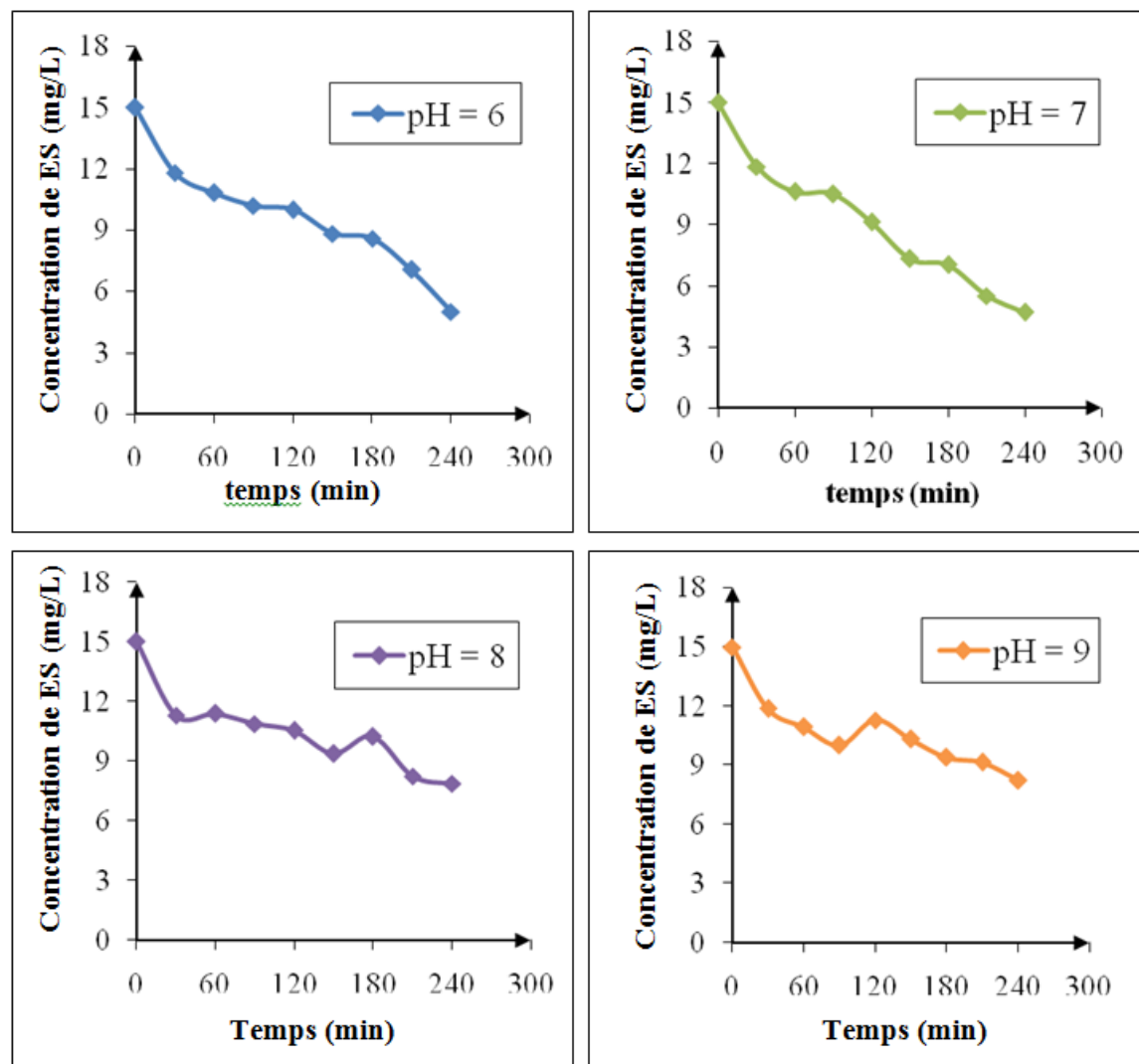


Figure IV.6: Cinétique de photodégradation du colorant ES à différents Ph.

Dans les différentes études qu'on a pu passer en revue, les auteurs indiquent qu'il y a une forte dépendance entre le pH de la solution et le procédé de photocatalyse hétérogène. On rapporte qu'à des valeurs de pH acides, la surface des particules de catalyseur est chargée positivement alors qu'à des valeurs de pH basiques, elle est plutôt chargée négativement [19]. Simon et al. (2008) teste dans son travail expérimental deux niveaux de pH : 3,3 et 5,0 afin d'évaluer un éventuel effet de l'acidité sur les performances de la photocatalyse. Les meilleurs résultats sont obtenus avec une solution acidifiée à pH = 3,3. Les essais menés par ces auteurs indiquent que la différence entre la décoloration de la solution à pH = 3,3 et celle de la solution à pH normal (naturel) est très importante. Il n'est toutefois pas possible d'établir une corrélation entre le pH et l'intensité de décoloration puisqu'à pH = 5, celle-ci est équivalente à celle de la solution à pH normal [22].

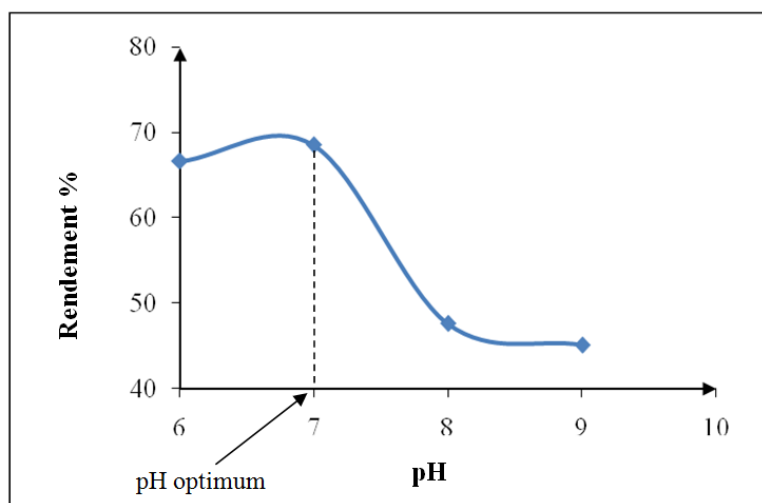


Figure IV.7: Effet du pH sur la dégradation photocatalytique de ES.

