

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

BADJI MOKHTAR-ANNABA UNIVERSITY  
UNIVERSITE BADJI MOKHTAR-ANNABA



جامعة باجي مختار – عنابة

Faculté des Sciences de l'Ingénieur

Année 2009

Département de Génie des Procédés

## MEMOIRE

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

**Dégradation photocatalytique de polluants organiques (Méthyle orange, Pentachlorophénol et Acide benzoïque) en présence du dioxyde de titane nanocristallin élaboré par la méthode sol-gel**

*Option :*

**Ingénierie du traitement des eaux et des déchets**

**Par**

**Alaounia Nadjette**

*Ingénieur d'État en Génie de l'Environnement*

DIRECTEUR DE MEMOIRE : **Pr. OUCHEFOUN Moussa**

**Université de Annaba**

### DEVANT LE JURY

|                       |                  |                       |                      |
|-----------------------|------------------|-----------------------|----------------------|
| <b>PRESIDENT :</b>    | ZERDAOUI Mostefa | Professeur            | Université de Annaba |
| <b>EXAMINATEURS :</b> | HALAIMIA Farhi   | Maître de Conférences | Université de Annaba |
|                       | HAMDAOUI Oualid  | Maître de Conférences | Université de Annaba |
|                       | ISMAIL Fadhel    | Maître de Conférences | Université de Annaba |



## ***Remerciements***

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Génie de l'Environnement du département de Génie des Procédés de l'université d'Annaba sous la direction de Monsieur OUCHEFOUN Moussa.

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à Monsieur OUCHEFOUN Moussa, Professeur au département de génie des procédés, avec qui j'ai eu le grand plaisir de travailler tout au long de cette thèse. Je lui adresse ma gratitude pour sa disponibilité, les conseils, l'encouragement, la patience et l'amabilité dont il a fait preuve tout au long de notre collaboration. Je le remercie de m'avoir laissé la liberté d'aborder mon sujet de recherche et de développer ainsi mon sens de l'autonomie.

Je remercie tout particulièrement Monsieur DJAOUED Yahia, Directeur de recherche du laboratoire de Micro –spectroscopies Raman et FTIR, université de Moncton, Campus de Shippagan, Canada pour les échantillons de dioxyde de titane et les caractéristiques de Microscopie Electronique à balayage (MEB) et la Spectroscopie Raman. Comme je remercie Monsieur BENAMOR.M, professeur à l'université de Bejaia pour avoir mis à notre disposition son matériel (B.E.T).

Je remercie vivement le professeur TIFOUTI Lakhdar Directeur du laboratoire génie des procédés.

Je remercie vivement le Professeur ZERDAOUI Mostefa qui me fait l'honneur de présider le jury.

Je tiens à remercier HALAIMIA Farhi, Professeur au département de chimie pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail et pour sa participation à ce jury.

J'adresse mes plus vifs remerciements à Monsieur HAMDAOUI Oualid, Docteur au département de génie des procédés pour avoir accepté de participer au jury de cette thèse et de m'avoir facilité accès, au sein de son laboratoire, ainsi son équipe pour leur aide et surtout pour leurs grandes qualités humaines et leur gentillesse.

Un grand merci à Monsieur ISMAIL Fadhel pour avoir accepté de participer au jury de cette thèse, pour son aide et sa disponibilité.

Je remercie Monsieur SAMAR Mohammed El-Hadi, Professeur au département de génie des procédés pour leur aide et pour leur gentillesse.

Un grand merci à Mademoiselle DJERAD Souad et tous les enseignants du département de Génie des Procédés.

Mes remerciements vont également à tous mes collègues de la promotion et mes amies pour leur sympathie et les bons moments qu'on a passés ensemble.

Enfin un immense merci à Lamia pour m'avoir supporté ces derniers mois. Merci à toi d'avoir toujours été là à mes côtés quel que soit mon humeur. Merci de m'avoir encouragé tout au long de ce travail.

*Je dédie ce modeste travail, fruit de mes études à ma tendre mère qui ma  
entouré de son amour*

*À mon cher père qui ma encourager tout le long de mes études*

*À mes sœurs: Salima, Naima et Meriem*

*À mes frères: Ouahid et Haroun*

*Sans oublier les petits mouhamed, hasim et amina*

*À mes tantes et oncles*

*À tout mes cousins et cousines*

*À tout mes amis (es) et à toute ma*

*promotion 2007-2008*

## TABLE DES MATIERES

|                                    |    |
|------------------------------------|----|
| <b>LISTE DES FIGURES</b>           | 9  |
| <b>LISTE DES TABLEAUX</b>          | 12 |
| <b>INTRODUCTION GENERALE</b>       | 13 |
| <b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</b> | 15 |

### CHAPITRE I

#### LES COLORANTS: CLASSIFICATIONS, TOXICITES ET DANGER ENIRONNEMENTAL

|   |    |
|---|----|
| INTRODUCTION                            | 16 |
| I-1- COLORANTS                          | 16 |
| I-1-1-Historique des colorants          | 16 |
| I-1-2-Nature des colorants              | 17 |
| I-1-3-Définition d'un colorant          | 17 |
| I-1-4-Utilisation des colorants         | 18 |
| I-1-5-Classification des colorants      | 18 |
| I-1-5-1-Classification chimique         | 18 |
| I-1-5-1-1-Colorants azoïques            | 18 |
| I-1-5-1-2-Colorants anthraquinoniques   | 20 |
| I-1-5-1-3-Colorants de triphénylméthane | 21 |
| I-1-5-1-4-Colorants indigoïdes          | 21 |
| I-1-5-1-5- Colorants phtalocyanines     | 22 |
| I-1-5-1-6-Colorants xanthène            | 22 |
| I-1-5-1-7-Colorants nitrés et nitrosés  | 22 |
| I-1-5-1-8-Mélanines                     | 22 |
| I-1-5-2-Classification tinctoriale      | 22 |
| I-1-5-2-1-Colorants réactifs            | 23 |
| I-1-5-2-2-Colorants directs             | 23 |
| I-1-5-2-3-Colorants de cuve             | 24 |
| I-1-5-2-4-Colorants à mordant           | 24 |

|   |    |
|---|----|
| I-1-5-2-5-Colorants cationiques ou basiques                   | 24 |
| I-1-5-2-6-Colorants acides                                    | 24 |
| I-1-5-2-7-Colorants métallifères                              | 25 |
| I-1-5-2-8- Colorants au soufre                                | 25 |
| I-1-5-2-9-Colorants développés ou azoïques insolubles         | 25 |
| I-1-6-Toxicité et danger environnemental                      | 25 |
| I-1-6- 1-Dangers évidents                                     | 25 |
| I-1-6- 1-1-Eutrophisation                                     | 25 |
| I-1-6- 1-2-Sous-oxygénation                                   | 26 |
| I-1-6- 1-3-Couleur, turbidité, odeur                          | 26 |
| I-1-6- 2-Dangers à long terme                                 | 26 |
| I-1-6-2-1-Persistance   | 26 |
| I-1-6- 2-2-Bio-accumulation                                   | 26 |
| I-1-6- 2-3-Cancer   | 27 |
| I-1-6- 2-4-Sous produits de chloration                        | 27 |
| I-2-ELIMINATION DES COLORANTS                                 | 27 |
| I-2-1-Méthodes physiques                                      | 28 |
| I-2-1- 1-Filtration sur membrane                              | 28 |
| I-2-1- 2-Adsorption (sur charbon actif)                       | 28 |
| I-2-1- 3-Méthode physico-chimique : coagulation – floculation | 28 |
| I-2-2-Méthodes chimiques                                      | 29 |
| I-2-3-Méthodes biologiques                                    | 29 |
| I-2-3-1-Traitement aérobie                                    | 29 |
| I-2-3-2-Traitement anaérobie                                  | 29 |
| I-3-CONCLUSION  | 30 |
| REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES                                   | 31 |

## CHAPITRE II

### TECHNIQUES D'OXYDAION AVANCEE (TOA)

|   |    |
|---|----|
| INTRODUCTION  | 35 |
| II-1- TECHNIQUES D'OXYDATION AVANCEE (TOA)  | 35 |
| II-1-1- Principe de fonctionnement des principales techniques d'oxydation avancée | 36 |

|  |    |
|--|----|
| II-1-1-1-Procédé de fenton   | 36 |
| II-1-1-2- Procédé photo fenton   | 36 |
| II-1-1-3-Procédé UV/Fe <sup>3+</sup> oxalate/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>                 | 37 |
| II-1-1-4-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV   | 37 |
| II-1-1-5-Ozonation   | 38 |
| II-1-1-6-O <sub>3</sub> /UV  | 39 |
| II-2- PHOTOCATALYSE HETEROGENE   | 39 |
| II-2-1-Catalyse, Catalyse hétérogène, Photocatalyse : Définition                           | 40 |
| II-2-2-Adsorption à la surface d'un matériau poreux  | 41 |
| II-2-2-1-Transfert de masse et adsorption sur un solide                                    | 41 |
| II-2-2-2- Phénomène d'adsorption   | 42 |
| II-2-3- Dioxyde de titane (TiO <sub>2</sub> )  | 42 |
| II-2-3-1-Généralités sur les oxydes semi- conducteurs a propriétés photocatalytiques       | 43 |
| II-2-3-2-Formes cristallines de TiO <sub>2</sub>   | 46 |
| II-2-3-3-Utilisation photocatalytique du TiO <sub>2</sub> dans le visible                  | 49 |
| II-2-4- Principe de la photocatalyse hétérogène  | 50 |
| II-2-5-Paramètres influençant l'activité photocatalytique                                  | 52 |
| II-2-5-1-photolyse directe   | 52 |
| II-2-5-2-Effet de la surface spécifique  | 53 |
| II-2-5-3-Influence du pH   | 53 |
| II-2-5-4-Influence de la concentration initiale en polluant modèle de Langmuir-Hinshelwood | 53 |
| II-2-5-5-Influence du flux lumineux  | 55 |
| II-2-5-6-Influence de la température   | 55 |
| II-2-5-7-Influence de la concentration en catalyseur                                       | 55 |
| II-2-5-8-Influence de rendement quantique  | 56 |
| II-2-5-9-Influence de la cristallinité du catalyseur                                       | 57 |
| II-2-6- Composés organiques traités par photocatalyse                                      | 57 |
| II-2-6-1-Acides carboxyliques  | 57 |
| II-2-6-2-Phénols, Acide benzoïque et dérivés (composés aromatiques)                        | 58 |
| II-2-6-3-Composés chlorés  | 59 |
| II-2-6-4-Composés azotés   | 60 |
| II-2-6-5-Composés soufrés  | 60 |



|   |    |
|---|----|
| II-2-6-6-Substances humiques                      | 61 |
| II-2-6-7-Pesticides                               | 61 |
| II-2-6-8-Huiles                                   | 61 |
| II-2-6-9-Colorants                                | 62 |
| II-2-7-Application du dioxyde de Titane           | 62 |
| II-2-7-1-Traitement anti-buée                     | 62 |
| II-2-7-2-Tentes et carrelage autonettoyants       | 63 |
| II-2-7-3-Eclairage autonettoyant dans les tunnels | 64 |
| II-2-7-4-Carrelage bactéricide et antiviral       | 65 |
| II-2-7-5-Purification de l'eau et de l'air        | 66 |
| II-3-CONCLUSION                                   | 67 |
| REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES                       | 68 |

### CHAPITRE III

#### DEGRADATION PHOTOCATALYTIQUE DU METHYLE ORANGE EN PHASE AQUEUSE PAR L'OXYDE DE TITANE (TiO<sub>2</sub>)

|  |    |
|--|----|
| INTRODUCTION   | 71 |
| III-1-MATERIEL ET METHODES                                       | 72 |
| III-1-1-Réactifs   | 72 |
| III-1-2-Matériau   | 73 |
| III-1-3-Appareillage analytique                                  | 73 |
| III-1-3-1-Spectromètre UV- Visible                               | 73 |
| III-1-3-2-pH-mètre   | 73 |
| III-1-4-Photoréacteur  | 73 |
| III-1-5-Méthodes   | 74 |
| III-2-RESULTATS ET DISCUSSION                                    | 75 |
| III-2-1-Elaboration de dioxyde de titane par la méthode sol-gel  | 75 |
| III-2-2-Techniques de caractérisation de TiO <sub>2</sub>        | 75 |
| III-2-2-1- Microscopie Electronique                              | 76 |
| III-2-2-2- Spectroscopie Raman                                   | 77 |
| III-2-2-3- Adsorption de nitrogène à 77,350 K (B.E.T)            | 77 |
| III-2-3-Caractéristiques spectrophotométriques du méthyle orange | 77 |
| III-2-4- Etude de l'équilibre d'adsorption                       | 78 |

|   |    |
|---|----|
| III-2-5-Cinétique de photodégradation du méthyle orange   | 79 |
| III-2-5-1-Effet de la concentration en $\text{TiO}_2$   | 81 |
| III-2-5-2-Effet de la concentration initiale du MeO   | 82 |
| III-2-5-3-Effet du pH   | 83 |
| III-2-5-4-Effet du NaCl   | 84 |
| III-2-5-5-Effet du peroxyde d'hydrogène   | 85 |
| III-2-6-Photodégradation direct et catalysée par les procédés $\text{TiO}_2/\text{UV}$ , $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$<br>et $\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ du méthyle orange | 86 |
| III-2-6-1-Photolyse directe à 365 nm  | 86 |
| III-2-6-2-Dégradation de MeO par le processus $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  | 87 |
| III-2-6-3-Dégradation photocatalytique de méthyle orange ( $\text{TiO}_2/\text{UV}$ )   | 88 |
| III-2-6-4-Photodégradation de MeO par le procédé $\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$  | 89 |
| III-3- CONCLUSION   | 90 |
| REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES   | 92 |

## CHAPITRE IV

### TESTE DE L'ACTIVITE PHOTOCATALYTIQUE DE $\text{TiO}_2$ SUR LA DEGRADATION DU PENTACHLOROPHENOL ET DU L'ACIDE BENZOIQUE

|  |    |
|--|----|
| INTRODUCTION   | 94 |
| IV-1-MATERIEL ET METHODES                                | 94 |
| IV-1-1-Réactifs  | 94 |
| IV-1-2-Matériau  | 95 |
| IV-1-3-Photoréacteur                                     | 96 |
| IV-1-4-Méthodes  | 96 |
| IV-2-RESULTATS ET DISCUSSION                             | 97 |
| IV-2-1-Dégradation photocatalytique du l'acide benzoïque | 97 |
| IV-2-2-Dégradation photocatalytique du pentachlorophénol | 97 |
| IV-3-CONCLUSION  | 98 |
| CONCLUSIONS GENERALES                                    | 99 |

## INTRODUCTION GENERALE

Notre planète est en grande partie recouverte d'un liquide qui fait son originalité : l'eau. Les réserves aquatiques terrestres se chiffrent à environ  $14.10^{17} \text{ m}^3$ , dont 97,2 % sont contenus dans les mers et les océans. L'eau douce ne représente qu'une faible part de ce total (2,8%), on estime que la terre en contient environ  $39.10^{15} \text{ m}^3$  répartis dans les glaciers, les lacs, les rivières, les réserves souterraines et l'atmosphère [1].

Plusieurs types d'industries utilisent les colorants synthétiques pour teindre leurs produits y compris l'industrie textile. Annuellement, plus de  $7 \times 10^5$  tonnes de ces colorants sont produits à l'échelle mondiale. Il est estimé que 10 à 15 % de ces composés chimiques sont déchargés dans les effluents de l'industrie textile [2]. [3] Ces rejets font partie des eaux usées les plus mal traitées et sont caractérisés par de fortes colorations, de fortes variations de pH, de fortes demandes chimiques en oxygène (DCO) et biotoxicité accrue à l'égard des bactéries [4,5]. La pollution par les déchets organiques toxiques est plus insidieuse qu'une pollution directe (odeur, couleur, trouble) car moins remarquable. La santé des organismes vivants se détériore lentement, leur vie est raccourcie, leur descendance pourra être atteinte de malformations, leur probabilité d'être atteint par un cancer augmentera... La faune aquatique n'est pas la seule concernée. Nous ingurgitons ces mêmes polluants toxiques sans le savoir, par le biais de la chaîne alimentaire, en consommant la chair de ces organismes vivants, végétaux, fruits, légumes....

De nouveaux procédés de traitement ont émergé au cours des 20 dernières années parmi lesquels les Techniques d'Oxydation Avancée (TOA), très intéressantes pour la dégradation de molécules organiques récalcitrantes. Ces techniques sont complémentaires aux méthodes habituelles de floculation, précipitation, adsorption sur charbon actif ou procédés membranaires. L'oxydation avancée a pour but la minéralisation complète des polluants aqueux en  $\text{CO}_2$  et autres composés minéraux tels que  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NH}_4^+$ , etc. La photocatalyse fait partie de ces TOA. C'est un procédé d'oxydation catalytique mettant en jeu un photocatalyseur solide et le rayonnement ultraviolet. Elle permet entre autre la dégradation de molécules en phase

aqueuse ou gazeuse et a déjà prouvé son efficacité pour la minéralisation complète de nombreux polluants des eaux comme les pesticides ou les colorants [6].

Nous avons choisi le méthyle orange comme colorant azoïques, modèle car les colorants azoïques représentent la catégorie la plus importante des colorants commerciaux. L'efficacité de la photocatalyse hétérogène sur le dioxyde de titane a été vérifiée pour la dégradation des colorants présents dans les effluents industriels.