IV.3.5. Effet de H₂O₂ sur la photodégradation de ES

Le H₂O₂ est considéré comme une source génératrice importante de radicaux hydroxyles $\cdot\text{OH}$ [23]. L'influence de la concentration de H₂O₂ sur l'activité photocatalytique du TiO₂ pour la photodégradation de l'écarlate solophényl est étudiée en faisant varier le rapport molaire $[\text{H}_2\text{O}_2]_0/[\text{ES}]_0$. Les différentes manipulations sont élaborées dans les mêmes conditions opératoires suivantes : Concentration initiale de ES : 15 mg/L, Dose du catalyseur : 248 mg/L, pH de la solution : $6 \pm 0,1$, $T = 20 \pm 1$ °C, Agitation magnétique : modérée et Temps de traitement : 4 h. Les différents rapports molaires $[\text{H}_2\text{O}_2]_0/[\text{ES}]_0$ sélectionnés sont : 5, 10, 20, 30 et 40. Des tests photocatalytiques en absence de H₂O₂ sont menés en parallèle. La **Figure IV.8** illustre l'évolution de la cinétique de dégradation du colorant en présence de TiO₂ et de H₂O₂. A première vue, la cinétique de dégradation du polluant est similaire dans les manipulations. De plus, l'ajout de H₂O₂ n'améliore pas la réaction en question ce qui est bien clair sur la **Figure IV.9**. En effet, dans l'intervalle des rapports molaires allant de 5 à 30, le rendement de décoloration diminue chaque que la teneur en eau oxygénée augmente dans le milieu. Par ailleurs, pour la plus grande valeur du rapport molaire, on observe une nette amélioration du rendement ce qui démontre une importante photodécoloration du polluant. Ce que l'on peut conclure à l'issue de ces expériences (qui méritent d'être dupliquées et confirmées) c'est que l'addition de H₂O₂ inhibe l'activité catalytique du photocatalyseur TiO₂.

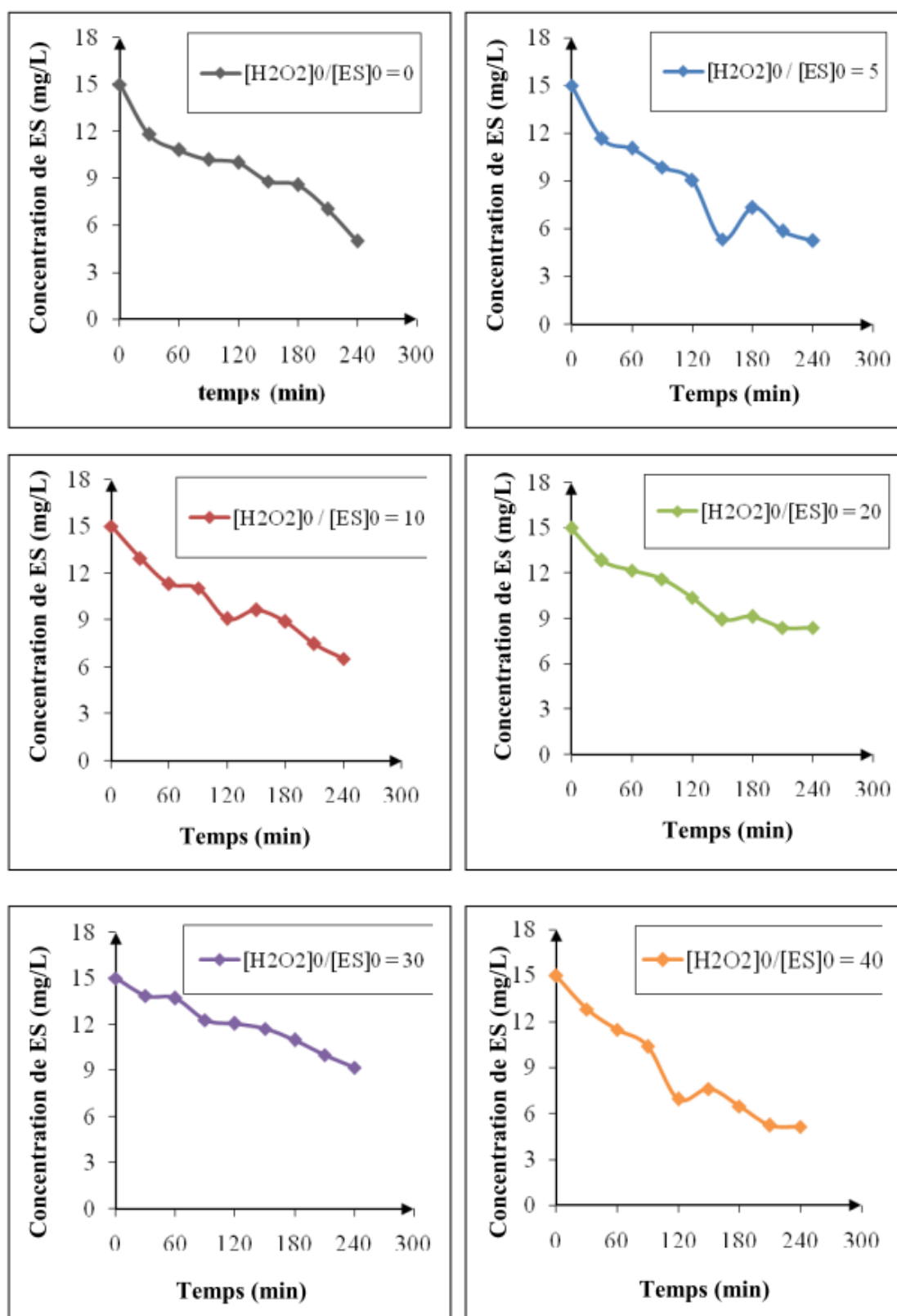
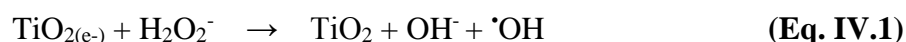