Ce manuscrit comprend quatre chapitres. Le premier chapitre est consacré à une synthèse bibliographique qui présentera brièvement les utilisations, les classifications et les principales propriétés des colorants. Les toxicités et les dangers environnementaux des colorants ainsi que les méthodes de traitement des effluents chargés en colorants sont également remaniés.

Le second chapitre porte sur les techniques d'oxydation avancée existantes, puis détaillera le principe et quelques applications de la photocatalyse. Les Formes cristallines de  $\text{TiO}_2$  et les paramètres influençant l'activité photocatalytique sont également revus.

Le troisième chapitre concerne l'élaboration de dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ) par la technique sol-gel en présence de polyéthylène glycol (PEG200) et cristallisé après traitement de l'eau chaude à une température de  $90^\circ\text{C}$ , la caractérisation de ce semi-conducteur par la Spectroscopie Raman, la Microscopie Electronique à balayage (MEB) et la BET dans le cadre de la collaboration entre le laboratoire de L'environnement département génie des procédés université de Annaba et le laboratoire de Micro -spectroscopies Raman et Ftir université de Moncton –Campus de Shippagan –Canada. La dégradation de MeO par photocatalyse hétérogène ( $\text{TiO}_2$ ) en milieu aqueux est étudiée. Les effets des paramètres opératoires telles que la concentration initiale du méthyle orange, la concentration initiale en  $\text{TiO}_2$ , le pH de la solution et l'ajout de peroxyde d'hydrogène sur la cinétique de disparition du MeO sont étudiés. De plus, l'influence de l'addition de NaCl sur la dégradation du colorant est aussi examinée. La photodégradation direct et catalysée par les procédés  $\text{TiO}_2/\text{UV}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  et  $\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$  du méthyle orange est comparée.

L'objectif du quatrième chapitre est d'étudier l'efficacité photocatalytique de dioxyde de titane préparée par la méthode sol-gel en présence de polyéthylène glycol (PEG200) et cristallisé à une température de  $90^\circ\text{C}$  sur la dégradation du pentachlorophénol et l'acide benzoïque.

**REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

- [1] R. Andrezzi, V. Caprio, A. Insola, R. Marotta, *Catalysis Today*, Volume 53, Issue1, (1999), 51-59.
- [2] B. Mahjoub, M. Chaker Ncibi, M. Seffen, Adsorption d'un colorants textile réactif sur un biosorbant non-conventionnel: les fibres de *Posidonia oceanica delilie*.
- [3] Z. Guivacrch, Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée "Electro-Fenton": application à la minéralisation des colorants synthétiques, Thèse de Doctorat, Université de Marne-La-Vallée, 24 septembre 2004.
- [4] I. Arslan, Treatability of a simulated disperse dye-bath by ferrous iron coagulation, ozonation and ferrous iron-catalysed ozonation. *J. Hazard Mater.*, 2001, 85, 3, 229-241.
- [5] G.M. Walker, L.R. Weatherley, COD removal from textile industry effluent : pilot plant studies. *Chem Eng. J.*, 2001, 84, 2, 125-131.
- [6] R. Huchon, Activité photocatalytique de catalyseurs déposés sur différents supports («MEDIAS») application a la conception d'un photoréacteur pilote, Thèse de Doctorat, université Claude Bernard- Lyon I.

# CHAPITRE I

## LES COLORANTS: CLASSIFICATIONS, TOXICITES ET DANGER ENIRONNEMENTAL

### INTRODUCTION

Les colorants synthétiques représentent aujourd'hui un groupe relativement large de composés chimiques organiques rencontrés dans pratiquement toutes les sphères de notre vie quotidienne. La production mondiale est estimée à 700 000 tonnes/ an, dont 140 000 sont rejetées dans les effluents au cours des différentes étapes d'application et de confection [1,2]. Ces rejets, composés de surfactants, composés biocides, suspensions solides, agents de dispersion et de mouillage, colorants et métaux traces, sont toxiques pour la plupart des organismes vivants.

Dans ce chapitre, les utilisations, les classifications et les principales propriétés des colorants sont présentées. Les toxicités et les dangers environnementaux des colorants ainsi que les méthodes de traitement des effluents chargés en colorants sont également revus.

### I-1-COLORANTS

#### I-1-1- Historique des colorants [3]

Les colorants sont apparus il y a plus 4000 ans afin de teindre des pièces d'art confectionnées à cette époque. Très tôt, les colorants naturels sont obtenus à partir d'extraits de plantes ou d'animaux, par exemple, de fruits, de mûres, de fleurs, de racines et bien d'autres. Une des premières teintures qui fut utilisée est l'indigo.

Une découverte importante est survenue en 1856, alors qu'un jeune chimiste anglais du nom de William Perkin réalise la première synthèse d'un colorant. Le colorant qu'il synthétisa devint célèbre sous l'appellation de mauve. Aujourd'hui, plus de 5000 colorants synthétiques ont été créés donnant ainsi naissance à une industrie de plusieurs milliards de dollars. Les colorants synthétiques sont plus populaires que les colorants naturels, car les premiers ont une plus grande durabilité et plus grande brillance. Même si presque chacun de nous a déjà été en contact avec des colorants, le principe de la teinture n'est pas si simple. En effet, ce ne sont pas tous les colorants qui peuvent être utilisés pour teindre les tissus. De plus, il ne faut pas seulement que le tissu soit coloré, mais aussi qu'il le demeure. Le tissu coloré doit donc résister aux agents destructeurs (lavage, soleil, blanchissage, vapeur, etc.) auxquels il sera exposé.

Par exemple, les colorants utilisés pour teindre les vêtements de sport doivent résister au lavage, aux rayons de soleil et à la transpiration.

### **I-1-2- Nature des colorants [3]**

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

Quant aux colorants synthétiques, ce sont des composés ayant comme matières premières des molécules telles que le benzène, issu de la distillation de la houille. A partir des matières premières, c'est grâce à une série de procédés chimiques, qui correspondent en général au remplacement d'un ou plusieurs atomes d'hydrogène du produit de départ par des éléments ou des radicaux particuliers, que sont fabriqués les intermédiaires. Ces intermédiaires serviront à la fabrication du colorant final.

### **I-1-3- Définition d'un colorant [3]**

C'est un produit capable de teindre une substance ou un ensemble de substances d'une manière durable. Il doit donc posséder des groupements qui lui confèrent la couleur: groupements chromophores et des groupements qui permettent une fixation permanente sur la substance à teindre: ce sont les groupements auxochromes (ce sont des groupements salifiables qui se présentent dans la solution de colorant sous forme de sels de sodium ou de calcium, ou de chlorures ou de sulfates).

Les composés organiques contenant un chromophore sont des chromogènes. Il n'y a qu'un petit nombre de groupements chromophores responsables du caractère coloré des colorants biologiques usuels, les principaux sont:

- Les groupes azo
- Les groupes azine
- Les groupe de type indamine ou thiazine
- le groupe nitro

- et le noyau aromatique sous forme quinonique

#### **I-1-4-Utilisation des colorants [4]**

L'industrie des colorants constitue un marché économique considérable car de nombreux produits industriels peuvent être colorés, principalement:

- Dans l'industrie textile, fourrure, cuir (textiles à usage vestimentaire, de décoration, du bâtiment, du transport, textiles à usage médical...).
- Dans l'industrie des matières plastiques (pigments).
- Dans l'industrie du bâtiment : peintures (pigments), matériaux de construction, céramiques....
- Dans l'imprimerie (encres, papier).
- Dans l'industrie pharmaceutique (colorants).
- Dans l'industrie des cosmétiques (dont les colorations capillaires).
- Dans l'industrie agroalimentaire (colorants alimentaires).
- Dans diverses industries, utilisés pour des carburants et des huiles.

#### **I-1-5- Classification des colorants**

Les principes de classification les plus couramment rencontrés dans les industries textiles, sont basés sur les structures chimiques des colorants synthétiques et sur les méthodes d'application aux différents substrats (textiles, papier, matières plastiques, ...etc.).

##### **I-1-5-1- Classification chimique**

Le classement des colorants selon leur structure chimique se fonde sur la nature du groupe chromophore

##### **I-1-5-1-1-Colorants azoïques [8]**

Dès 1834, Mitscherlich a découvert l'azobenzène  $C_6H_5 - N=N - C_6H_5$ , mais c'est Peter Griess qui effectua, à partir de 1858, les premiers travaux systématiques. Les colorants azoïques constituent la famille la plus importante tant sur le plan de l'application, puisque plus de la moitié des 2 500 colorants commerciaux actuels sont des azoïques. Leur importance économique, en volume et en valeur, représente aussi la moitié du marché mondial des colorants [5].

Les colorants azoïques se répartissent en plusieurs catégories : les colorants basiques, acides, directs et réactifs solubles dans l'eau, les azoïques dispersés et à mordant nonioniques insolubles dans l'eau. Il est estimé que 10-15 % des quantités initiales sont perdues durant les procédures de teinture et sont évacués sans traitement

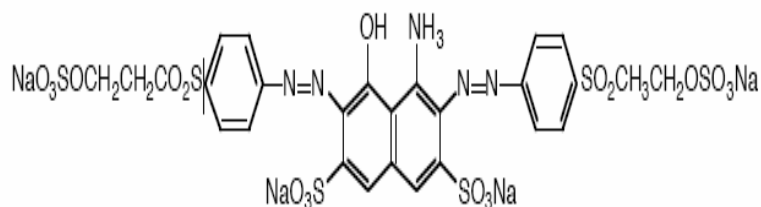


préalable dans les effluents [6]. Or ces composés organiques cancérigènes sont réfractaires aux procédés de traitements habituellement mis en oeuvre et sont très résistants à la biodégradation [7].

#### ❖ Propriétés physico-chimiques

On nomme « azoïques » les composés organiques caractérisés par le groupe fonctionnel azo- (- N=N -) unissant deux radicaux alkyle ou aryle identiques ou non (azoïques symétriques et dissymétriques). Le groupe azo- peut être répété dans une même molécule : on a affaire à des disazoïques, des trisazoïques et plus généralement à des polysazoïques. À côté des colorants azoïques, dérivés des séries aromatiques et hétérocycliques, les azoïques aliphatiques sont des réactifs parfois utiles, mais leur importance est sans commune mesure avec celle des colorants azoïques [5].

L'introduction de groupes azo entre deux noyaux aromatiques déplace le spectre d'absorption du benzène vers les grandes longueurs d'onde de telle sorte que la couleur apparaît (effet bathochrome). Le plus simple des azoïques, l'azobenzène, est jaune-orangé. L'introduction de groupes amine ou phénol a également un effet bathochrome, de même que la multiplication des groupes azoïques (exemple de colorant diazoïque (figure I.1), aussi peut-on obtenir presque toutes les nuances du spectre. La présence dans un tel édifice de substituants sulfonés, nitrés ou halogénés, donneurs d'électrons sur l'un des cycles aromatiques et accepteurs sur les seconds cycles, permet d'augmenter le phénomène de résonance. C'est ainsi que l'on peut jouer sur la couleur et sur les qualités de teinture. En général plus le système de la molécule est conjugué, plus la longueur d'onde qu'il absorbera sera grande. Cependant la complexité des molécules diminue la vivacité des nuances [8].



**Figure I-1** : Colorant diazoïque dissymétrique

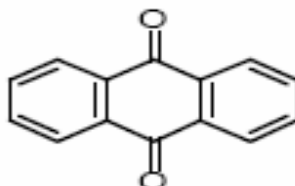
### ❖ Toxicité

La toxicité des azoïques par exposition aux colorants et à leurs métabolites n'est pas un fait nouveau. Dès 1895, l'augmentation du nombre de cancers de la vessie observés chez des ouvriers de l'industrie textile, est reliée à leur exposition prolongée aux colorants azoïques [9]. Depuis, les travaux effectués sur ces colorants ont démontré que ces composés chimiques présentaient des effets cancérigènes pour l'homme et l'animal [10, 11, 12, 14].

Les effets cancérigènes des composés azoïques s'expriment indirectement par leurs dérivés amines [10]. La liaison azo est la portion la plus labile de ces molécules et peut facilement se rompre sous l'action enzymatique [1] des organismes mammifères incluant l'homme, pour se transformer en composé amino cancérigène [10, 15].

#### I-1-5-1-2-Colorants anthraquinoniques

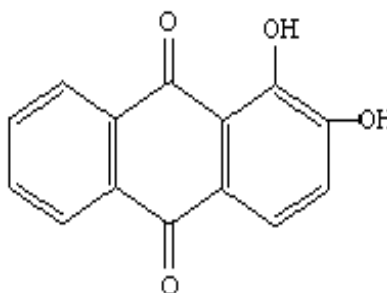
C'est la deuxième classe de colorants textiles la plus utilisée après les colorants azoïques. Ils représentent 20 à 25 % du marché des colorants textiles. La structure de base est celle de l'anthraquinone, ils sont caractérisés par le groupement chromophore [4].



**Figure I-2 :** Exemple de colorant anthraquinonique [3].

Les colorants anthraquinoniques sont synthétisés par substitution d'atomes d'hydrogènes par des groupements hydroxyles (-OH) et aminos (-NH<sub>2</sub>). On obtient des composés de toutes les teintes.

Exemple: le rouge alizarine (dont la structure a été déterminée par C. Graebe et G. Liebermann en 1869) s'obtient par substitution de 2 hydrogènes par 2 groupements OH. La structure de l'alizarine marqua le début de la chimie anthraquinonique. Aujourd'hui, la production comprend un vaste assortiment de colorants aux couleurs résistantes. Les acides anthraquinoniques sont les matières premières les plus importantes pour la synthèse de ces colorants [3].



**Figure I-3 :** Structure de l'alizarine

#### **I-1-5-1-3- Colorants de triphénylméthane [8].**

Les colorants triphénylméthanes et leurs dérivés hétérocycliques constituent la plus ancienne classe de colorants synthétiques, la majorité d'entre eux ayant été découverte à la fin du XIX<sup>e</sup>. Actuellement bien moins importants que les colorants azoïques et anthraquinoniques, ils ont conservé une certaine valeur commerciale, car ils permettent de couvrir la totalité de la gamme de nuances. Les triphénylméthanes sont utilisés intensivement dans les industries papetières et textiles pour teindre le nylon, la laine, la soie et le coton. Leur utilisation ne se limite pas à l'industrie, on les retrouve également dans le domaine médical comme marqueur biologique et comme agent antifongique chez les poissons et la volaille exposant ainsi la population directement ou indirectement par leur utilisation médicale et commerciale intensive.

Les composés de la famille des triphénylméthanes sont des composés reconnus génotoxiques pour les cellules bactériennes et mammifères [16, 17, 18, 19, 20].

#### **I-1-5-1-4- Colorants indigoïdes**

Ce sont des colorants résistants. Ils sont de nos jours essentiellement synthétisés. Ils ont pour structure de base l'indole que l'on trouve dans les coquilles de certains escargots de mer, ainsi que dans les plantes et les animaux.

L'indigo était obtenu au Moyen-Age sous forme de colorant bleu, par fermentation en tonneau, à partir de plants d'indigotiers. De nos jours, le colorant synthétisé par BASF depuis 1897 a largement remplacé le produit naturel.

Le pourpre antique est présent dans la glande hypochondriale d'un mollusque appelé Murex. Comme il faut ~ 9000 glandes pour 1g de colorant pourpre, celui-ci était très précieux au Moyen-Age. Mais depuis 1909, on peut le synthétiser [3].

**I-1-5-1-5- Colorants Phtalocyanines [4].**

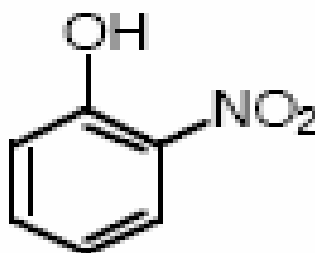
Ils sont formés à partir de quatre groupements phtalimides et d'un atome de métal. Ils sont retrouvés dans les couleurs bleu turquoise et vert vif.

**I-1-5-1-6-Colorants xanthène [8].**

Les colorants xanthène, dont le composé le plus connu est la fluorescéine, sont dotés d'une intense fluorescence. Peu utilisés en tant que teinture, leur faculté de marqueurs lors d'accident maritime ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines est malgré tout bien établie.

**I-1-5-1-7-Colorants nitrés et nitrosés [8].**

Les colorants nitrés et nitrosés forment une classe de colorants très limitée en nombre et relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés, du fait de leur prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro (-NO<sub>2</sub>) en position ortho d'un groupement électrodonneur (hydroxyle ou groupes aminés) (figure I-4).



**Figure I-4 :** Structure chimique des colorants nitrés

**I-1-5-1-8- Mélanines [3]**

Ce sont des pigments naturels bruns et noirs, résistants, dont la structure de base est la tyrosine.

On les trouve dans les cheveux, la peau, les yeux des mammifères et dans les plantes.

On les utilise pour la teinture des fourrures et des cheveux.

**I-1-5-2-Classification tinctoriale [8]**

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

covalente. On distingue différentes catégories tinctoriales définies cette fois par les auxochromes.

#### **I-1-5-2-1-Colorants réactifs [21]**

Introduits vers 1956 pour la teinture de la laine, du polyamide et des fibres de cellulose, les colorants réactifs sont très largement utilisés de nos jours dans l'industrie textile pour la teinture et l'impression des matières cellulosiques, ils représentent environ 13 % du marché mondiale des colorants et environ 20 % des colorants utilisés sur les cellulose. En revanche, leur utilisation pour la teinture des fibres naturelles et polyamides est devenue rare en France.