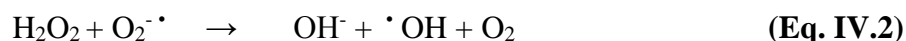
Figure IV.8: Cinétiques de photodégradation de ES à différents rapports $[H_2O_2]_0/[ES]_0$

Nos résultats sont légèrement différents de ceux évoqués dans d'autres études. On montre un effet d'amélioration de la décoloration d'une eau chargée en polluant organique en additionnant du H_2O_2 à la solution contaminée. Les auteurs interprètent ce

phénomène par une augmentation de la concentration des radicaux hydroxyles qui inhibent la recombinaison e^-_{CB} et h^+_{BV} . L'oxydant H_2O_2 est considéré comme ayant deux fonctions dans la dégradation photocatalytique: il accepte un électron à la bande de conduction photogénérée qui favorise la séparation des charges et forme également $\cdot OH$ [19]:



H_2O_2 réagit également avec un anion superoxyde pour former un radical $\cdot OH$:



À la concentration $2 \cdot 10^{-2}$ mol/L de H_2O_2 (l'addition de H_2O_2 : $0,5 \cdot 10^{-2}$, $5 \cdot 10^{-2}$ mol / L), la vitesse de décoloration diminue en raison de son radical hydroxyle (effet de balayage). Lorsque la concentration de H_2O_2 est plus élevée, la forme HO_2^{\cdot} ne peut être activée que par $\cdot OH$:



En fin de compte, l'addition du peroxyde d'hydrogène peut être très favorable pour ajuster sa concentration dans la production de radicaux hydroxyles par rapport aux radicaux HO_2^{\cdot} .

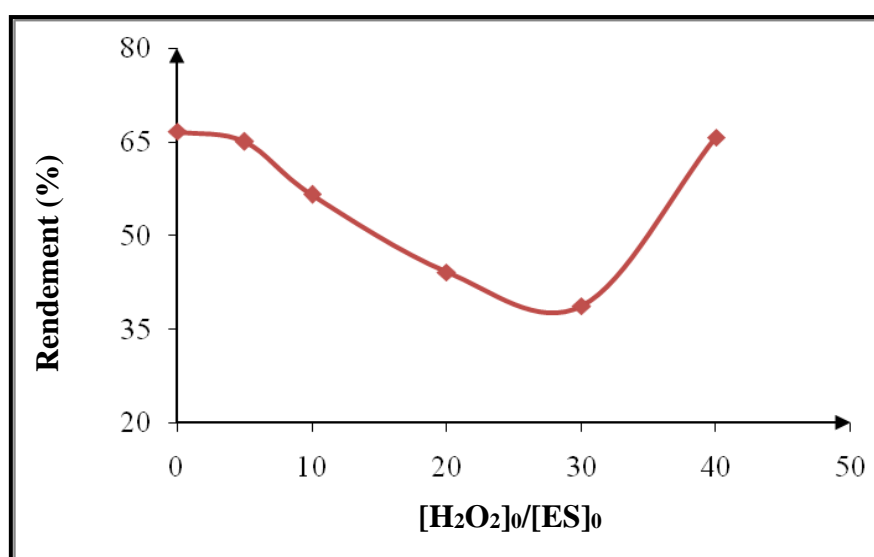


Figure IV.9: Variation du rendement de décoloration photocatalytique de ES avec le rapport $[H_2O_2]_0/[ES]_0$

Enfin, sur la **Figure IV.8** on voit que le plus grand rendement (66%) est atteint dans le cas des rapports molaires $[H_2O_2]_0/[ES]_0$ égaux à 5 et 40 et donc pour une éventuelle application industrielle l'utilisation de peroxyde dans la photocatalyse reste question d'optimisation Cout-Rendement. En fin, ces résultats méritent donc une autre étude plus approfondie.

IV.3.6. Effet de la nature de la lumière (UV ou Visible)

Pour une même efficacité de dégradation d'un polluant organique, un catalyseur actif dans le visible est considéré comme étant meilleur qu'un autre qui est actif dans l'UV. Nous avons donc été tentés de mener des essais en vue de tester la photoactivité de TiO_2 supporté sur papier cellulosique en présence de la lumière visible. Deux expériences ont été alors réalisées en parallèle présence de la lampe UV et d'une lampe visible dans les mêmes conditions opératoires. La concentration initiale du colorant ES est prise à une valeur de 15 mg/L. La cinétique de photodégradation du polluant donnée sur la **Figure IV.10** montre que, la réaction sous irradiation UV est beaucoup plus rapide que celle avec l'irradiation visible. En effet, un taux de d'élimination de 66,7% est obtenu après 240 min sous l'irradiation UV alors que sous la lampe visible ce taux n'est que de 7,6 % ; ceci est probablement dû à la photoactivité de TiO_2 qui est plus intense dans l'UV que dans le visible. Il existe plusieurs catalyseurs actifs dans le visible, parmi lesquels on cite ; le TiO_2 dopé avec le bore (B- TiO_2) pour la dégradation de quelques produit pharmaceutique[43], les Nano-feuillet de ZnO pour la dégradation de Rhodamine B [44], TiO_2 imprégné sur polyester activé avec les rayons UVC pour la dégradation de ES et le VC (Travail soumis pour publication)

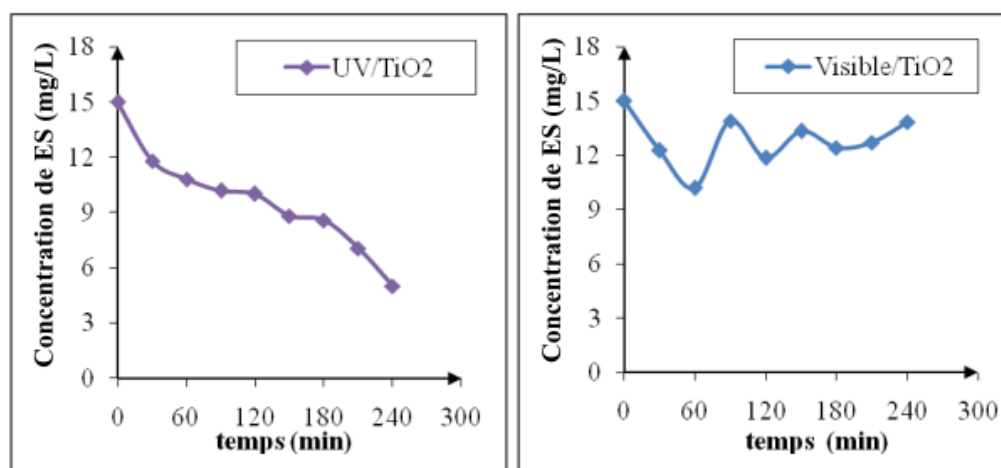


Figure IV.10: Cinétique de dégradation de ES sous irradiation UV et visible

IV.4. Modélisation cinétique de la photodégradation du colorant ES

La cinétique de dégradation du colorant ES en présence de TiO_2 supporté sur papier cellulosique peut être analysée avec les modèles de pseudo-premier-ordre (modèle de Lagergren) et pseudo-second ordre. La conformité entre les données expérimentales et le modèle prédit se traduit par les valeurs des coefficients de détermination (R^2) ; ainsi, la valeur de R^2 la plus proche de l'unité indiquera le modèle adéquat pour décrire correctement le modèle cinétique. Cette conformité peut également se traduire par la comparaison des valeurs expérimentales et des valeurs théoriques déduites des équations. Pour des concentrations initiales en colorant variant entre 2 et 15 mg/L, les résultats expérimentaux donnés sur la **Figure IV.4** sont utilisés pour simuler la cinétique d'élimination de ES par photocatalyse.

IV.4.1. Modèle cinétique de pseudo-premier ordre

Ce modèle assume que la vitesse cinétique est proportionnelle à la concentration résiduelle du polluant dans la solution. Ce modèle est donné par l'équation **IV.5** :

$$\frac{dc}{dt} = -kc \text{ d'où : } \ln c = -kt + \ln c_0 \text{ (IV.5)}$$

La représentation graphique de la fonction linéarisée $\ln c = f(t)$ est donnée sur la **Figure IV.11**

IV.4.2. Modèle cinétique de pseudo-second ordre

Le modèle cinétique de pseudo-second-ordre suppose que la vitesse de disparition d'un soluté présent dans une phase liquide est proportionnelle au carré de sa concentration dans cette même phase. Il est représenté par l'équation **IV.6**.

$$\frac{dc}{dt} = -kc^2 \text{ d'où : } \frac{1}{c} = kt + \frac{1}{c_0} \text{ (IV.6)}$$

La représentation graphique de la fonction linéarisée $\frac{1}{c} = f(t)$ est donnée sur la