Les colorants réactifs sont des colorants de synthèse, constitués d'une partie colorante chromogène (groupes chromophores) sur laquelle sont fixés un ou plusieurs groupements réactifs électrophiles destinés à former une liaison chimique stable, covalente, solide avec les fonctions hydroxyles de la cellulose, voire plus rarement avec les fonctions amines ou sulfures des protéines de la laine. Les groupements réactifs, qui au cours de la teinture n'ont pas réagi avec le substrat, sont hydrolysés pour donner des formes inactives. Après teinture, le colorant non fixé est éliminé par traitements détergents suivis d'abondants rinçages à l'eau essentiellement.

Les groupes chromophores des colorants réactifs sont avant tout des colorants de type azoïque mono- (Réactive Red 123) ou di- (Réactive black 5), anthraquinonique (Réactive blue 50) voire phtalocyanique (Réactive Blue 21), acide ou métallifère [22].

Les groupes électrophiles réagissent avec les tissus comportant des motifs nucléophiles, polyamides ... La liaison covalente est le résultat d'une substitution ou d'une addition nucléophile.

#### **I-1-5-2-2-Colorants directs [3]**

Un colorant direct ou "colorant substantif" est un colorant soluble utilisé en teinturerie. Il permet de teindre directement les fibres d'origine cellulosique. Les teintures n'offrent généralement qu'une solidité, une résistance limitée aux épreuves humides : eau, lavage et à la sueur. Elles supportent mal les épreuves sévères. Les solidités lumière sont variables : faibles à assez bonnes pour la majorité des colorants directs, bonne à très bonne pour les autres.

Quelques colorants directs peuvent également teindre la laine et les polyamides avec de bonnes solidités. Pour des raisons écologiques, la teinture avec des colorants directs à diazoter n'ont plus cours dans certains pays.

**I-1-5-2-3- Colorants de cuve [3]**

Les colorants de cuve sont utilisés en teinturerie sur fibres cellulosiques et sur fibres animales, dans quelques rares cas, ils peuvent également être appliqués sur des fils synthétiques.

Ce sont des colorants insolubles rendus solubles avec des agents réducteurs en milieu fortement alcalin. Cette action se nomme cuver ou réduire. Sous la forme soluble ils ont la capacité de teindre. Après la teinture, il faut oxyder les colorants pour régénérer la forme insoluble du colorant au sein de la fibre.

**I-1-5-2-4- Colorants à mordant [3]**

Le colorant à mordant est un colorant appliqué sur un mordant qui est un sel métallique qui est fixé sur la fibre par un traitement préalable à la teinture. Le colorant se fixe sur ce sel au cours de la teinture ultérieure et forme ainsi un complexe très solide. Suivant le sel fixé, un colorant donné produira une nuance différente. Ce procédé est appelé mordantage. Les colorants à mordant appliqué sur la laine sont appelés colorants au chrome et les colorants à mordant appliqué sur le coton sont appelés colorants d'Alizarine.

**I-1-5-2-5- Colorants cationiques ou basiques [8]**

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

**I-1-5-2-6- Colorants acides [3]**

Les colorants acides sont des colorants solubles utilisés en teinturerie pour la teinture des fibres animales et des fibres polyamides en milieu neutre, légèrement alcalin, acide, voir très fortement acide.

La famille des colorants acides est composée de différentes familles suivant les besoins en acide :

- Colorants acides faibles : pas ou peu d'acide faible (acide acétique) épuisement favorisé par du sulfate de sodium.
- Colorants acides : se teignent au début avec des acides faibles et sont épuisés avec un acide fort (acide formique).

- Colorants acides forts : se teignent dès le début avec un acide fort (acide sulfurique) et nécessite parfois de fortes quantités.

#### **I-1-5-2-7- Colorants métallifères [3]**

Les colorants métallifères 1.1 sont des colorants solubles utilisés en teinturerie pour les fibres animales (laine). Ce sont des colorants complexe 1.1 de chrome, parce qu'ils contiennent 1 atome de colorant pour 1 atome de chrome. Ils se teignent à peu près comme les colorants acides forts. Ils teignent la laine rapidement et par conséquent unissent mal (donc beaucoup de précautions).

Les colorants métallifères 1.2 sont des colorants solubles utilisés en teinturerie pour les fibres animales et les fibres polyamides. Ce sont des colorants complexe 1.2 de chrome, parce qu'ils contiennent 1 atome de métallique pour 2 molécules de colorant. Ils s'utilisent à peu près comme les colorants acides faibles. Ils teignent la laine facilement, couvrent uniformément les mélanges de laines différentes.

#### **I-1-5-2-8- Colorants au soufre [3]**

Les colorants au soufre sont des colorants insolubles utilisés en teinturerie, comme les colorants de cuve, mais nettement meilleur marché. Ils servent principalement à obtenir des nuances plutôt ternes et foncées (bordeaux, vert bouteille, marine, noir) de façon assez économique. Ils sont utilisés exclusivement pour la teinture des fibres cellulosiques.

#### **I-1-5-2-9- Colorants développés ou azoïques insolubles [8]**

Les colorants azoïques insolubles sont formés directement sur la fibre. Au cours d'une première étape, le support textile est imprégné d'une solution de naphthol ou copulant. Les précurseurs de la molécule suffisamment petits pour diffuser dans les pores et les fibres sont ensuite traités avec une solution de sel de diazonium qui, par réaction de copulation entraîne le développement immédiat du colorant azoïque.

### **I-1-6- Toxicités et danger environnemental**

#### **I-1-6- 1- Dangers évidents [8]**

##### **I-1-6- 1-1-Eutrophisation**

Sous l'action des microorganismes, les colorants libèrent des nitrates et des phosphates dans le milieu naturel. Ces ions minéraux introduits en quantité trop importante peuvent devenir toxiques pour la vie piscicole et altérer la production d'eau potable. Leur consommation par les plantes aquatiques accélère leur prolifération anarchique et conduit à l'appauvrissement en oxygène par inhibition de

la photosynthèse dans les strates les plus profondes des cours d'eau et des eaux stagnantes.

### **I-1-6- 1-2-Sous-oxygénation**

Lorsque des charges importantes de matière organique sont apportées au milieu via des rejets ponctuels, les processus naturels de régulation ne peuvent plus compenser la consommation bactérienne d'oxygène. Manahan [23] estime que la dégradation de 7 à 8 mg de matière organique par des micro-organismes suffit pour consommer l'oxygène contenu dans un litre d'eau.

### **I-1-6- 1-3-Couleur, turbidité, odeur**

L'accumulation des matières organiques dans les cours d'eau induit l'apparition de mauvais goûts, prolifération bactérienne, odeurs pestilentielles et colorations anormales. Willmott et al. [24] ont évalué qu'une coloration pouvait être perçue par l'oeil humain à partir de  $5 \times 10^{-6}$  g/L. En dehors de l'aspect inesthétique, les agents colorants ont la capacité d'interférer avec la transmission de la lumière dans l'eau, bloquant ainsi la photosynthèse des plantes aquatiques.

### **I-1-6- 2- Dangers à long terme**

#### **I-1-6- 2-1-Persistance**

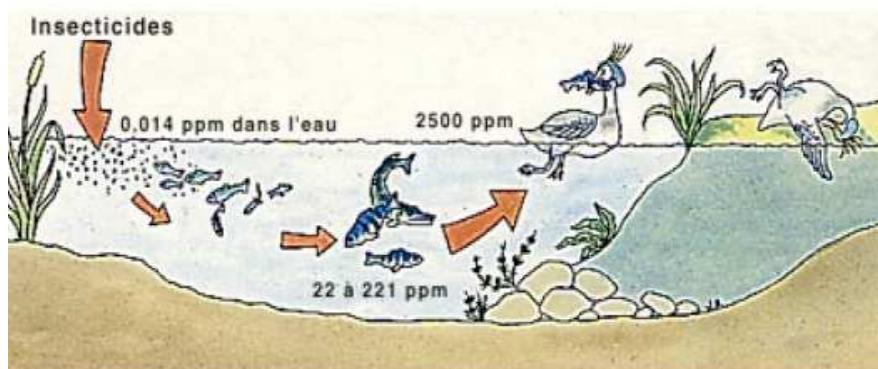
Les colorants organiques synthétiques sont des composés impossibles à épurer par dégradations biologiques naturelles [25]. Cette persistance est en étroite relation avec leur réactivité chimique :

- Les composés insaturés sont moins persistants que les saturés,
- Les alcanes sont moins persistants que les aromatiques,
- La persistance des aromatiques augmente avec le nombre de substituants,
- Les substituants halogènes augmentent plus la persistance des colorants que les groupements alkyles.

#### **I-1-6- 2-2-Bio-accumulation**

Si un organisme ne dispose pas de mécanismes spécifiques, soit pour empêcher la résorption d'une substance, soit pour l'éliminer une fois qu'elle est absorbée, alors cette substance s'accumule. Les espèces qui se trouvent à l'extrémité supérieure de la chaîne alimentaire, y compris l'homme, se retrouvent exposées à des teneurs en substances toxiques pouvant être jusqu'à mille fois plus élevées que les concentrations initiales dans l'eau (illustration du phénomène de bio-accumulation de pesticides (figure I-5).





**Figure I-5 :** Conséquences de la bio-accumulation après déversement de substances toxiques (insecticides) dans un cours d'eau [26].

### I-1-6- 2-3-Cancer

Si la plupart des colorants ne sont pas toxiques directement, une portion significative de leurs métabolites le sont [27]. Leurs effets mutagènes, tératogène ou cancérigène apparaissent après dégradation de la molécule initiale en sous-produits d'oxydation : amine cancérigène pour les azoïques [12], leuco-dérivé pour les triphénylméthanes [20].

### I-1-6- 2-4-Sous produits de chloration

Le chlore utilisé pour éliminer les microorganismes pathogènes réagit avec la matière organique pour former des trihalométhanes (THM) [28] pouvant atteindre plusieurs centaines de  $\mu\text{g L}^{-1}$ . Les Sous-produits de chloration sont responsables de développement de cancer du foie, des poumons, des reins et de la peau chez l'homme [29, 30].

## I-2-ELIMINATION DES COLORANTS

Le traitement des rejets textiles, compte tenu de leur hétérogénéité de composition, conduira toujours à la conception d'une chaîne de traitement assurant l'élimination des différents polluants par étapes successives. La première étape consiste à éliminer la pollution insoluble par l'intermédiaire de prétraitements (dégrillage, dessablage, déshuilage..) et/ou de traitements physiques ou physico-chimiques assurant une séparation solide - liquide. Les techniques de dépollution intervenant le plus couramment en deuxième étape dans les industries textiles d'après Barclay et Buckley [31] et kurbus et al [32] se divisent en trois types : Physique, Chimique et Biologique.

## **I-2-1- Méthodes physiques**

### **I-2-1- 1-Filtration sur membrane**

La filtration sur membrane pilotée par pression hydraulique se décline en microfiltration, ultrafiltration, nanofiltration et osmose inverse. L'effluent passe à travers une membrane semipermeable qui retient en amont les contaminants de taille supérieure au diamètre des pores, pour produire un perméat purifié et un concentré qui reçoit les impuretés organiques. Parmi les quatre types de procédés, la nanofiltration et l'osmose inverse sont les plus adaptés à la réduction partielle de la couleur et des petites molécules organiques [33], mais l'osmose inverse reste la plus répandue [33]. La nanofiltration s'applique surtout au traitement des bains de teinture de colorants réactifs en agissant comme un filtre moléculaire tandis que la microfiltration retient les matériaux colloïdaux tels que les colorants dispersés ou de cuve grâce à une "membrane écran".

### **I-2-1- 2-Adsorption (sur charbon actif)**

Le charbon activé est l'adsorbant le plus communément utilisée pour la réduction de la couleur, mais cette technique n'est efficace que sur certaines catégories de colorants cationiques, à mordant, colorants dispersés, de cuve et réactifs [35], pour un type donné de carbone, dans une certaine gamme de pH [36] et pour une concentration en impuretés relativement constante afin de prévenir un relargage dans l'effluent.

### **I-2-1- 3-Méthode physico-chimique : coagulation - floculation**

Sous le terme de coagulation - floculation, on entend tous les processus physico-chimiques par lesquels des particules colloïdales ou des solides en fine suspension sont transformés par des flocculants chimiques en espèces plus visibles et séparables (les flocs). Les flocs formés sont ensuite séparés par décantation et filtration puis évacués. Les coagulants inorganiques tels que l'alun donnent les résultats les plus satisfaisants pour la décoloration des effluents textiles contenant des colorants dispersés, de cuve et au soufre, mais sont totalement inefficace pour les colorants réactifs, azoïques, acides et basiques [37, 31]. Par ailleurs, la coagulation - floculation ne peut être utilisée pour les colorants fortement solubles dans l'eau.

D'importantes quantités de boue sont formées avec ce procédé : leur régénération ou réutilisation reste la seule issue mais demande des investissements supplémentaires.

### **I-2-2- Méthodes chimiques**

Dans la littérature, les techniques d'oxydation chimiques sont généralement appliquées pour le traitement des organiques dangereux présents en faibles concentrations, prétraitement avant des procédés biologiques, traitement d'eaux usées chargées de constituants résistants aux méthodes de biodégradation et en post-traitement pour réduire la toxicité aquatique [38]. Les deux réactifs les plus souvent énumérés pour ce type de traitement sont  $H_2O_2$  et  $Cl^-$ . Le peroxyde d'hydrogène est un oxydant fort et son application pour le traitement des polluants organiques et inorganiques est bien établie.

### **I-2-3- Méthodes biologiques**

Les procédés biologiques se partagent en deux catégories : les traitements aérobies en présence d'oxygène et anaérobies sans oxygène.

#### **I-2-3-1- Traitement aérobie**

Dans une unité biologique constituée d'un bassin de boue activée, les polluants sont décomposés par des bactéries aérobies et autres microorganismes en une boue qui sédimente. Dans le cas idéal, les polluants organiques sont oxydés jusqu'au dioxyde de carbone. Après épuration, la boue est séparée des eaux usées par sédimentation dans un décanteur, une partie est recyclée et le surplus est évacué après pressage ou centrifugation. Si ces techniques sont adaptées à un grand nombre de polluants organiques, elles ne sont pas suffisamment efficaces pour les rejets textiles. De nombreuses classes de colorants telles que les azoïques, les colorants acides (à cause des groupes sulfonés) et les colorants réactifs y sont récalcitrants [39, 40], et la diminution de coloration est essentiellement due à une adsorption sur les boues, plutôt qu'à la dégradation de la molécule de colorant. Seuls les colorants de structure chimique simple et de faible poids moléculaire et faiblement substitués ont des taux de décoloration importants [41].

#### **I-2-3-2- Traitement anaérobie**

A l'inverse de la biodégradation aérobie, la digestion anaérobie des composés organiques s'effectue en l'absence d'oxygène et forme du dioxyde de carbone, du méthane et de l'eau. C'est un procédé efficace pour le traitement de déchets très chargés en DCO (demande chimique en oxygène) et le méthane formé peut être utilisé comme énergie de chauffage.

Les conditions de réduction dans la digestion anaérobie sont adaptées à la décoloration des colorants azoïques par clivage de la liaison azo entraînant une destruction subséquente du groupe chromophore, mais une minéralisation complète est impossible dans ce type de procédé. La dégradation des molécules initiales entraîne souvent la formation d'amines plus toxiques que la molécule initiale, qui finissent dans les sédiments aquifères peu profonds et les eaux souterraines [42,43].

### **I-3-CONCLUSION**

Cette étude bibliographique montre que les étapes de teinture et de confection des processus de fabrication de textile sont reconnues pour générer beaucoup de déchets organiques. Ces effluents sont saturés en colorants et présentent de forts taux de DCO (demande chimique en oxygène), ce qui pose un double problème environnemental sur le plan esthétique et toxicologique. Parmi les colorants synthétiques couramment employés, un certain nombre ont été identifiés, ainsi que leurs précurseurs et leurs métabolites comme étant fortement cancérigènes. Les techniques traditionnellement employées pour le traitement de ce type d'effluents s'avèrent relativement inefficaces en raison de la nature réfractaire des colorants.

Dans le chapitre suivant nous présenterons Les procédés d'oxydation avancée qui sont constitués une alternative adaptée à la décoloration et à la minéralisation des colorants synthétiques organiques.

Parmi ces techniques, la photocatalyse hétérogène, particulièrement sur le dioxyde de titane, s'est révélée comme un moyen potentiel pour l'élimination des polluants présents dans l'eau. La technique repose sur l'excitation d'un semi-conducteur ( $\text{TiO}_2$ ) par une source de lumière ultraviolette en phase aqueuse.

## LISTE DES FIGURES

### CHAPITRE I

**Figure I-1:** Colorant diazoïque dissymétrique.

**Figure I-2:** Exemple de colorant anthraquinonique.

**Figure I-3:** Structure de l'alizarine.

**Figure I-4:** Structure chimique des colorants nitrés.

**Figure I-5:** Conséquences de la bio-accumulation après déversement de substances toxiques (insecticides) dans un cours d'eau.

### CHAPITRE II

**Figure II-1:** Mode d'action de l'ozone dans l'eau.

**Figure II-2:** Représentation schématique des phénomènes de transport, de transfert et d'interactions dans une structure poreuse.