Figure IV.12

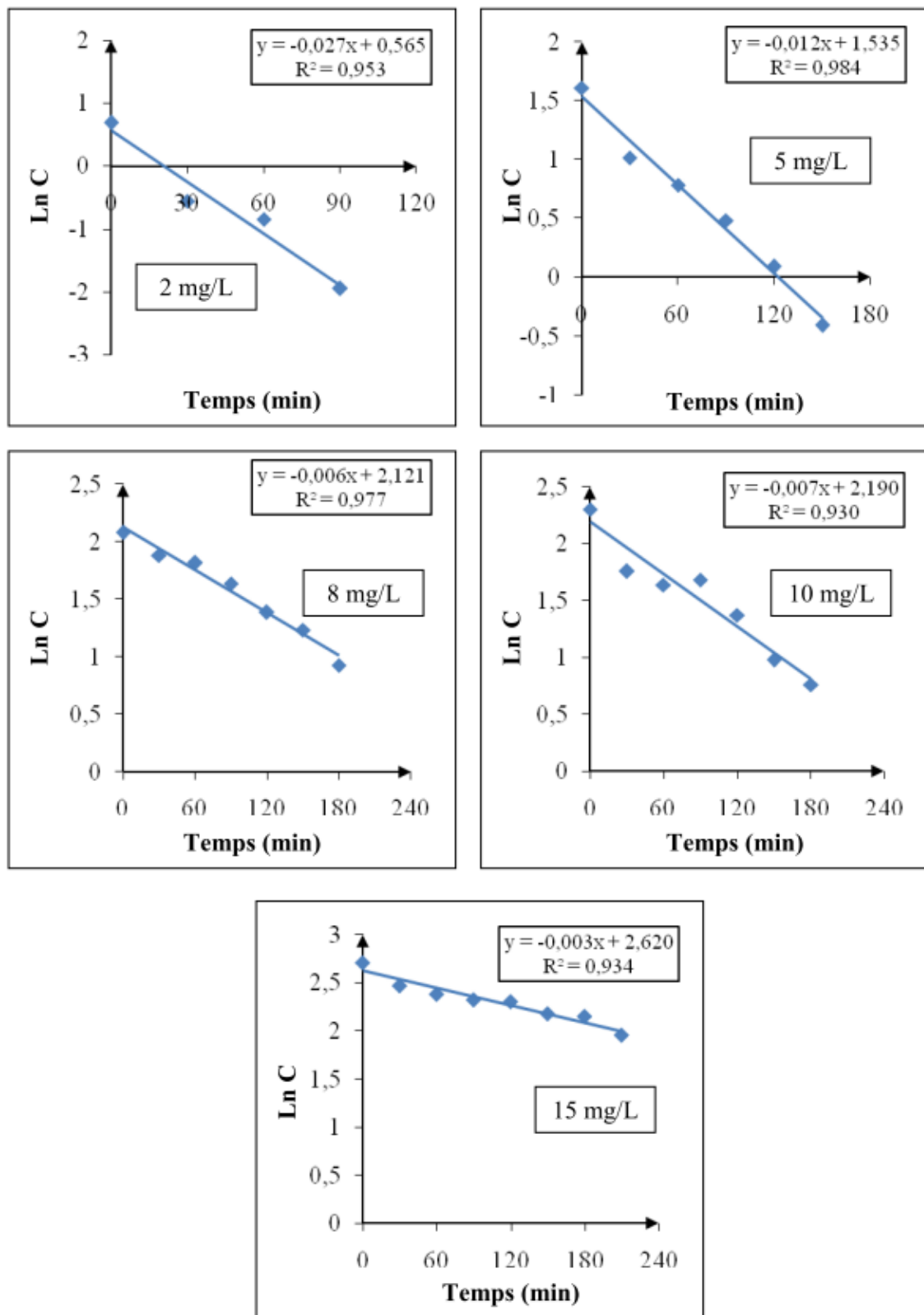


Figure IV.11:Tracé de la forme linéaire du modèle cinétique de pseudo- premier ordre.

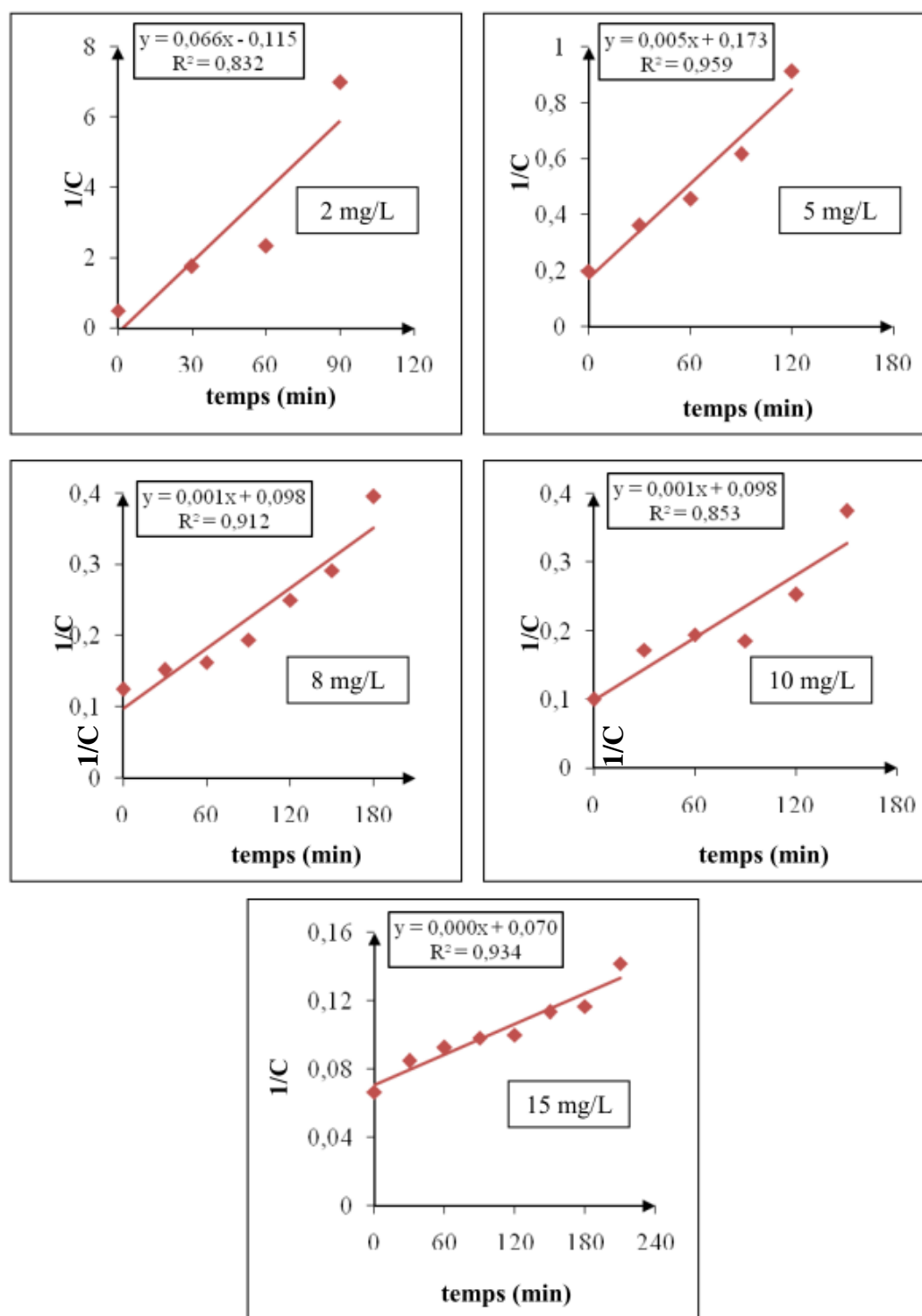


Figure IV.12:Tracé de la forme linéaire du modèle cinétique de pseudo-second ordre.

IV.4.3. Résultats de la modélisation cinétique

L'ensemble des paramètres cinétiques déterminés à partir de ces modèles est rassemblé dans le **Tableau IV.1**. A première vue, les valeurs du coefficient de corrélation (R^2) pour le modèle de pseudo-second ordre fluctuent entre 0,83 et 0,95 pour les concentrations initiales de ES testées dans le présent travail. D'autre part, pour le modèle de pseudo-

premier ordre, les valeurs de R^2 sont plus intéressantes puisqu'elles sont comprises entre 0,93 et 0,98 et s'approchent de l'unité. On peut déjà conclure que le modèle de pseudo-premier ordre donne une meilleure description de la cinétique de photodégradation de ES par rapport au deuxième modèle.

Tableau IV.1: Constantes cinétiques de l'élimination du colorant ES par dégradation photocatalytique.