**Figure II-3:** configuration des bandes électroniques d'un matériau conducteur: deux cas possibles.

**Figure II-4:** Bandes électroniques d'un matériau isolant ou semi-conducteur.

**Figure II-5:** Evolution du nombre annuel de publications traitant de TiO<sub>2</sub> comme photocatalyseur.

**Figure II-6:** Maille élémentaire de TiO<sub>2</sub> rutile (Ti en bleu, O en rouge).

**Figure II-7:** Maille élémentaire de TiO<sub>2</sub> anatase (Ti en bleu, O en rouge).

**Figure II-8:** Maille élémentaire de TiO<sub>2</sub> brookite.

**Figure II-9 :** Spectre de la lumière avec la zone d'action du TiO<sub>2</sub>.

**Figure II-10:** Effet des dopants sur la photoactivité du TiO<sub>2</sub>.

**Figure II-11:** Représentation de la création des porteurs excités dans une particule de semi-conducteur.

**Figure II-12 :** Structure générale des Bisphénol.

**Figure II-13:** acide 1, 2,3-benzène tricarboxylique.

**Figure II-14:** L'acide cyanurique, comportant un cycle triazinique.

**Figure II-15:** Applications du dioxyde de titane.

**FigureII-16:** Revêtements anti-buée utilisant la superhydrophilie du dioxyde de titane activé.

**FigureII-17:** Carrelages auto-nettoyants

**FigureII-18:**Résultats obtenus pour les plaques protectrices d'éclairage public.

**Figure II-19:** Schéma d'un carrelage antiseptique.

**Figure II-20:**Purification de l'air et de l'eau par l'utilisation de dioxyde de titane.

### CHAPITRE III

**Figure III-1:** Structure Chimique du méthyle orange (MeO).

**Figure III-2:** Schéma du réacteur photochimique.

**Figure III-3:** Vue au microscope électronique à balayage (MEB) d'une poudre de PEG200

**Figure III-4:** Spectroscopie Raman de TiO<sub>2</sub> préparé avec le PEG200 a différentes températures. A et R indiquent l'anatase et le rutile respectivement.

**Figure III-5:** Spectre d'adsorption UV- visible de méthyle orange (15 mg L<sup>-1</sup>) en solution aqueuse.

**Figure III-6:** Etude de l'équilibre d'adsorption de MeO (15 mg L<sup>-1</sup>) sur le TiO<sub>2</sub> (1g L<sup>-1</sup>), pH<sub>naturel</sub>=6,34, V=70 ml.

**Figure III-7:** Cinétique de disparition du méthyle orange (15 mg L<sup>-1</sup>) en présence de TiO<sub>2</sub> (1g L<sup>-1</sup>), pH<sub>naturel</sub>=6,34, V=70 ml, T = 20 ± 2°C, λ<sub>irr</sub>=365 nm.

**Figure III-8:**Variation de ln C<sub>0</sub>/C en fonction du temps

**Figure III-9:** Cinétique de disparition du MeO (15 mg L<sup>-1</sup>) pour différentes concentrations de TiO<sub>2</sub>, pH<sub>naturel</sub> = 6,34, V = 70 ml, T = 20 ± 2°C, λ<sub>irr</sub> = 365 nm.

**Figure III-10:** Cinétique de disparition du MeO à différentes concentrations initiales en présence de TiO<sub>2</sub> (1 g L<sup>-1</sup>), pH<sub>naturel</sub> = 6,34, V = 70 ml, T = 20 ± 2°C, λ<sub>irr</sub> = 365 nm

**Figure III-11:** Influence du pH sur la cinétique de disparition du MeO (15 mg L<sup>-1</sup>) en présence de TiO<sub>2</sub> (1g L<sup>-1</sup>), T = 20 ± 2°C, V = 70 ml, λ<sub>irr</sub> = 365 nm.

**Figure III-12:** Influence de la concentration en NaCl sur la cinétique de minéralisation du MeO (15 mg L<sup>-1</sup>) en présence de TiO<sub>2</sub> (1 g L<sup>-1</sup>), pH = 3, V = 70 ml, T = 20 ± 2°C, λ<sub>irr</sub> = 365 nm.

**Figure III-13:** Influence du peroxyde d'hydrogène sur la cinétique de disparition du MeO ( $15 \text{ mg L}^{-1}$ ) en présence de  $\text{TiO}_2$  ( $1 \text{ g L}^{-1}$ ),  $\text{pH} = 3$ ,  $V = 70 \text{ ml}$ ,  $\lambda_{\text{irr}} = 365 \text{ nm}$   
 $T = 20 \pm 2^\circ\text{C}$ .

**Figure III-14:** Cinétique de disparition du MeO ( $15 \text{ mg L}^{-1}$ ) irradié à  $365 \text{ nm}$ ,  $\text{pH} = 3$ ,  
 $T = 20 \pm 2^\circ\text{C}$ ,  $V = 70 \text{ ml}$ .

**Figure III-15:** Cinétique de dégradation du MeO ( $15 \text{ mg L}^{-1}$ ) par photolyse en présence et en absence de  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $100 \text{ mg L}^{-1}$ ),  $\text{pH} = 3$ ,  $T = 20 \pm 2^\circ\text{C}$ ,  $V = 70 \text{ ml}$ ,  
 $\lambda_{\text{irr}} = 365 \text{ nm}$ .

**Figure III-16:** Cinétique de disparition du MeO ( $15 \text{ mg L}^{-1}$ ) en présence de  $\text{TiO}_2$  ( $1 \text{ g L}^{-1}$ ),  $\text{pH} = 3$ ,  $V = 70 \text{ ml}$ ,  $T = 20 \pm 2^\circ\text{C}$ ,  $\lambda_{\text{irr}} = 365 \text{ nm}$ .

**Figure III-17:** Effet du peroxyde d'hydrogène sur la cinétique de dégradation du MeO ( $15 \text{ mg L}^{-1}$ ) en présence de  $\text{TiO}_2$  ( $1 \text{ g L}^{-1}$ ),  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 100 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $\text{pH} = 3$ ,  
 $V = 70 \text{ ml}$ ,  $T = 20 \pm 2^\circ\text{C}$ .  $\lambda_{\text{irr}} = 365 \text{ nm}$ .

## CHAPITRE IV

**Figure IV-1:** Structure Chimique du l'acide benzoïque

**Figure IV-2:** Structure Chimique du pentachlorophénol

**Figure IV-3:** Schéma du réacteur photochimique

**Figure IV-4:** Evolution des spectres UV-Visible d'une solution de l'acide benzoïque ( $10 \text{ mg L}^{-1}$ ) irradiée à  $365 \text{ nm}$  en présence de ( $\text{TiO}_2$   $30 \text{ mg}$ ),  $T = 20 \pm 1^\circ\text{C}$ ,  $V = 70 \text{ mL}$ ,  $\text{pH}$  naturel  $\sim 3,8$ .

**Figure IV-5:** Evolution des spectres UV-Visible d'une solution de pentachlorophénol ( $10 \text{ mg L}^{-1}$ ) irradiée à  $365 \text{ nm}$  en présence de ( $\text{TiO}_2$   $30 \text{ mg}$ ),  $T = 20 \pm 1^\circ\text{C}$ ,  $V = 70 \text{ mL}$ ,  $\text{pH} \sim 6$ .

**REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

- [1] H Zollinger, Color chemistry, Syntheses, properties and applications of organic dyes and pigments. Third revised Edition WILEY-VCH, 1987.
- [2] Cooper. Colour in dyestuff effluent, the society of dyers and colourists, Oxford: Aden Press, 1995.
- [3] wikipédia (<http://en.wikipedia.org/wiki/thiazine>).
- [4] Fiche d'allergologie-dermatologie professionnelle: dermatose professionnelles aux colorants 100 TA 71.
- [5] Encyclopedia Universalis, DVD, 2007 Version 12.
- [6] C. Bauer, P. Jacques, A. Kalt, Photooxidation of an azo dye induced by visible light incident on the surface of TiO<sub>2</sub>. J. Photochem. Photobiol. A: chem., 2001, 140, 87-92.
- [7] U. Pagga, D. Brown, The degradation of dyestuffs part II: behaviour of dyestuffs in aerobic biodegradation tests. Chemosphere, 1986, 15, 4, 479-491.
- [8] Z. Guivacrch, Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée "Electro-Fenton": application à la minéralisation des colorants synthétiques, Thèse de Doctorat, Université de Marne-La-Vallée, 24 septembre 2004.
- [9] L. Rehn, Blasengeschwulste bei Fuschin arbeiten. Arch. Klin Chir, 1895, 50, 588.
- [10] IARC, World Health Organization International Agency for research on cancer, Monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to human. "Some industrial chemicals and dyestuffs", Lyon, France, 1982, Vol 29.
- [11] R.D. Combes, R.B. Haveland-Smith, A review of the genotoxicity of food, drug, and cosmetic colour and other azo, triphenylmethane and xanthene dyes. Mutation Research/Reviews in genetic toxicology, 1982, 98, 2, 101-243.
- [12] M.A. Brown, S.C Devito, Predicting azo dye toxicity. Critical review in Environ. Sc & Techn., 1993, 12, 3, 405- 414.
- [13] S. Tsuda, N. Matsusaka, H. Madarame, et al, The comet assay in eight mouse organs: result with 24 azo compounds. Mutation Research, 2000, 465, 11-26.
- [14] DEPA (Danish Environmental Protection Agency), Survey of azo-colorants in denmark, Toxicity and fate of azo dyes, 2000.



- [15] EPA, Integrated Risk Information System, Azobenzene CASRN 103-33-3, may 1998.
- [16] R.D. Combes, R.B. Haveland-Smith, A review of the genotoxicity of food, drug, and cosmetic colour and other azo, triphenylmethane and xanthene dyes. *Mutation Research/Reviews in genetic toxicology*, 1982, 98, 2, 101-243.
- [17] B.P. Cho, T. yang, L.R. blankenship, et al. Synthesis and characterization of N-demethylated metabolites of malachite green and leucomalachite green. *Chem. Res. Toxicol*, 2003, 16, 285-294.
- [18] C. Fernanes, V.S. Lalitha, V.K. Raok, Enhancing effect of malachite green on the development of hepatic pre-neo-plastic lesions induced by N-nitrosodiethylamine in rats. *Carcinogenesis*, 1991, 12, 839-845.
- [19] V.K. Raok, Inhibition of DNA synthesis in primary rat hepatocyte by malachite green: a new liver tumor promoter. *Toxicol. Lett.*, 1995, 81, 107-113.
- [20] S.J. Culp, F.A. Beland, R.H. Heflich, et al, Mutagenicity and carcinogenicity in relation to DNA adduct formation in rats fed leucomolachite green. *Mutation research*, 2002, 506-507, 55-63.
- [21] Colorants réactifs dans le secteur de l'ennoblissement textile: pathologies allergiques liées a leur utilisation 85 TF 98.
- [22] C. Romano, F. Sulotto, I. Pavan, Coll. A new case occupational asthma from reactive dyes with severe anaphylactic response to the specific challenge. *American journal of industrial medicine* 1992, 21, pp.209-216.
- [23] S.E. Manahan, *Environmental chemistry*, 6e Ed, U.S.A.: Lewis publisher, 1994.
- [24] Willmott N.J, Guthrie J.T, Nelson G. The biotechnology approach to colour removal from textile effluent. *JSDC*, 1998, 114, 38-41.
- [25] U. Pagga, D. Brown, The degradation of dyestuffs part II: behaviour of dyestuffs in aerobic biodegradation tests. *Chemosphere*, 1986, 15, 4, 479-491.
- [26] P. Servais, *La matière organique dans les milieux naturels*. Presse de l'école nationale des ponts et chaussés, octobre 1999, p. 49.
- [27] R. Ganesh, Fate of azo dye in sludges. Th: Chim. : Virginia polytechnic institute and state university: 1992, 193 p.
- [28] Santé Canada, Chloration de l'eau, votre santé et vous, mars 1999.
- [29] Santé Canada, Sous produits de désinfection (SPCD), texte préparé par le groupe de travail sur les SPCD, Nov 1999.

- [30] C. Mills, R.J. Bull, K.P. Cantor, et al, Risques pour la santé liés à la consommation de sous-produits de la chloration de l'eau potable : rapport d'un groupe d'experts. *Maladie chronique au Canada*, 1998, 19, 3.
- [31] S. Barclay, C. Buckley, Waste minimization guide for the textile industry, a step towards cleaner production, the pollution research group, University of Natal Durban, South Africa, for the South African. Water Research Commission, Janvier 2000, Volume 1.
- [32] T. Kurbus, Y.M. Slokar, E.A.M. Lemarechal, The study of the effect of the variables on H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV decoloration of vinylsulphone dye: part II. *Dyes Pigments*, 2002, 54, 67-78.
- [33] S. Taylor, E.P. Jacobs, Water treatment membrane processes, New York: McGraw-Hill, 1996, p. 9.1-9.70.
- [34] V. Calabro, G. pantano, R. kang, R. molinari, E. drioli, Experimental study on integrated membrane processes in the treatment of solutions simulating textile effluents. Energy and exergy analysis, *Desalination*, 1990, 78, 2, 257-277.
- [35] A.C. Raghacharya, Colour removal from industrial effluents – a comparative review of available technologies. *Chem. Eng. World*, 1997, 32, 53-54.
- [36] O.J. Hao, H. Kim, P.C. Chiang, Decolorization of wastewater. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, 2000, 30, 4, 449-505.
- [37] P.C. Vendeivere, R. Bianchi, W. Verstraete, Treatment and reuse from the textile wet-processing industry: review of emerging technologies. *J. Chem. Techn. Biotechn.*, 1998, 72, 289-302.
- [38] W. Eckenelder, Chemical oxidation, Lancaster: Eckenfelre, Bowers, Roth, 1992, Technomic Publishing Company Inc., p. 1-10.
- [39] H.R. Hitz, W. Huber, R.H. reed, The absorption of dyes on activated sludges. *J. Soc. Dyers and colorists*, 1978, 94, 2, 71-76.
- [40] U. Pagga, K. Taeger, Development of a method for adsorption of dyestuffs on activated sludge. *Wat. Res.*, 1994, 28, 5, 1051-1057.
- [41] K. Sanir, U.C. Banerjee, Decolorization of triphenylmethane dyes and textile and dye-stuff effluent by *Kurthia* sp. *Enzyme and microbial Tech.*, 1999, 24, 433-437.
- [42] E. Weber, N.L. Wolfe, Kinetic studies of reduction of aromatic azo compounds in anaerobic sediment/water systems. *Environ. Toxicol. Techn.*, 1987, 6, 911-920.

- [43] C.M. Carliell, S.J. Barclay, A. N. Naidoo, et al, Microbial decolorisation of a reactive azo dye under anaerobic conditions. *Water SA*, 1995, 21, 1, 61-69.

## CHAPITRE II

### TECHNIQUES D'OXYDATION AVANCEE (TOA)

#### INTRODUCTION

Dans ce chapitre, les techniques d'oxydation avancée existantes, les Paramètres influençant l'activité photocatalytique, Les composés organiques traités par photocatalyse, et les Applications du dioxyde de Titane sont également revus.

#### II-1- TECHNIQUES D'OXYDATION AVANCEE (TOA) [1]

Les techniques d'oxydation avancée sont des procédés de traitement d'eau ayant connu une évolution rapide au cours des vingt dernières années. Elles appartiennent à la dernière génération de techniques mises au point dans ce domaine. Elles ont pour but la minéralisation totale de polluants en CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O et composés inorganiques. Si la charge polluante est trop élevée ou le débit trop important pour une minéralisation totale, elles visent au moins la dégradation des polluants en composés moins toxiques et si possible moins concentrés. Ce sont des méthodes d'oxydation physico-chimique qui permettent la destruction des polluants cibles et non la séparation ou le changement de phase comme les procédés de séparation ou de transfert de matière. Elles fournissent une solution complète à l'abattement de pollution aqueuse et ne sont pas concernées par des problématiques d'élimination de déchets secondaires ou concentrés (filtrats, adsorbats, boues biologiques, etc.). De plus, elles fonctionnent à température et pression ambiante. Plusieurs études rapportent [2] que les composés non biodégradables sont souvent chimiquement très stables et difficiles à minéraliser de manière complète. C'est dans ce type de cas qu'il convient d'utiliser des techniques plus performantes que les procédés de purification classiques.

Toutes les TOA sont fondées sur le même principe de base : générer des espèces radicalaires très oxydantes, comme par exemple les radicaux hydroxyles  $\cdot\text{OH}$ , pour dégrader les polluants organiques. De par leur très forte réactivité, les radicaux hydroxyles sont des oxydants peu sélectifs, qui sont capables de dégrader toutes sortes de polluants. Les constantes de réaction des radicaux hydroxyles avec la plupart des composés organiques connus sont comprises entre  $10^6$  et  $10^9$  mol.L<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup> [2]. L'inconvénient de ces techniques est la consommation relativement importante de réactifs nécessaires à leur mise en oeuvre, ce qui les rend inappropriées car très coûteuses, pour traiter des effluents trop concentrés. Pour des concentrations en carbone organique supérieures à 5 g/L, il devient peu intéressant d'utiliser

des TOA. On pourra alors privilégier l'oxydation par voie humide, voire pour une charge organique très importante, l'incinération de l'effluent.

Les techniques d'oxydation fréquemment citées dans la littérature sont les suivantes :

- ❖  $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{Fe}^{2+}$ , aussi connue sous le nom de procédé Fenton.
- ❖  $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{Fe}^{3+}$  et  $\text{H}_2\text{O}_2 / (\text{Fe}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_3)^{3-} / \text{UV}$ , apparentées au procédé de Fenton.
- ❖  $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{Fe}^{2+} / \text{UV}$ , ou procédé Photo Fenton.
- ❖  $\text{O}_3 / \text{H}_2\text{O}_2$ .
- ❖  $\text{O}_3$ ,  $\text{O}_3 / \text{UV}$  ou  $\text{O}_3 / \text{Mn}^{2+} / \text{acide Oxalique}$ , qui sont différentes variantes du procédé d'ozonation.
- ❖  $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{UV}$
- ❖  $\text{TiO}_2 / \text{UV}$  aussi connue sous le nom de photocatalyse hétérogène.

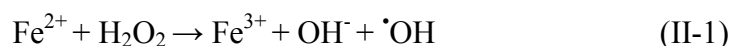
D'autres procédés ont émergé ces dernières années et peuvent être classés parmi les TOA, comme par exemple la sonolyse [3] ou la radiolyse. Nous allons présenter brièvement le principe physico-chimique des techniques listées ci-dessus, aboutissant à la génération de radicaux hydroxyles.

## II-1-1- Principe de fonctionnement des principales techniques d'oxydation avancée

### II-1-1-1-Procédé de fenton

Ce procédé a été découvert au siècle dernier par Henry John Horstman Fenton [4] mais fait encore l'objet d'un grand nombre de recherches dans le domaine du traitement d'eau [5].

C'est un procédé d'oxydation très simple produisant des radicaux hydroxyles à partir d' $\text{H}_2\text{O}_2$  et de  $\text{Fe}^{2+}$ .



Les radicaux  $\cdot\text{OH}$  générés par cette réaction peuvent ensuite dégrader les polluants organiques dissous dans l'effluent à traiter par une réaction d'oxydoréduction classique. Ce procédé est attractif car il a déjà prouvé son efficacité pour la dégradation et la minéralisation de nombreux polluants. De plus, le fer et le peroxyde d'hydrogène sont des réactifs relativement peu chers et non toxiques. Les inconvénients de ce procédé sont d'une part la génération de boues ferrugineuses et d'autre part la nécessité de contrôler le pH de manière très stricte pour un bon déroulement de la réaction.

### II-1-1-2-Procédé Photo Fenton

Le procédé Fenton est aujourd'hui moins étudié que le procédé Photo Fenton, qui a fait l'objet de nombreuses études ces dernières années [6]. La réaction de base de cette variante du procédé Fenton est toujours la réaction (II-1). Mais en présence d'un rayonnement UV ( $\lambda > 300$  nm), l'efficacité du procédé de Fenton est grandement améliorée. En présence d'un

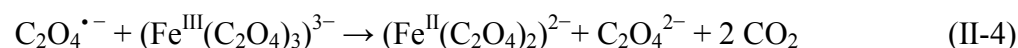
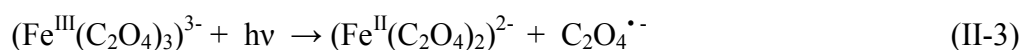
rayonnement UV, l'hydrolyse de complexes formés par  $\text{Fe}^{3+}$  entraîne la régénération de  $\text{Fe}^{2+}$  consommés par la réaction (II-1) et produit des radicaux hydroxyles additionnels selon (II-2) :



On a donc grâce à l'irradiation une régénération du catalyseur  $\text{Fe}^{2+}$  et une source supplémentaire de  $\cdot\text{OH}$ . Le procédé Photo Fenton est plus efficace que le procédé Fenton, mais présente les mêmes inconvénients : génération de boues ferrugineuses et nécessité d'un contrôle strict du pH ( $2,8 < \text{pH} < 3$ ).

### II-1-1-3- Procédé UV / $\text{Fe}^{3+}$ – Oxalate / $\text{H}_2\text{O}_2$

C'est une amélioration assez récente apportée au procédé Photo Fenton. Des études ont montré que ce procédé était plus efficace que le Photo Fenton traditionnel [7]. Il est fondé sur la série de réactions suivantes :



L'irradiation du complexe  $\text{Fe}^{3+}$ –Oxalate produit du dioxyde de carbone et des ions ferreux  $\text{Fe}^{2+}$  qui, combinés à du peroxyde d'hydrogène, procurent une source continue de réactif de Fenton. Il a été montré que pour la dégradation d'hydrocarbures, l'énergie consommée par ce procédé était égale à 20% de celle requise par le procédé Photo Fenton. Il existe plusieurs explications à ce phénomène :

- ❖ Les complexes  $\text{Fe}^{3+}$ –Oxalate absorbent la lumière sur une gamme de longueurs d'onde plus étendue que le  $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$  ( $200 < \lambda < 300 \text{ nm}$ )
- ❖ Le rendement quantique de formation de  $\text{Fe}^{2+}$  par cette technique est de l'ordre de 1 pour une longueur d'onde comprise entre 200 et 400 nm, alors qu'il est de l'ordre de 0,15 avec le procédé Photo Fenton à 313 nm.
- ❖ La présence dans l'eau de composés organiques absorbant la lumière aux alentours de 300 nm pénalise beaucoup plus le procédé Photo Fenton que celui-ci.

### II-1-1-4- $\text{H}_2\text{O}_2$ / UV

Le peroxyde d'hydrogène est introduit dans l'effluent à traiter. Le mélange subit ensuite une irradiation UV. Les longueurs d'onde choisies sont généralement dans le domaine de l'UVC ( $\approx 254 \text{ nm}$ ) [8] ou de l'UVA ( $\approx 365 \text{ nm}$ ) [9]. Certains auteurs ont aussi utilisé une

lampe à vapeur de mercure moyenne pression présentant des raies d'émissions en UVA, B et C [10]. Le rayonnement UV provoque le clivage homolytique de la molécule d' $\text{H}_2\text{O}_2$  :



La vitesse de décomposition photolytique du peroxyde d'hydrogène augmente en conditions basiques [11] mais en fonction du polluant à traiter, des auteurs ont prouvé que la décomposition pouvait être plus rapide en conditions acides [12]. Le procédé est donc très dépendant du pH.

Le principal inconvénient est que la présence de composés organiques dans l'eau provoque l'absorption d'une partie du rayonnement UV, ralentissant la vitesse de décomposition de  $\text{H}_2\text{O}_2$  en deux radicaux  $\cdot\text{OH}$ .

### II-1-1-5-Ozonation

L'ozone se décompose rapidement dans l'eau en une suite de réactions aboutissant à la formation d'espèces radicalaires très réactives :  $\cdot\text{OH}$  (radical hydroxyle),  $\text{O}_2^{\cdot-}$  (radical superoxyde),  $\text{HO}_2^{\cdot}$  (radical hydroperoxyle), etc. Cependant, les radicaux hydroxyles sont les plus intéressants pour l'oxydation de polluants, la réactivité de  $\text{O}_2^{\cdot-}$  et de  $\text{HO}_2^{\cdot}$  avec des composés organiques étant moins importante [12].

Dans l'eau, l'ozone moléculaire est instable. Outre son fort pouvoir d'oxydation induisant des réactions avec de nombreux substrats organiques ou minéraux, l'ozone peut se décomposer en espèces radicalaires sous l'effet des ions hydroxydes. Ces deux modes de décomposition de l'ozone sont schématisés par la Figure (II-1) et constituent ce que l'on appelle les modes d'action directs et d'action radicalaire de l'ozone.

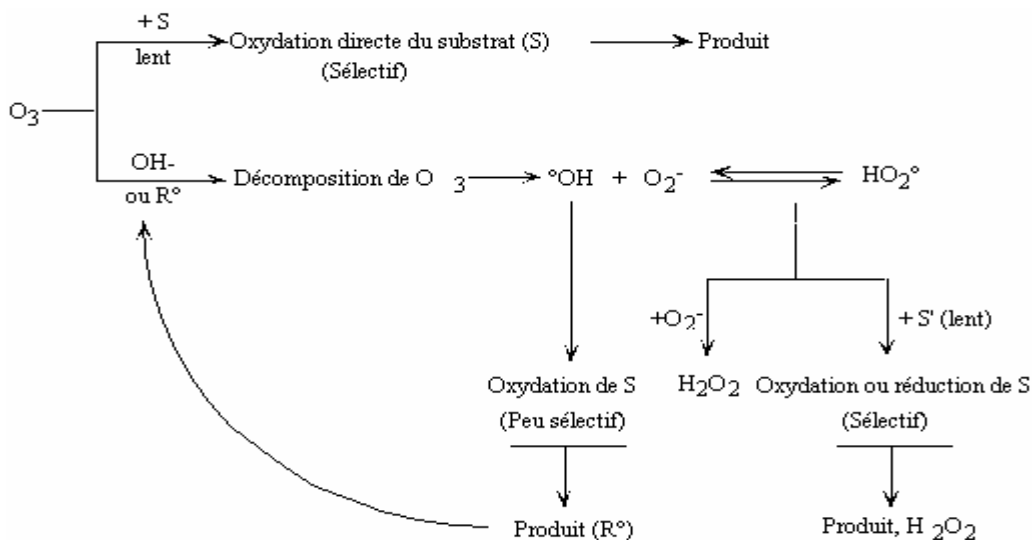
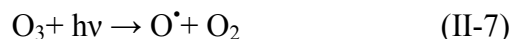


Figure II-1 : Mode d'action de l'ozone dans l'eau [13]

Les ions hydroperoxydes  $\text{HO}_2^\bullet$ , forme basique de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , peuvent jouer le même rôle d'initiateurs que les ions hydroxydes dans le cycle de décomposition de l'ozone et sont même beaucoup plus réactifs. L'ajout de peroxyde d'hydrogène dans un procédé d'ozonation augmentera donc la vitesse de décomposition de l'ozone et la production de radicaux hydroxyles. Le pH de la solution traitée est aussi primordial car c'est la forme basique du peroxyde d'hydrogène qui intervient dans le mécanisme réactionnel. Sa concentration est dépendante du pH ( $\text{pKa } \text{H}_2\text{O}_2/\text{HO}_2^\bullet = 11,6$ ).

### II-1-1-6- $\text{O}_3$ / UV

Le procédé  $\text{O}_3$  / UV, un peu plus complexe que les précédents, produit des radicaux hydroxyles par plusieurs voies réactionnelles. Les réactions initiales généralement citées sont les suivantes :



Ce schéma réactionnel permet de comprendre que le système  $\text{O}_3$  / UV peut être assimilé à un couplage des procédés d'oxydation  $\text{O}_3$  et  $\text{H}_2\text{O}_2$  / UV. La production de radicaux hydroxyles dépend donc à la fois de la décomposition de l'ozone dans l'eau et de celle de  $\text{H}_2\text{O}_2$  sous l'effet du rayonnement UV.

Les TOA les plus employées par les traiteurs d'eau ou les industrie rejetant des effluents aqueux sont, pour l'instant, les systèmes  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  et  $\text{O}_3/\text{UV}$ . Chacune de ces techniques ayant un mécanisme de fonctionnement assez semblable, elles sont généralement soumises aux mêmes inconvénients : piégeage des ions radicalaires par les ions carbonates ubiquistes dans les eaux par exemple, absorption d'une partie du rayonnement UV par les molécules organiques présentes en solution, dépendance aux conditions de pH et coût des installations de traitement. Cependant, leurs avantages sont non négligeables car ces techniques permettent de dégrader des composés récalcitrants qui ne sont détruits par aucune autre méthode de traitement. De nombreuses équipes travaillent donc à la mise au point de TOA alternatives, parmi lesquelles on trouve la photocatalyse hétérogène.

## II-2-PHOTOCATALYSE HETEROGENE

Les recherches sur la photocatalyse ont beaucoup progressé durant les années 70 en ce qui concerne le comportement photo-électrochimique des semi-conducteurs d'oxydes métalliques à large bande du gap, sous l'influence des travaux de Fujishima et Honda [14]. Vers le milieu des années 80, l'intérêt s'est reporté sur d'autres applications des oxydes



métalliques semi-conducteurs et la recherche s'est tournée vers leur utilisation pour la destruction de polluants par action photocatalytique. En 1977 Frank et Bard [15] ont examiné les premiers les possibilités qu'offre  $\text{TiO}_2$  pour décomposer le cyanure dans l'eau et ont de ce fait, suscité l'intérêt de son utilisation pour des applications environnementales. Un des enjeux de ce début de millénaire est la gestion de l'eau et de l'air. La photocatalyse est présentée pour le moment comme la technique "verte" par excellence, car elle utilise, dans certains cas, la lumière naturelle pour la réduction de la pollution [16].

### II-2-1-Catalyse, Catalyse hétérogène, Photocatalyse : Définitions

- ❖ **Catalyse** : La catalyse est l'action par laquelle une substance accélère une réaction chimique par sa seule présence, en se retrouvant intacte à l'issue de celle-ci. Cette substance, appelée catalyseur, est de plus utilisée en très petite quantité par rapport aux produits réactifs en présence. C'est l'association provisoire du catalyseur avec les réactifs qui permet un abaissement de l'énergie nécessaire à la réaction, appelée énergie d'activation. Le catalyseur offre aux réactifs mis en jeu un parcours énergétique simplifié ou abaissé, donc plus économique, tout en garantissant le même résultat final. Notons qu'un catalyseur, s'il accélère une réaction, ne peut rien contre la thermodynamique. Il ne catalysera aucune réaction thermodynamiquement défavorable.
- ❖ **Catalyseur** : Un catalyseur est une substance qui augmente notablement la vitesse d'une réaction sans être transformée de manière définitive. Elle est transformée de façon transitoire dans le processus réactionnel puis, du moins en principe, totalement régénérée. La présence du catalyseur ne modifie pas l'enthalpie libre de la réaction considérée et donc l'état d'équilibre susceptible d'être atteint en fin de réaction. Ceci implique que le catalyseur d'une réaction catalyse également la réaction inverse [17].
- ❖ **Catalyse hétérogène** : Le terme de photocatalyse a été introduit dans les années 1930 [18]. Il est à l'heure actuelle encore beaucoup sujet de débats. Par exemple, pour certains, l'idée de réaction photocatalytique n'est pas correcte [19]. Ils expliquent que lors d'une réaction photocatalytique, la lumière remplace le catalyseur, lequel est un réactif. En réalité, le terme de photocatalyse est plus large, et l'on s'accorde à dire qu'il est défini comme une modification de la vitesse d'une réaction chimique sous l'action de la lumière en présence d'une substance, appelée photocatalyseur [20,16].

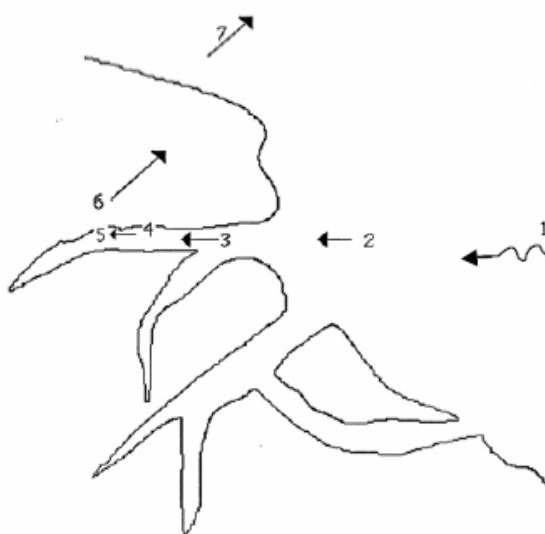
Il existe une très grande variété de catalyseurs, chacun adapté à la réaction souhaitée. Selon qu'ils sont solubles ou non dans le milieu réactionnel en jeu, on parle de catalyse homogène ou de catalyse hétérogène.

La photocatalyse est un cas particulier de catalyse hétérogène déclenchée par l'irradiation de matériaux semi-conducteurs avec des photons d'énergie adaptée au solide. Elle permet l'oxydation rapide jusqu'à la minéralisation complète de nombreux composés organiques, azotés, etc. adsorbés sur le catalyseur. Il faut en effet qu'il y ait transfert de masse du polluant de la phase fluide vers la surface du catalyseur pour qu'il puisse y avoir réaction. L'adsorption est la première étape nécessaire à toute réaction catalytique hétérogène [1].

## II-2-2-Adsorption à la surface d'un matériau poreux

### II-2-2-1-Transfert de masse et adsorption sur un solide

L'adsorption est une interaction entre une molécule adsorbable (adsorbat) et la surface d'un solide (le catalyseur hétérogène). Elle est due à des phénomènes de diffusion et à des interactions entre la surface de l'adsorbant et les molécules adsorbables. Elle est donc favorisée sur des matériaux ayant d'importantes surfaces spécifiques. Les réactions d'adsorption sont souvent exothermiques. De façon générale, le phénomène d'adsorption se décompose en plusieurs étapes décrites sur la Figure (II-2).



**Figure II- 2 :** Représentation schématique des phénomènes de transport, de transfert et d'interactions dans une structure poreuse [21].

- 1- Diffusion de la molécule d'adsorbat du fluide vers la couche limite.
- 2- Transfert à travers la couche limite (diffusion externe).
- 3- Diffusion dans le volume poreux
- 4- Adsorption en surface.

5- Diffusion de l'adsorbat en surface.

6- Conduction thermique dans la particule d'adsorbant due à corrélation de la réaction.

7- Conduction thermique dans la couche limite puis dans le fluide.

### II-2-2-2- Phénomène d'adsorption

On admet généralement que les réactions catalysées par des solides se déroulent entre espèces adsorbées à la surface du catalyseur. Il existe deux modes d'adsorption :

- ❖ La physisorption est une interaction physique. Les liaisons molécule-surface sont de faible énergie, en général, comprises entre 0 et 40 KJ/mol. Les éléments chimiques sont liés à la surface du solide par la formation de liaisons de type Van der Waals. Il n'existe pas de sites spécifiques d'adsorption et la couche adsorbée peut être multimoléculaire. Ce processus est instantané et ne réclame pas le franchissement d'une barrière énergétique. On distingue différents types d'interactions :

- interactions ioniques dites de Gouy-Chapman

- forces associées aux interactions entre des dipôles permanents (Forces de Keesom)

ou interaction entre dipôles permanents et dipôles induits (forces de Debye)

- forces de dispersion de London : l'interaction tire son origine des fluctuations de densité électronique au sein des liaisons qui créent à un instant donné un moment dipolaire instantané. Celui-ci entraîne la création d'un moment induit dans une autre molécule.