Concentration (mg/L)	Modèle du premier ordre			Modèle du deuxième ordre		
	k (min ⁻¹)	Ln C ₀	R ²	k (L mg ⁻¹ min ⁻¹)	1/C ₀ (L/mg)	R ²
2	0,027	0,565	0,953	0,066	0,115	0,832
5	0,012	1,535	0,984	0,005	0,173	0,956
8	0,006	2,121	0,977	0,001	0,098	0,912
10	0,007	2,190	0,930	0,001	0,098	0,853
15	0,003	2,620	0,934	00,00	0,070	0,934

Pour appuyer ceci, on compare les concentrations initiales expérimentales et calculées à partir de ce modèle. Ainsi, on voit sur le **Tableau IV.2**, que les quantités expérimentales et théoriques sont très proches les unes des autres. Ainsi, on peut conclure que les données expérimentales de d'élimination de ES par photocatalyse dans les conditions de la présente étude sont bien décrites par le modèle cinétique de pseudo-premier ordre. Ces résultats concordent bien avec ceux rapportés dans diverses études, la recherche montre que le modèle de premier ordre donne une meilleure description de la cinétique de la réaction par rapport au modèle du deuxième ordre[45].

Tableau IV.2: Comparaison entre les grandeurs expérimentales et calculées.

Concentration (mg/L)	Modèle de pseudo-premier ordre		Modèle de pseudo-secondordre	
	C _{0exp} (mg/L)	C _{0cal} (mg/L)	C _{0exp} (mg/L)	C _{0cal} (mg/L)
2	1,236	1,759	1,236	8,696
5	3,524	4,641	3,524	5,780
8	7,00	8,339	7,00	10,20
10	8,81	8,935	8,81	10,20
15	12,905	13,74	12,905	14,29

Conclusions et perspectives

La dégradation par photocatalyse est dépendante de plusieurs paramètres opératoires. Il peut être utile de connaître leurs effets et de pouvoir modéliser le phénomène. Au cours de ce projet traitant de l'étude de la dégradation photocatalytique du colorant textile Ecarlate Solophényl (ES) sélectionné comme polluant et en présence de TiO_2 supporté sur papier cellulosique, plusieurs résultats intéressants ont pu être mis en évidence :

- Le balayage spectral pour le colorant effectué entre 300 et 900 nm a permis de confirmer que la longueur d'onde d'absorption maximale est égale à 494 nm ;
- La courbe d'étalonnage pour le colorant ES a été établie pour un intervalle de concentrations de [2-15 mg/L] ; le coefficient de détermination est égal à 0,995;
- La photolyse directe du polluant s'est révélée négative. L'association du TiO_2 au rayonnement UV a donné une dégradation de ES plus importante ;
- Lorsque la concentration initiale en colorant augmentait, la surface du catalyseur requise pour la décoloration diminuait ;
- Après quatre cycles d'utilisation, le catalyseur à base de TiO_2 supporté sur papier cellulosique restait stable en gardant son activité catalytique sous éclairage avec de la lumière Ultra-violette ;
- Le pH joue un rôle important sur la cinétique de dégradation photocatalytique de l'Ecarlate solophényl. Plus le pH augmentait, moins rapide était la cinétique de dégradation ;
- Le rôle important joué par les groupements $\cdot\text{OH}$ est confirmé par les résultats obtenus lorsque la réaction a été réalisée en absence de l'eau oxygénée (source de $\cdot\text{OH}$) ;
- L'étude de dégradation de ES en utilisant le rayonnement UV a montré que l'efficacité photocatalytique est plus importante que celle utilisée avec le rayonnement visible ;
- L'étude cinétique a permis de déterminer la durée de contact nécessaire à une fixation maximale de soluté sur le matériau utilisé. La modélisation de cette cinétique est bien décrite avec le modèle de pseudo-premier ordre.

L'ensemble de ces résultats a montré que la photocatalyse hétérogène était une technique efficace pour la dégradation de polluants organiques présents dans les eaux de rejets de l'industrie textile, en particulier l'Ecarlate Solophényl. D'autre part, l'étude a pu ressortir l'intérêt de l'activité de TiO_2 supporté sur papier cellulosique qui est suffisante pour dégrader des polluants organiques présents en solution. On rappelle que pour une activité photocatalytique la plus efficace possible, nous devons travailler dans les conditions suivantes :

- être en milieu neutre pour que le TiO_2 ait une charge de surface qui augmente l'adsorption des polluants sur le catalyseur ;
- la concentration initiale en colorant doit être suffisante pour qu'un maximum de polluant s'adsorbe à la surface du catalyseur mais ne doit pas être en excès pour limiter

l'opacité de la solution au rayonnement. Il est vivement conseillé de procéder à des essais à différentes concentrations afin de connaître celle pour laquelle il existe le meilleur compromis entre vitesse de décoloration et capacité du réacteur ;

- il est possible de travailler à une température de 20 ± 1 °C puisque la température n'affecte que très peu la cinétique de décoloration ;
- enfin, il est préférable d'utiliser un catalyseur fixé sur un support pour éviter l'étape de filtration à la fin du traitement photocatalytique.

La suite à cette étude envisagée en perspectives, sera axée essentiellement sur:

- L'utilisation d'autres matériaux comme supports de dioxyde de titane ;
- L'orientation vers une utilisation répétée du catalyseur afin d'assurer un rendement économique optimale du procédé en question ;
- L'utilisation d'autres lampes et configurations de source lumineuse qui pourrait conduire à l'augmentation du rendement de dégradation ;
- Enfin, l'association d'autres techniques analytiques (HPLC par exemple) à l'analyse UV-vis qui est nécessaire à expliquer la dégradation photocatalytique et qui est en même temps capable de proposer des mécanismes réactionnels. Cette même technique (HPLC) pourrait confirmer si la minéralisation du polluant est totale ou partielle.