- ❖ La chimisorption est une interaction chimique. Les énergies de liaison mises en jeu sont de l'ordre de 40 kJ/mole et plus. C'est un phénomène qui, par sa spécificité, son énergie d'activation et sa chaleur dégagée, s'apparente à une réaction chimique entre une molécule en solution et la surface du support. Il y a formation de liaisons de type covalent (ou liaisons fortes) entre l'adsorbat et certains sites spécifiques de la surface. Ces interactions nécessitent donc la présence de fonctions de surface. C'est par exemple le cas pour le charbon actif ou le dioxyde de titane. La couche adsorbée est au mieux monomoléculaire. Ce phénomène est plus lent que la physisorption et nécessite une énergie d'activation. Il est à noter que la physisorption est souvent la première étape de la chimisorption et que l'apport d'une énergie d'activation (sous forme thermique par exemple) permet de franchir la barrière énergétique et l'établissement de la liaison covalente surface/adsorbat. Les phénomènes d'adsorption induisent une orientation de la molécule adsorbée à la surface du catalyseur [22].

### II-2-3- Dioxyde de titane (TiO<sub>2</sub>)

Le semi-conducteur le plus utilisé en photocatalyse est le dioxyde de titane. C'est le matériau le plus actif pour la dégradation de polluants et il présente de plus de nombreux

avantages : non toxique, stable, peu coûteux, l'utilisation d'additifs n'est pas nécessaire, il favorise la photodégradation d'une large gamme de polluants d'intérieur à température ambiante, c'est le photocatalyseur le plus efficace [23].

Le  $\text{TiO}_2$  appartient à la famille chimique des oxydes de métaux de transition. Il est produit industriellement depuis le début du 20<sup>ème</sup> siècle comme pigment pour peintures blanches, en remplacement des oxydes de plombs, très toxiques. La production actuelle de  $\text{TiO}_2$  dépasse les 4 millions de tonnes par année et est utilisée principalement pour les peintures, les plastiques, les papiers où  $\text{TiO}_2$  joue le rôle de pigment blanc et d'opacifiant. Une part plus réduite de la production globale est aussi consommée par l'industrie alimentaire (colorant) et pharmaceutique (dentifrice, excipient pour comprimés et gélules) [1].

### II-2-3-1-Généralités sur les oxydes semi- conducteurs a propriétés photocatalytiques

Les oxydes métalliques représentent une grande partie des semi-conducteurs utilisés pour leurs propriétés photocatalytiques. La liste des principaux solides est présentée dans le tableau II-1, avec les valeurs des potentiels de leur bande de valence (B.V), bande de conduction (B.C), l'énergie du gap et la longueur d'onde permettant d'activer le catalyseur. Pour franchir ce gap, la radiation doit être égale ou inférieure à l'énergie du gap [16].

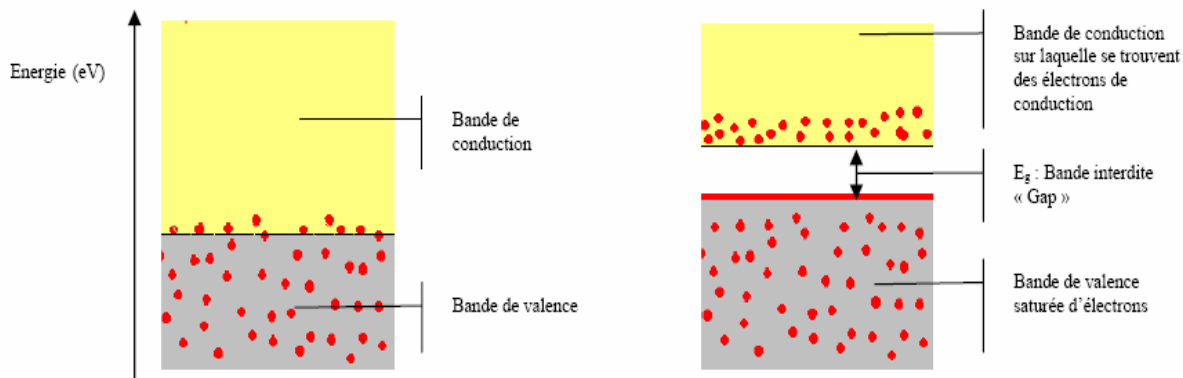
**Tableau II-1:** Positions des bandes de différents semi-conducteurs aux propriétés photocatalytiques en solution aqueuse à pH = 1[16].

| Semi-conducteur        | B.V.(V) | B.C.(V) | Gap(eV) | $\lambda$ (nm) |
|------------------------|---------|---------|---------|----------------|
| $\text{TiO}_2$ anatase | +3,1    | -0,1    | 3,2     | 387            |
| $\text{SnO}_2$         | +4,1    | +0,3    | 3,9     | 318            |
| $\text{ZnO}$           | +3,0    | -0,2    | 3,2     | 387            |
| $\text{ZnS}$           | +1,4    | -2,3    | 3,7     | 335            |
| $\text{WO}_3$          | +3,0    | +0,2    | 2,8     | 443            |
| $\text{CdS}$           | +2,1    | -0,4    | 2,5     | 496            |
| $\text{CdSe}$          | +1,6    | -0,1    | 1,7     | 729            |
| $\text{GaAs}$          | +1,0    | -0,4    | 1,4     | 886            |
| $\text{GaP}$           | +1,3    | -1,0    | 2,3     | 539            |

On considère les matériaux semi-conducteurs comme des conducteurs d'électrons dont la valeur de résistivité électrique à température ambiante est de l'ordre de  $10^2$  à  $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ . Ils

se situent donc entre les bons conducteurs ( $10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ ) et les isolants ( $10^{14}$  à  $10^{22} \Omega \cdot \text{cm}$ ) [24]. La résistivité électrique d'un semi-conducteur dépend fortement de la température.

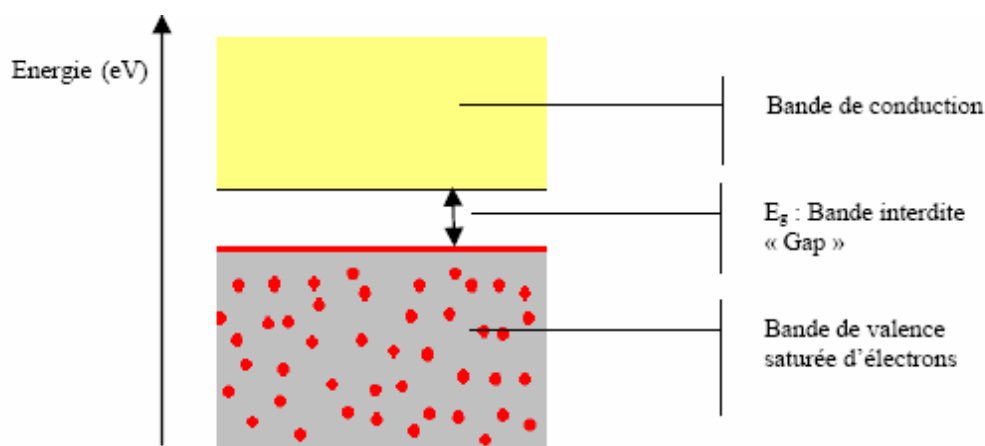
Un matériau conducteur possède soit des bandes de valence et de conduction situées sur des niveaux énergétiques se chevauchant (Figure II-3, gauche) soit des électrons libres se trouvant en permanence sur sa bande de conduction (Figure II-3, droite). C'est le cas des métaux, bons conducteurs électriques.



**Figure II-3:** configuration des bandes électroniques d'un matériau conducteur: deux cas possibles [1].

Dans un cristal non métallique, le phénomène d'interférence entre l'onde d'un électron (liée à la longueur d'onde et au mouvement de l'électron dans une bande d'énergie) et le champ électrique du réseau cristallin induit la formation des bandes d'énergie interdites inaccessibles aux électrons, aussi appelé « Gap ».

Isolants et semi-conducteurs possèdent une bande de valence totalement pleine (saturée) d'électrons et une bande de conduction totalement vide (Figure II-4). Dans le cas d'un isolant, le gap énergétique (bande interdite) entre les deux est tel (plusieurs eV) qu'en conditions « normales », ni un champ électrique, ni la température ne peuvent faire passer un électron de la bande de valence à la bande de conduction. Il existe cependant une tension de claquage (de valeur très élevée), qui pourra forcer le matériau à conduire les électrons si elle est appliquée.



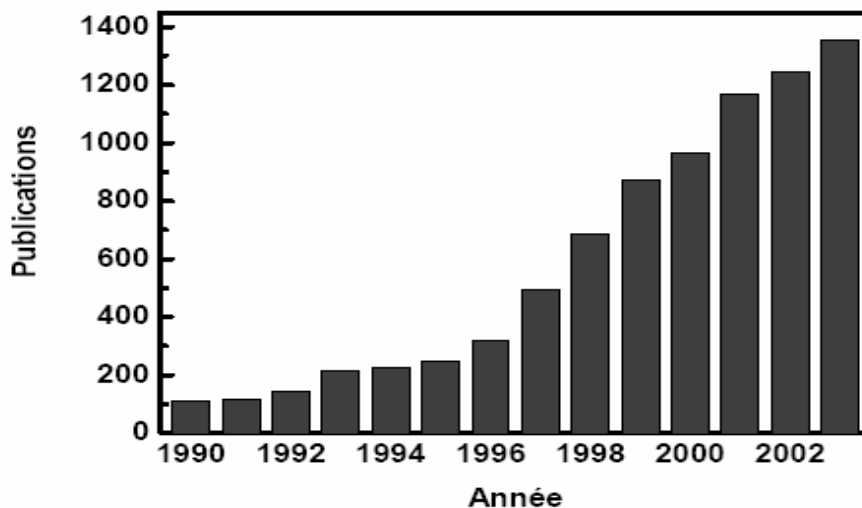
**Figure II-4:** Bandes électroniques d'un matériau isolant ou semi-conducteur [1].

Un semi-conducteur possède, comme les isolants, une bande d'énergie interdite entre sa bande de conduction et de valence. Cependant, sous l'effet d'un apport énergétique (élévation de température, champ magnétique, absorption de lumière), supérieur ou égal à la largeur de la bande interdite « Gap », certains de ses électrons de valence (liés à leurs atomes) peuvent être promus dans la bande de conduction et devenir des électrons de conduction. La place laissée vacante dans la bande de valence est appelée lacune électronique ou « trou ». Il y a formation d'une paire électron/trou. Si, au cours de son déplacement, l'électron de conduction ainsi formé reprend sa place originale dans la bande de valence, on parle de recombinaison directe électron/trou [1].

Il faut noter que la résistivité d'un conducteur croît avec la température. Dans le cas d'un semi-conducteur, la résistivité du matériau augmente lorsque la température diminue, jusqu'à devenir très importante lorsque l'on approche du zéro absolu. Si l'on atteignait le zéro absolu, un cristal pur, parfait, de n'importe quel semi-conducteur serait isolant. Les propriétés caractéristiques des semi-conducteurs sont liées à l'agitation thermique, aux impuretés et aux imperfections du réseau cristallin [24].

Parmi la liste des semi-conducteurs cités dans le tableau II-1,  $\text{TiO}_2$  s'est avéré le plus approprié pour la plupart des applications environnementales courantes. Comme l'on peut voir sur le graphique de la figure II-5, ces dix dernières années, le nombre de travaux sur  $\text{TiO}_2$  comme photocatalyseur a fortement augmenté. En effet, il est biologiquement et chimiquement inerte, résiste à la corrosion chimique et est très peu cher. D'autre part, le  $\text{TiO}_2$  présente un intérêt spécial car il utilise une partie de la lumière solaire, ceci étant dû à une séparation énergétique appropriée entre la B.V. et la B.C. L'oxyde de zinc,  $\text{ZnO}$ , semble tout

aussi utilisable que le  $\text{TiO}_2$ , mais il ne résiste pas aux solutions acides. D'autres semiconducteurs absorbent quant à eux une grande partie du spectre de la lumière solaire mais sont dégradés durant leur utilisation au cours des cycles photocatalytiques [16].



**FigureII-5 :** Evolution du nombre annuel de publications traitant de  $\text{TiO}_2$  comme photocatalyseur [16].

Il a été rapporté aussi que des oxydes mixtes tels que  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ ,  $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ ,  $\text{CrO}_3/\text{SiO}_2$  ou  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NiO}/\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ ,  $\text{MgO}/\text{TiO}_2$ ,  $\text{CaIn}_2\text{O}_4$  étaient des photocatalyseurs efficaces dans certaines réactions [25].

### II-2-3-2-Formes cristallines de $\text{TiO}_2$

L'oxyde de titane est un semi-conducteur qui existe sous différentes formes cristallographiques. L'oxyde le plus faible est  $\text{TiO}$ . Il appartient à la grande famille des oxydes  $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$  qui sont décrits comme ayant une structure cristalline déformée de type CS, et qui incluent la phase Magnéli ( $4 \leq n \leq 9$ ). Le plus grand oxyde est  $\text{TiO}_2$ , qui existe sous différentes formes cristallines : le rutile, l'anatase, la brookite, et un grand nombre de phases obtenues sous hautes pressions (Tableau II.2). Pour ajouter à cette complexité, le  $\text{TiO}_2$  peut accepter les formes non stœchiométriques  $\text{TiO}_{2-x}$  [26].

**Tableau II-2:** Le dioxyde de Titane [23].

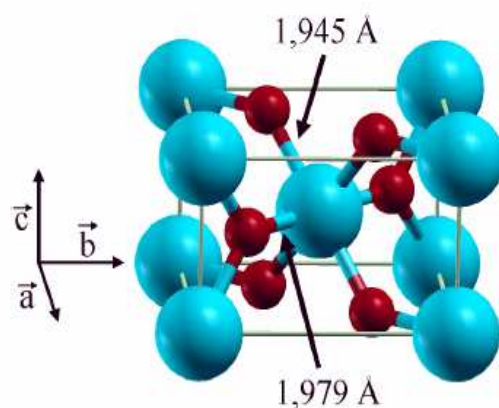
| Nom  | Dioxyde de Titane, Oxyde de titane(IV), Titania |                      |                |
|--|---|----------------------|----------------|
| Formule Chimique   | TiO <sub>2</sub>                                |                      |                |
| Masse molaire gmol <sup>-1</sup>                             | 79,890  |                      |                |
| Apparence  | Solide blanc                                    |                      |                |
| Phase Cristalline  | Rutile  | Anatase              | Brookite       |
| Système cristallin   | Quadratique                                     | Quadratique          | Orthorhombique |
| Groupe   | P4 <sub>2</sub> /mnm                            | I4 <sub>1</sub> /amd | Pbca           |
| a (Å)  | 4,5845  | 3,7842               | 9,184          |
| b (Å)  | -   | -                    | 5,447          |
| c (Å)  | 2,9533  | 9,5146               | 5,145          |
| Densité  | 4,27  | 3,89                 | 4,12           |
| Volume d'espace par unité TiO <sub>2</sub> (Å <sup>3</sup> ) | 31,0  | 34,1                 | 32,2           |

#### ❖ Le rutile

La structure TiO<sub>2</sub> rutile, dont la maille élémentaire est quadratique (figure II-6), se décrit comme un empilement hexagonal compact d'atomes d'oxygène dont un site octaédrique sur deux est occupé par un ion Ti<sup>4+</sup>. Dans sa forme stoechiométrique, le réseau de Bravais est tétragonal et contient six atomes par maille [27].

La forme utilisée dans les différents usages industriels est presque toujours la forme rutile. Ohmori a montré que les performances photocatalytiques du rutile dépendaient fortement du procédé de préparation et de la nature du composé à traiter. Dans l'industrie, les poudres de TiO<sub>2</sub> sont principalement produites par l'attaque d'acide sulfurique sur de l'illménite (Fe<sub>II</sub>Ti<sub>IV</sub>O<sub>3</sub>, minéral naturel contenant entre 45% et 65% en masse de TiO<sub>2</sub>) ou par le procédé mis en place par Du Pont de Nemours où l'extraction du titane se fait par carbochloration, entre 800°C et 1000°C, à partir de minerais riches en TiO<sub>2</sub> [28,16].





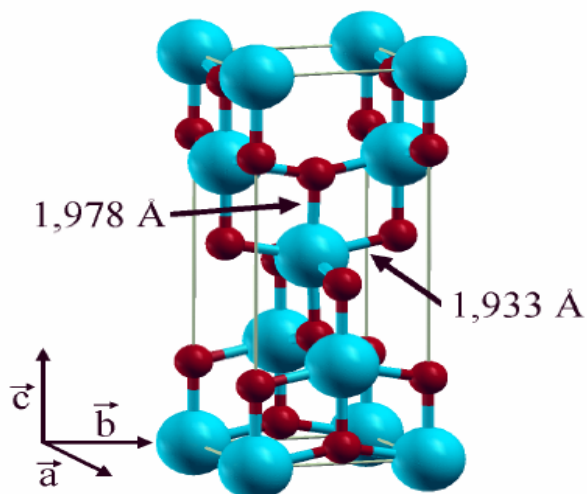
**Figure II-6:** Maille élémentaire de  $\text{TiO}_2$  rutile (Ti en bleu, O en rouge) [29].

#### ❖ L'anatase

L'anatase, qui, on le verra, montre une activité photocatalytique supérieure à celle du rutile, est également une forme de dioxyde de titane cristallisant dans le système quadratique.

Alors que le rutile se présente sous la forme de longs prismes, l'anatase se trouve sous la forme d'octaèdres. Au-delà de  $700^\circ\text{C}$ , l'anatase se transforme en rutile. De tels effets de température seront utilisés par la suite pour obtenir les phases cristallines voulues.

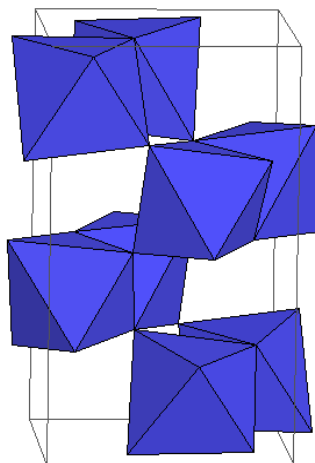
La structure cristalline de l'anatase est nettement plus complexe que celle du rutile. Les octaèdres y ont été « déformés ». La maille est représentée sur la figure II-7.



**Figure II-7:** Maille élémentaire de  $\text{TiO}_2$  anatase (Ti en bleu, O en rouge) [29].

#### ❖ La brookite

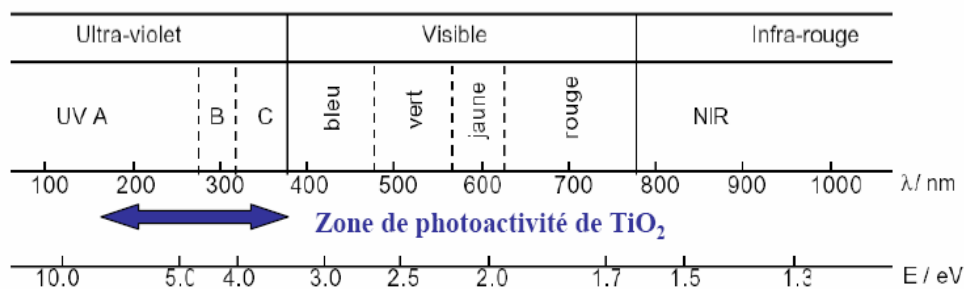
La brookite est orthorhombique et est principalement observée à haute température. Ses propriétés ne seront pas détaillées ici car cette phase n'a jamais été rencontrée lors de cette étude [27].



**Figure II-8:** Maille élémentaire de  $\text{TiO}_2$  brookite [23].

### II-2-3-3-Utilisation photocatalytique du $\text{TiO}_2$ dans le visible [16].

La lumière utilisable pour les réactions photocatalytiques avec  $\text{TiO}_2$ , est limitée à des longueurs d'ondes inférieures à 400 nm, c'est-à-dire dans l'ultraviolet (UV) (figure II-9).



**Figure II-9 :** Spectre de la lumière avec la zone d'action du  $\text{TiO}_2$  [11].

Des matériaux pouvant travailler dans le visible sont plus souhaitables en terme d'utilisation de la lumière naturelle. En effet, seulement 5% de la lumière solaire est utilisée dans le cas de l'anatase. Pour cette raison, le dopage de  $\text{TiO}_2$  anatase a été étudié pour déplacer son gap dans le visible.

Il a été montré que le dopage par différents métaux de transition comme V, Cr, Mn, Fe et Ni, permet un décalage vers le visible de la bande d'absorption du  $\text{TiO}_2$ . Ce décalage dépend de la quantité de dopant introduite. L'efficacité dans le décalage est la suivante :  $\text{V} > \text{Cr} > \text{Mn} > \text{Fe} > \text{Ni}$ . Ceci permet d'utiliser la lumière solaire plus efficacement et ce jusqu'à 20% à 30% de mieux [30]. Les résultats d'une étude récente [31], montrant l'augmentation de

l'activité photocatalytique du  $\text{TiO}_2$  dopé par des ions de métaux de transitions sont présentés sur la figure II-10.

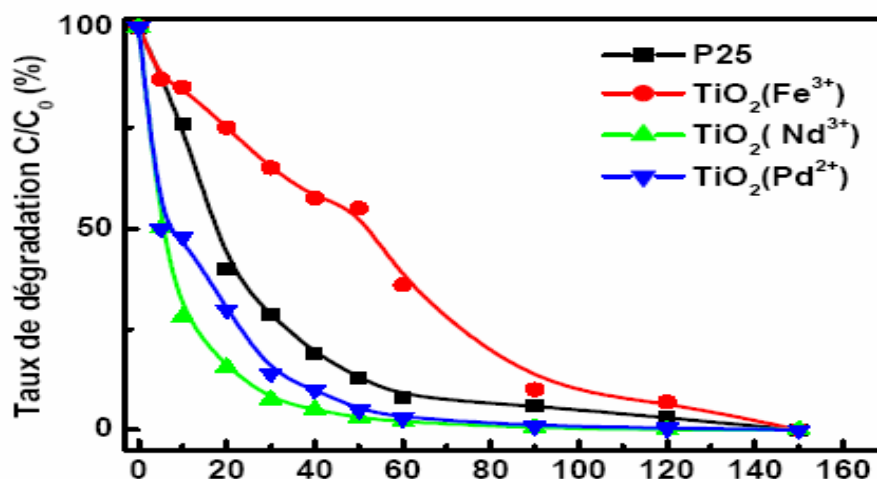


Figure II-10: Effet des dopants sur la photoactivité du  $\text{TiO}_2$  [31].

#### II-2-4- Principe de la photocatalyse hétérogène

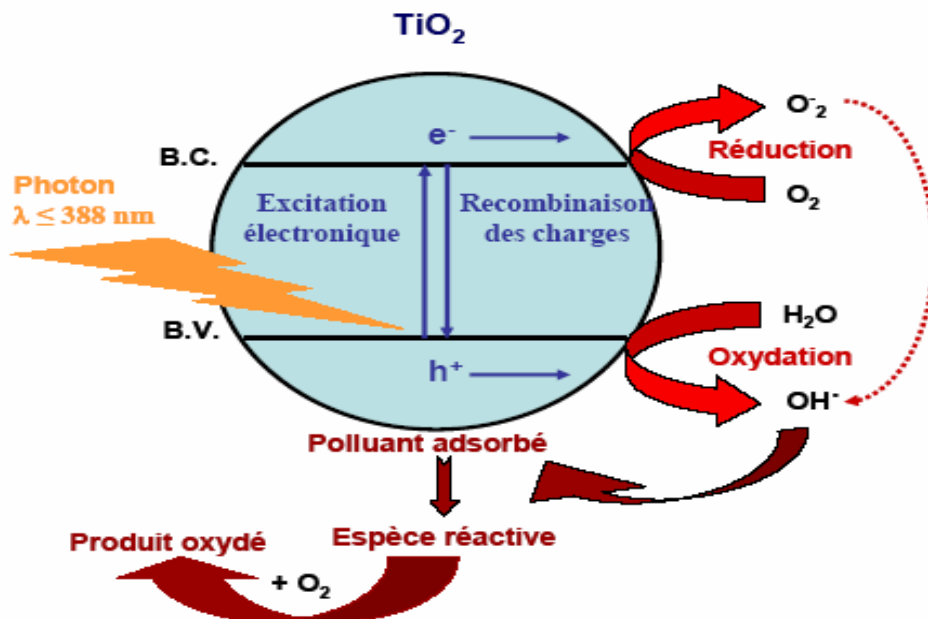
La photocatalyse peut induire de nombreux types de réactions: oxydations partielles [32] ou totales [33], déshydrogénations, transfert d'hydrogène [34], échanges isotopiques [35], déposition métalliques [36], destruction de polluants en phase aqueuse ou gazeuse [37]. Ces deux derniers points impliquent l'appartenance de la photocatalyse à l'ensemble des TOA employées en traitement d'eau ou d'air [1].

Comme pour tout procédé incluant des réactions en phase hétérogène, le procédé photocatalytique peut être divisé en cinq étapes [38]:

1. Transfert des molécules réactives dispersées dans le fluide vers la surface du catalyseur;
2. Adsorption des molécules réactives sur la surface du catalyseur;
3. Réaction sur la surface de la phase adsorbée;
4. Désorption des produits;
5. Éloignement des produits de l'interface fluide/catalyseur [23]

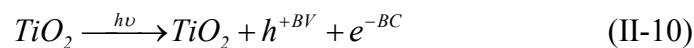
La réaction photocatalytique se produit lors de l'étape 3. Quand un catalyseur semi-conducteur de type oxyde ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ) ou chalcogénure ( $\text{CdS}$ ,  $\text{ZnS}$ ) est illuminé par des photons d'énergie égale ou supérieure à la largeur de bande interdite  $E_g$  ( $h\nu \geq E_g$ ), il y a absorption de ces photons et création, dans la masse du solide, de paires électron-trou qui se

dissocient en photoélectrons libres dans la bande de conduction et en photo-trous dans la bande de valence (Figure II.11) [23].



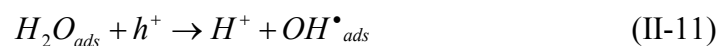
**Figure II-11:** Représentation de la création des porteurs excités dans une particule de semi-conducteur d'après [16].

Ce qui peut s'écrire dans le cas de  $\text{TiO}_2$  :



Les trous  $h^+$  réagissent alors avec des donneurs d'électrons tels que l'eau, les anions  $\text{OH}^-$  adsorbés et des produits organiques  $R$  eux aussi adsorbés à la surface du semi-conducteur.

Ces différentes réactions sont présentées à l'aide des réactions (II- 11) à (II- 13) pour former alors des radicaux hydroxyles  $\cdot\text{OH}$  et  $\cdot R$  [39] :



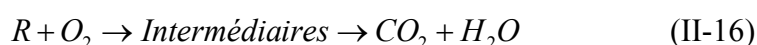
Les électrons quant à eux réagissent avec des accepteurs d'électrons tels que le dioxygène pour former alors des radicaux superoxydes [40]. Cette réaction (II- 14) est très importante car c'est elle qui limite la recombinaison des charges :



En l'absence d'accepteur et de donneur d'électrons appropriés, on assiste alors à la recombinaison trou/électron, cette réaction est très rapide, de l'ordre de la picoseconde [41] :



Cette dernière réaction explique l'importance de l'eau et de l'oxygène dans le processus photocatalytique [42]. La recombinaison trou/électron est donc le facteur qui limite l'efficacité de cette méthode car il a été montré que la probabilité de recombinaison est d'environ 99,9%. En résumé la réaction globale de la dégradation totale d'un polluant organique, R, peut s'écrire:



Il faut donc être conscient qu'il y a la formation de produits intermédiaires de dégradation, qui, même à l'état de traces, peuvent se révéler dangereux pour l'homme et son environnement. Les applications sont à envisager de préférence dans des milieux aérés [11].

## II-2-5-Paramètres influençant l'activité photocatalytique

### II-2-5-1- Photolyse directe [26]

La dégradation photochimique d'une molécule nécessite l'absorption d'une radiation de longueur d'onde appropriée. Lors de l'absorption des photons, les molécules passent à un état excité et cet excès d'énergie peut être dissipé par plusieurs voies de désactivation qui entraînent :

- ❖ Des modifications physiques : processus de désactivation radiatifs (fluorescence) ou non radiatif (transfert d'énergie à une molécule ou photosensibilisation, transition d'un excité à un autre état d'énergie inférieure).
- ❖ Des modifications chimiques : la molécule peut subir une modification directe de son état excité en produit stable ou conduire à un intermédiaire réactif par exemple un radical, capable d'amorcer une réaction en chaîne.

Ces modifications peuvent avoir lieu sur la molécule isolée ou faire intervenir un autre réactif, par exemple l'oxygène.

Le domaine de longueur d'onde utilisé se situe généralement entre 200 et 700 nm (U.V. et visible). Les radiations dans le proche infrarouge sont trop peu énergétiques pour amorcer ces réactions chimiques.

Cependant, la photodégradation est très lente. Par exemple, il faut dix jours pour diminuer de 50% une solution d'acrinathrin à 50 mg/L. Une solution de 100 mg/L de pentachlorophénol, à pH 7,3, est décomposée de moitié en 48 heures.

#### II-2-5-2-Effet de la surface spécifique [16]

Dans de nombreuses réactions photocatalytiques, il est possible de trouver une relation linéaire entre la vitesse de dégradation et la quantité de substrat adsorbé à la surface du photocatalyseur. Quand on augmente la surface spécifique (aire développée par unité de masse de solide photocatalytique), sans en changer les propriétés de surface, la vitesse de réaction entre les  $e^-$  et les  $h^+$  avec le substrat devient plus rapide du fait du nombre plus important de molécules adsorbées entourant les paires  $e^-h^+$ . Ainsi une surface spécifique plus grande permet d'envisager une activité photocatalytique plus importante.

#### II-2-5-3-Influence du pH [26]

Le pH en solution aqueuse affecte énormément le  $TiO_2$  sur sa charge de surface et la taille des agrégats. Le pH pour lequel la charge de surface de l'oxyde est nulle s'appelle Point de Zéro Charge ( $pH_{PZC}$ ), il est 6,5 environ pour le  $TiO_2$ . Avant et après ce pH, la surface de l'oxyde est chargée :



Dans ces conditions, si l'on envisage la dégradation photocatalytique de composés organiques ionisés, leur dégradation sera très affectée par le pH. En effet, il peut y avoir des interactions répulsives entre le polluant ionisé et la charge de surface du photocatalyseur diminuant la probabilité de rencontre avec le photocatalyseur.

#### II-2-5-4-Influence de la concentration initiale en polluant modèle de Langmuir-Hinshelwood [26]

Beaucoup d'auteurs affirment que, pour une faible variation, l'expression de la vitesse de photominéralisation des polluants organiques suit la loi de Langmuir-Hinshelwood (L-H). Quatre cas ont alors possible :

- ❖ La réaction a lieu entre deux substances adsorbées : le radical et le polluant
- ❖ La réaction se produit entre un radical en solution et le polluant adsorbé
- ❖ La réaction se produit entre un radical de la surface et le polluant en solution
- ❖ La réaction se produit entre les deux espèces en solution

Dans tous les cas, l'expression de l'équation est similaire au modèle de L-H. Pour les études cinétiques seulement, il n'est pas possible de déterminer si le processus a lieu à la surface du catalyseur ou en solution. Bien que l'isotherme de L-H a été rapidement utilisé

dans la modélisation, il est généralement admis que la constante de vitesse et l'ordre sont « apparents ». Ils servent à décrire la vitesse de dégradation, et peuvent être utilisés pour optimiser un réacteur, mais ils n'ont pas de réalité physique, et ne peuvent être utilisés pour identifier les réactions de surface.

Dans le traitement des données à partir du modèle de L-H, il est admis que les réactions se produisent à la surface du catalyseur. Dans ces conditions, deux situations extrêmes sont définies pour illustrer l'adsorption à la surface du catalyseur :

- a- Le substrat et l'eau sont en compétition d'adsorption sur les sites actifs du catalyseur,
- b- Le réactant et le solvant sont adsorbés à la surface sans compétition sur les mêmes sites actifs du catalyseur.

Si l'on applique le modèle de L-H, la vitesse de réaction,  $v$ , est proportionnelle à la fraction de surface recouverte par le polluant,  $\theta_x$ . L'expression que l'on obtient s'écrit pour les deux cas :

$$\text{Cas (a)} \quad v = -\frac{dC}{dt} = k_r \theta_x = \frac{k_r KC}{1 + KC + K_s C_s} \quad (\text{II-19})$$

$$\text{Cas (b)} \quad v = -\frac{dC}{dt} = k_r \theta_x = \frac{k_r KC}{1 + KC} \quad (\text{II-20})$$

Où  $k_r$  est la constante de vitesse de la réaction,  $K$  est la constante d'adsorption du réactant,  $C$  est la concentration au temps  $t$ ,  $K_s$  est la constante d'adsorption du solvant et  $C_s$  la concentration en solvant (dans l'eau  $C_s \approx 55,5$  M). Comme  $C_s \gg C$  et  $C_s$  pratiquement constant, la partie recouverte par l'eau est toujours identique. En intégrant l'équation précédente, on obtient :

$$\text{Cas (a)} \quad \ln\left(\frac{C_0}{C}\right) + \frac{K}{1 + K_s C_s} (C_0 - C) = \frac{k_r K}{1 + K_s C_s} t \quad (\text{II-21})$$

$$\text{Cas (b)} \quad \ln\left(\frac{C_0}{C}\right) + K(C_0 - C) = k_r K t \quad (\text{II-22})$$

Quand  $C_0$  est très faible, l'équation peut être réduite en une équation de cinétique de premier ordre :

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = k' t \quad (\text{II-23})$$

Avec  $k'$ , la constante de vitesse apparente.

Ainsi, si l'on trace  $\ln(C_0/C)$  en fonction du temps, et si la dégradation suit un mécanisme de L-H, une droite est obtenue. La pente de cette droite permet alors de déterminer

la constante de vitesse apparente  $k'$ . Pour connaître  $k_r$  et  $K$ , il est nécessaire de dégrader le substrat à différentes concentrations  $C_0$ .