Références Bibliographiques

- [1] Zeghioud H., Khellaf N., Djelal H., Amrane A., Bouhelassa M., 2016. Photocatalytic Reactors Dedicated to the Degradation of Hazardous Organic Pollutants: Kinetics , Mechanistic Aspects , and Design- A Review. *Chemical Engineering Communications*, 203, 1415–1431.
- [2] Moulin S., Rozen-Rechels D., Stankovic M., 2013. *Traitement des eaux usées*, Centre d'Enseignement et de Recherches sur l'Environnement et la Société, 12.
- [3] W.Fresenius et I.Fresenius., 1990. *Technologie des eaux résiduaires (production, collecte, traitement et analyse des eaux résiduaires)*, 1160.
- [4] Aussel H., Dornier G., 2004. *le traitement des eaux usées*. Institut National De Recherche Et De Sécurité, Paris, 148.
- [5] BENGOUGA K., 2010. *Traitement des eaux usées*. Thèse de Masters, Université Mohamed Khider Biskra, 150.
- [6] Lefevre F., 1988. *Epuration des eaux usées urbaines par infiltration percolation Etude expérimentale et définition de procédés*. Thèse de Doctorat, Université de Montpellier, France, 257.
- [7] Chaisemartin D., 2005. *La dénitrification*, Ingénieur d'Etudes de La Spécialités Eau et Environnement De l'ENSIL, 149.
- [8] Arodi B-M., 2005. *Elimination des Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques Présents Dans les Boues d'épuration par Couplage Ozonation-Digestion Anaérobie*. Thèse de Doctorat, Université des Sciences et Techniques de Montpellier 2. France, 222.
- [9] Communauté de communes de la Vallée d'Abondance. Disponible sur : <http://www.valleedabondance.fr/principe-de-fonctionnement.html>. Consulté le 28 Mars 2017.
- [10] Atef A., 2013. *Elaboration De TiO₂ Sous Forme De Couche Mince Dopée Et Nanotubulaire : Caractérisation Electrochimique Et Performance Photocatalytique*. Thèse de Doctorat, Université El Manar, Tunisie, 132.
- [11] Ahmed S., Rasul M., Martens W.N., Richard B., Hashib M. A., 2010. *Advances in Heterogeneous Photocatalytic Degradation of Phenols and Dyes in Wastewater: A Review*, 27.
- [12] <http://www.Slideplayer.fr/slide/1628557/>. Consulté le 23 Mars 2017.
- [13] Shah M., 2014. *Effective Treatment Systems for Azo Dye Degradation: A Joint Venture between Physico-Chemical & Microbiological Process*. *International Journal of Environmental Bioremediation & Biodegradation*, 2, 231-242.
- [14] CHEBLI D., 2012. *Traitement des eaux usées industrielles: Dégradation des colorants azoïques par un procédé intégré couplant un procédé d'oxydation avancée et un traitement biologique*. Thèse de Doctorat, Université Ferhat Abbas, 188.

- [15] Alaton A., 2003. A review of the effects of dye-assisting chemicals on advanced oxidation of reactive dyes in wastewater. *Coloration Technology*, 119, 345–353
- [16] Sarria M.V.M., 2003. Coupled Advanced Oxidation and Biological Processes for wastewater treatment, These de doctorat, École Polytechnique Fédérale de Lausannen,
- [17] Guergour S., 2014. Elimination des polluants organiques contenus dans les eaux usées par Electro-Fenton. Thèse de Doctorat, Université Ferhat Abbas, Setif-1, 79.
- [18] Oppenlander., 2003. Photochemical Purification of Water and Air. Advanced Oxidation Processes (AOPs): Principles, Reaction Mechanisms, Reactor Concepts. Wiley-VCH, 353–368)
- [19] Boukhenoufa A., Bouhelassa M., Zoulalian A., 2011. Photocatalytic Degradation of Solophenyl Red 3 BL in an Aqueous Suspension of Titanium Dioxide. *Journal of Advanced Chemical Engineering*, 1, 8.
- [20] Nam S., Renganathan V., Tratnyek P.G., 2001. Substituents effects on azo dye oxidation by the Fe^{3+} -EDTA- H_2O_2 system. *Chemosphere*, 59-65.
- [21] Herrmann J. M., 2010. Environmental photocatalysis: Perspectives for China, Institut de Recherches sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon, Université Lyon1. France. 53, 1831-1843.
- [22] Simon Ing. J. C., Dauby Ir B., Nonet Ir S., Gramme., Cebedeau., 2008. Evaluation de l'efficacité de l'oxydation avancée par photocatalyse hétérogène UV/ TiO_2 sur un effluent industriel contaminé par des composés organiques non biodégradables (colorants), 22.
- [23] Alahiane S., Qourzal S., El Ouardi M., Belmouden M., Assabbane A., Ait-Ichou Y., 2013. Adsorption et photodégradation du colorant indigo carmine en milieu aqueux en présence de $\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{O}_2$ (Adsorption and photocatalytic degradation of indigo carmine dye in aqueous solutions using $\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{O}_2$), 239-250.
- [24] <http://www.ouziouinim.e-monsite.com/pages/memoire-de-fin-d-etude-1.html>. Consulté le 11 Mars 2017.
- [25] HELALI S., 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), Thèse de Doctorat, Université Claude Bernard Lyon1. France, 196.
- [26] Konstantino., 2004. Chapitre I Synthèse bibliographique, 37
- [27] Herrmann J. M., 1999. Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants, *Catalysis today*. 53, 115-129.
- [28] Robinson et al., 2001. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresour Technol* 77, 247-55.
- [29] Sarantopoulos C., 2007. PHOTOCATALYSEURS A BASE DE TiO_2 PREPARES PAR INFILTRATION CHIMIQUE EN PHASE VAPEUR (CVI) SUR SUPPORTS MICROFIBREUX, Thèse de Doctorat, Toulouse.
- [30] <http://www.dioxydedetitanetpe.blogspot.com/>. Consulté le 18 Mars 2017.

- [31] http://www.dianliwenmi.com/postimg_5190764.html. Consulté le 02 Avril 2017.
- [32] Rtimi S., Sanjines R., Andrzejczuk M., Pulgarin C., Kulik A., Kiwi J., 2014. Innovative transparent non-scattering TiO₂ bactericide thin films inducing increased E. coli cell wall fluidity, *Surf. Coat. Technol.*
- [33] Baghriche O., Rtimi S., Pulgarin C., Roussel C., Kiwi J., 2013. RF-plasma pretreatment of surfaces leading to TiO₂ coatings with improved optical absorption and OH-radical production, *Appl. Catal. B: Environ.* 130–131, 65-72.
- [34] Souzanchi S., Vahabzadeh F., Fazel S., Hosseini S. N., 2013. Performance of an Annular Sieve-Plate Column photoreactor using immobilized TiO₂ on stainless steel support for phenol degradation, *Chem. Eng. J.*, 223, 268–276.
- [35] Faramarzpour M., Vossoughi M., Borghei M., 2009. Photocatalytic degradation of furfural by titania nanoparticles in a floating-bed photoreactor, *Chem. Eng. J.*, 146, 79-85.
- [36] Khalilian H., Behpour M., Atouf V., Hosseini S. N., 2015. Immobilization of S, N-codoped TiO₂ nanoparticles on glass beads for photocatalytic degradation of methyl orange by fixed bed photoreactor under visible and sunlight irradiation, *Sol. Energy*, 112, 239–245
- [37] Wu Y., Yuan H., Jiang X., Wei G., Li C., Dong W., 2012. Photocatalytic degradation of 4-tert-octylphenol in a spiral photoreactor system, *J. Environ. Sci.*, 24(9), 1679–1685.
- [38] Li D., Zheng H., Wang Q., Wang X., Jiang W., Zhang Z., Yang Y., 2014. A novel double-cylindrical-shell photoreactor immobilized with monolayer TiO₂-coated silica gel beads for photocatalytic degradation of Rhodamine B and Methyl Orange in aqueous solution, *Sep. Purif. Technol.*, 123, 130–138.
- [39] Fathinia M., Khataee A. R., 2013. Residence time distribution analysis and optimization of photocatalysis of phenazopyridine using immobilized TiO₂ nanoparticles in a rectangular photoreactor, *J. Indus. Eng. Chem.*, 19, 1525–1534.
- [40] Elmolla E. S., Chaudhuri M., 2010. Photocatalytic degradation of amoxicillin, ampicillin and cloxacillin antibiotics in aqueous solution using UV=TiO₂ and UV=H₂O₂=TiO₂ photocatalysis, *Desalination*, 252, 46–52.
- [41] Hadj salah, 2012
- [42] <http://www.nuitfrance.fr/?page=nuit-naturelle>. Consulté le 18 Mars 2017.
- [43] Bilgin Simsek E., 2017. Solvothermal synthesized boron doped TiO₂ catalysts: Photocatalytic degradation of endocrine disrupting compounds and pharmaceuticals under visible light irradiation, *Applied Catalysis B: Environmental*, 200, 309–322.
- [44] Wang J., Xia Y., Dong Y., Chen R., Xiang L., Komarneni S., 2016. Defect-rich ZnO nanosheets of high surface area as an efficient visible-light photocatalyst, *Applied Catalysis B: Environmental* 192, 8-16.
- [45] Medjdoubi Z., 2012. élimination de furfural par adsorption sur diatomite traitée et par dégradation photocatalytique sur TiO₂-diatomite, Thèse de Doctorat, Université Mohamed boudiaf, Oran, 96.

Figure A.1. Dispositif expérimental pour la dégradation du colorant Ecarlate Solophényl BNLE

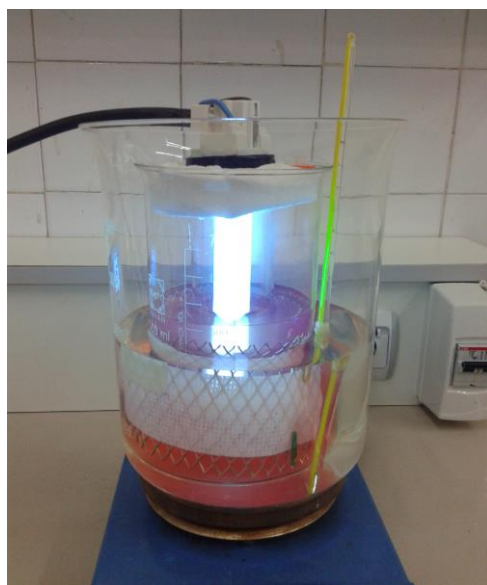
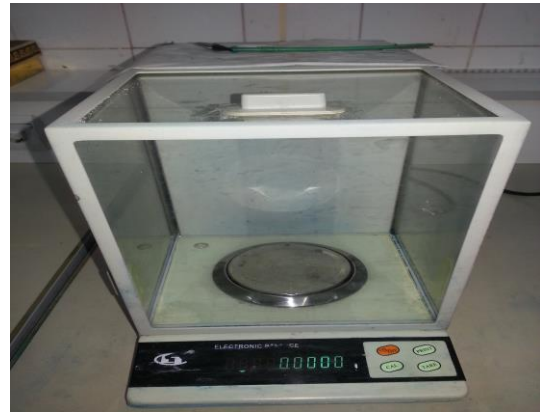


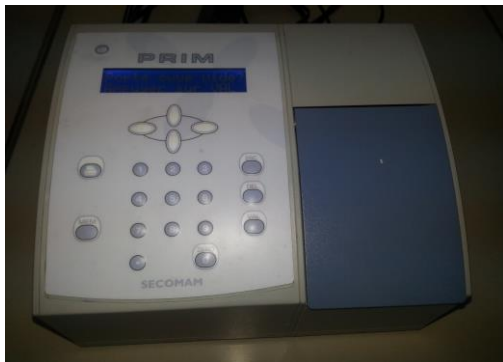
Figure A.2. Les photos des appareils utilisés dans le travail expérimental



Agitateur magnétique de type
IKAMAG



Balance analytique



Spectrophotomètre de type
SECOMAM PRIM



pH mètre de type Inolab pH 7110



étuve de type memmert



Centrifugeuse de type 80-2
CENTRIFUGE