#### **II-2-5-5-Influence du flux lumineux [16]**

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

#### **II-2-5-6-Influence de la température [26]**

Le système photocatalytique ne requiert pas de chaleur car il s'agit d'un processus d'activation photonique. L'énergie d'activation vraie est nulle, bien que l'énergie d'activation apparente  $E_a$  soit très faible (quelques kJ/mol) pour une gamme de température de 20-80°C. Cependant, à très faible température (-40, -0°C), l'activité diminue et l'énergie d'activation  $E_a$  devient positive. A l'inverse, aux « grandes » températures (70, -80°C) pour différents types de réactions photocatalytiques, l'activité diminue et l'énergie d'activation  $E_a$  devient négative. Ce comportement peut être expliqué à partir des mécanismes de Langmuir-Hinshelwood. La diminution de la température favorise l'adsorption, qui est un phénomène spontanément exothermique. De plus, la faible température favorise également l'adsorption des produits de réaction. Au contraire, quand la température augmente au dessus de 80°C, proche du point d'ébullition de l'eau, l'adsorption exothermique des polluants est défavorisée. Cette absence d'apport de chaleur est très attractive pour le traitement de l'eau car il n'est pas nécessaire de la refroidir après le traitement photocatalytique.

#### **II-2-5-7-Influence de la concentration en catalyseur [26]**

Dans un photoréacteur statique ou dynamique, la vitesse de réaction initiale est directement proportionnelle à la masse de catalyseur engagée. Cela indique que le système catalytique est vraiment hétérogène. Cependant, à partir d'une certaine valeur, la vitesse de réaction devient indépendante de la masse en catalyseur. Cette limite dépend de la géométrie et des conditions de travail du photoréacteur. En effet, pour une quantité bien définie de  $TiO_2$ , il est nécessaire de connaître la surface de catalyseur effectivement irradiée. Quand la



concentration en catalyseur est très grande, la lumière atteint difficilement le cœur du réacteur.

Un grand nombre de chercheurs se sont intéressés à l'influence de la concentration en catalyseur sur l'efficacité du procédé. Malgré des résultats différents, l'idée qui émerge est que la radiation incidente dans le photoréacteur et le chemin optique est fondamental dans la détermination de la concentration optimale en catalyseur :

- ❖ Si la lampe est dans le réacteur, la concentration optimale en  $\text{TiO}_2$  est très grande (environ plusieurs grammes par litre de solution) si le chemin optique est court (plusieurs mm). Dans les autres cas, plusieurs centaines de mg sont nécessaires pour un chemin optique de quelques cm.
- ❖ Si la lampe est à l'extérieur du réacteur, mais que le chemin optique est court (1 à 2 cm), la vitesse maximale est obtenue avec une concentration en  $\text{TiO}_2$  de 1 à 2 g/L.
- ❖ Si la lampe est à l'extérieur du réacteur, mais que le chemin optique est de plusieurs centimètres, la concentration en catalyseur appropriée est de plusieurs centaines de milligrammes par litre de solution.

Dans tous les cas décrits, un effet d'écran est produit quand la concentration en  $\text{TiO}_2$  est très grande. La vitesse de réaction diminue à cause d'une opacité de la solution qui empêche le catalyseur d'être illuminé. De plus, la taille des particules joue également sur l'opacité de la solution.

#### II-2-5-8-Influence de rendement quantique [16]

En photochimie, le terme rendement quantique,  $\Phi$  est utilisé pour évaluer les résultats obtenus et comparer différentes conditions expérimentales.  $\Phi$  est défini comme le rapport entre le nombre de molécules qui ont réagi,  $\Delta n$ , et la quantité de photons absorbés par le système  $N_a$  :

$$\Phi = \frac{\Delta n}{N_a} \quad (\text{II-24})$$

En pratique, la quantité de photons absorbés par le catalyseur est très difficile à déterminer. Pour la calculer, il faudrait que l'on soit capable pour chaque expérience :

- ❖ d'évaluer l'absorption de la lumière d'un mélange réactif très complexe qui change de composition au cours de la réaction,
- ❖ de déterminer le flux de photons qui arrive à la surface du catalyseur,
- ❖ d'estimer la part de photons qui sont absorbés et diffusés.

Dans la partie expérimentale, nous n'étudierons pas ce paramètre.

### II-2-5-9-Influence de la cristallinité du catalyseur [16]

La vitesse de dégradation de certains polluants peut varier en fonction du catalyseur utilisé. Cela dépend fortement du mode de préparation du  $\text{TiO}_2$  et des conditions expérimentales. La différence de photoactivité entre l'anatase et le rutile, les deux principales formes cristallines de  $\text{TiO}_2$ , est difficile à expliquer. Il a été montré que les vitesses de recombinaison trou/électron sont significativement différentes entre l'anatase et le rutile; la vitesse étant beaucoup plus grande pour le rutile, l'anatase est considérée comme la forme la plus active. La recombinaison joue un rôle néfaste sur la vitesse de photodégradation des polluants car elle limite la formation des radicaux hydroxyles nécessaires aux réactions comme on l'a vu précédemment. Les facteurs électroniques ne sont pas suffisants pour expliquer la différence de photoréactivité entre les deux phases, et plusieurs paramètres physico-chimiques peuvent être considérés:

- ❖ la surface hydroxylée du catalyseur est le paramètre le plus important car les groupements hydroxyles sont essentiels dans le mécanisme de photodégradation. La présence de groupements hydroxyles à la surface du  $\text{TiO}_2$  favorise l'adsorption de  $\text{O}_2$  qui est réductible par capture d'électrons photoproduits ; la taille des particules est un autre paramètre important;
- ❖ la surface spécifique du catalyseur elle est inversement proportionnelle à la taille des particules et joue un rôle important dans les interactions catalyseur/polluants. Il a été montré que plus la surface spécifique est grande, plus les polluants peuvent s'adsorber à la surface du catalyseur et peuvent réagir rapidement avec les radicaux hydroxyles formés à la surface du  $\text{TiO}_2$ .

### II-2-6-Composés organiques traités par photocatalyse [1]

#### II-2-6-1-Acides carboxyliques

Le traitement photocatalytique des acides carboxyliques concerne un grand nombre d'industries (nucléaire, agroalimentaire, etc.) où ils sont abondamment employés comme agents nettoyants entre autres. Les acides carboxyliques sont progressivement dégradés en  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$ . Seul l'acide formique l'est en une seule étape.

Pour les acides carboxyliques à chaînes plus longues, les sous-produits de dégradation formés sont d'autres acides carboxyliques, des alcools, des aldéhydes ou des alcanes. Les intermédiaires formés semblent dépendre de la teneur en oxygène dissout de la solution. La dégradation peut avoir lieu en l'absence ou en présence d'oxygène, mais les mécanismes de dégradation peuvent être modifiés.

Les vitesses de dégradation observées peuvent dépendre du pH de la solution, par exemple l'acide maléique (cis-HOOC-C=C-COOH), l'acide fumarique (trans-HOOC-C=CCOOH), ou l'acide oxalique (HOOC-COOH). Pour un pH inférieur au PZC de TiO<sub>2</sub>, soit environ 6,5, la surface de TiO<sub>2</sub> est chargée positivement. L'adsorption de composés chargés négativement (par exemple les acides carboxyliques, si le pH de la solution est supérieur à leur pKa) est favorisée et la cinétique de dégradation suit le modèle LH. Pour un pH supérieur au PZC, la surface de TiO<sub>2</sub> est chargée négativement et l'adsorption des acides carboxyliques (et de tout autre composé chargé négativement) est défavorisée. La dégradation des trois diacides précédemment cités a tout de même été réalisée à rendement correct pour un pH supérieur au PZC de TiO<sub>2</sub>.

Lors de la dégradation des acides carboxyliques, l'attaque directe des fonctions carboxyliques par les trous positifs h<sup>+</sup> de la bande de valence de TiO<sub>2</sub> est connue sous le nom de réaction « photo-Kolbe ».

#### **II-2-6-2-Phénols, Acide benzoïque et dérivés (composés aromatiques)**

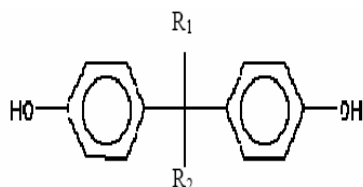
La dégradation du phénol et de ses dérivés a été largement étudiée car ces composés sont présents dans de nombreux effluents industriels. Leur structure est relativement simple et comporte un cycle aromatique.

Le mécanisme de dégradation du phénol peut varier suivant la concentration initiale de ce composé. Dans une gamme de concentration inférieure à 100 mg/L, le mécanisme privilégié est l'attaque par les radicaux <sup>•</sup>OH et l'hydroxylation du cycle comme première étape de la dégradation. Pour des concentrations très élevées, supérieures à 1g/L, la surface de TiO<sub>2</sub> est plus largement couverte par le phénol adsorbé et moins de photons parviennent à activer la surface du catalyseur. Le mécanisme de destruction du phénol par génération de radicaux hydroxyles et hydroxylations successives devient alors minoritaire. Cependant le phénol est tout de même dégradé par la formation de composés peroxydés à la surface du catalyseur.

En règle générale, la cinétique de dégradation photocatalytique d'un composé aromatique est influencée par le nombre, la nature électronique et dans certains cas par la position des substituants. Mentionnons le cas de l'hydroquinone et du catéchol, car ils sont détectés comme intermédiaires de dégradation du phénol. La plupart du temps, les positions para, ortho ou meta des substituants -NO<sub>2</sub>, -Cl, -OH ou -COOH n'influencent pas les vitesses de dégradation photocatalytique des composés aromatiques qui les portent, excepté pour la famille des dihydroxybenzènes, à laquelle appartiennent le catéchol (1,2-dihydroxybenzène) et l'hydroquinone (1,4-dihydroxybenzène) ainsi que le résorcinol (1,3-dihydroxybenzène).

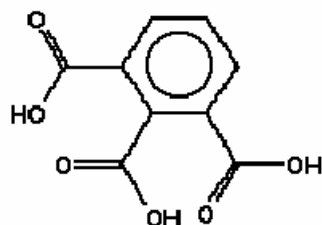
Dans ce cas, la vitesse de dégradation photocatalytique décroît dans l'ordre résorcinol > hydroquinone > catéchol.

Pour les bisphénols (Figure II-12), qui sont des perturbateurs endocriniens, le groupement méthylène reliant les deux phénols influe sur les intermédiaires réactionnels détectés en solution lors de la dégradation photocatalytique.



**Figure II-12** : Structure générale des Bisphénol - Bisphénol A :  $R_1 = R_2 = \text{CH}_3$  / 4,4' Éthylidènebisphénol :  $R_1 = \text{H}$ ,  $R_2 = \text{CH}_3$  / 4,4' méthylènebisphénol :  $R_1 = R_2 = \text{H}$

Les acides polycarboxyliques comprenant un cycle aromatique (acide 1,2,3- , 1,2,4 benzène tricarboxylique, (voir Figure II-13), ou 1,2,3,5-benzène tétracarboxyliques) se dégradent suivant le modèle cinétique de L-H et sont totalement minéralisés par photocatalyse. La première étape de dégradation est l'hydroxylation du cycle benzénique après attaque par un radical hydroxyle  $\cdot\text{OH}$ , ou l'attaque directe des fonctions carboxyliques par les trous positifs  $\text{h}^+$  de la bande de valence de  $\text{TiO}_2$  (réaction photo-Kolbe).



**Figure II-13** : acide 1, 2,3-benzène tricarboxylique

### II-2-6-3-Composés chlorés

Plusieurs composés chlorés comme le trichloréthylène, le tétrachloréthylène, le 1,3-dichlorobenzène, le dichlorométhane, le 2- ou 4-chlorophénol, ou le 2, 4-dichlorophénol sont largement employés comme solvants industriels. Ils sont toxiques et persistants dans l'environnement et ont causé de nombreuses pollutions des eaux et des sols. C'est la grande stabilité de la liaison C-Cl qui explique la non-biodégradabilité et la persistance de ces molécules.

La dégradation de ces composés par photocatalyse a été étudiée. Elle est possible mais demande un contrôle soigné des intermédiaires de réaction. Certaines études ont en effet démontré la présence d'autres composés organochlorés très toxiques parmi les sous-produits de dégradation de ces composés. La minéralisation complète a toutefois été atteinte. La minéralisation de ces composés organochlorés par photocatalyse commence par l'hydroxylation du cycle aromatique puis aboutit à l'ouverture du cycle et à la formation de composés aliphatiques. Les premiers intermédiaires réactionnels classiques sont des organochlorés de type chlorophénol, mais aussi du phénol, de la benzoquinone ou de l'hydroquinone.

#### II-2-6-4-Composés azotés

La dégradation des composés azotés comme les amines ou les amides par photocatalyse conduit à la formation de  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$  ou  $\text{N}_2$  selon le pH, la concentration en oxygène dissout et l'état d'avancement de la réaction. Par exemple, les groupements amines et amides sont majoritairement minéralisés en ions  $\text{NH}_4^+$  alors que les groupes hydroxylamine du N-hydroxysuccinimide étaient photocatalytiquement convertis majoritairement en ions  $\text{NO}_3^-$ . Il a aussi été prouvé que, dans le cas de composés (ici l'amarante, colorant alimentaire) présentant une fonction azoïque (double liaison  $-\text{N}=\text{N}-$ ), l'azote de la double liaison était directement minéralisé et dégagé sous forme de diazote  $\text{N}_2$ . La rupture de la liaison C-N semble plus rapide que la rupture de la liaison C-C par photocatalyse.

Il faut également aborder le cas du cycle triazinique, comportant trois atomes de carbone et trois atomes d'azote, comme le montre la formule développée de l'acide cyanurique (Figure II-14).

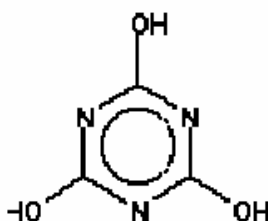


Figure II-14 : L'acide cyanurique, comportant un cycle triazinique.

#### II-2-6-5-Composés soufrés

La photodégradation des composés soufrés a été assez peu étudiée, bien qu'ils soient présents en quantités importantes dans les résidus pétroliers responsables de nombreuses pollutions marines. A part quelques travaux récents, le sujet est assez peu exploré dans la

littérature. L'oxydation photocatalytique du 2-méthylthiophène a, par exemple, été effectuée dans une suspension aqueuse de  $\text{TiO}_2$ , auquel un solvant a été ajouté pour dissoudre le composé. Des intermédiaires hydroxylés tels que les hydroxythiophènes ont été détectés, suggérant une dégradation par attaque de radicaux hydroxyles sur le cycle thiophène.

#### **II-2-6-6-Substances humiques**

Les substances humiques sont une famille de macromolécules organiques à la structure générale complexe et mal définie. Elles sont constituées d'un réseau de chaînes carbonées et de fonctions souvent oxygénées ; carbonyles, acide carboxylique, hydroxyle, phénol, méthoxyle, ou quinone. La dénomination «substances humiques» regroupe les acides fulviques et les acides humiques. Ce sont ces molécules qui sont responsables de la coloration brun/jaune de certaines eaux naturelles. Elles représentent aussi une partie de la matière organique d'effluents industriels comme les lixiviats de décharge. Ces molécules sont formées naturellement durant la dégradation biologique de fibres végétales ou de résidus bactériens.

La minéralisation totale par photocatalyse de substances humiques est possible et conduit à la formation de nombreux intermédiaires réactionnels, dont certains sont biodégradables, ce qui est intéressant pour les traitements biologiques et certains réfractaires à la photocatalyse.

#### **II-2-6-7-Pesticides**

De nombreux pesticides sont dispersés dans l'environnement et principalement dans les eaux naturelles, suite à leur utilisation agricole. Ces composés sont généralement persistants en milieu naturel et toxique pour les êtres vivants qui les ingèrent. Ils peuvent provoquer des cancers ou des malformations chez les nouveaux nés. Ils sont donc peu biodégradables et actifs à très faible dose. Leur utilisation et leur taux de rejet dans les eaux sont strictement réglementés. La dégradation photocatalytique de nombreux pesticides a déjà été entreprise, ils sont, la plupart du temps, totalement minéralisés si le temps d'irradiation est suffisamment long. Seuls les pesticides contenant un cycle triazinique, stable aux attaques oxydantes, ne sont pas totalement minéralisés. Le sous-produit organique final est l'acide cyanurique, non toxique. Certaines équipes mettent en garde contre l'apparition de sous-produits de dégradation plus toxiques que le produit initial.

#### **II-2-6-8-Huiles**

Les dérivés huileux peuvent être dégradés par photocatalyse, même en présence d'eau marine salée. La photodégradation semble produire des sous-produits moins dangereux que la combustion.

### II-2-6-9-Colorants

Les colorants sont une source de pollution aquatique majeure dans plusieurs pays en voie de développement ayant une forte activité textile comme le Vietnam, le Maroc et la Tunisie avec lesquels le LACE est en collaboration. 700000 tonnes de colorants sont produites annuellement dans le monde, la moitié étant constituée par des colorants azoïques. La part rejetée comme effluent est estimée à 15% de ce total. Les colorants textiles sont souvent peu biodégradables et s'accumulent dans l'environnement. Les colorants alimentaires semblent en revanche plus accessibles à la biodégradation. La première étape de la dégradation photocatalytique de colorants azoïques est parfois la rupture de la double liaison -N=N-, provoquant une décoloration de l'effluent. Le modèle de LH semble adapté pour décrire la cinétique de photodégradation de bon nombre de colorants.

### II-2-7-Application du dioxyde de Titane [43]

Il existe de nombreux exemples d'applications environnementales de la photocatalyse qui sont déjà ou sont sur le point d'être industrialisées. C'est au Japon que l'on trouve une concrétisation de la plupart de ces applications. Les principales applications peuvent être résumées par le schéma II-15.

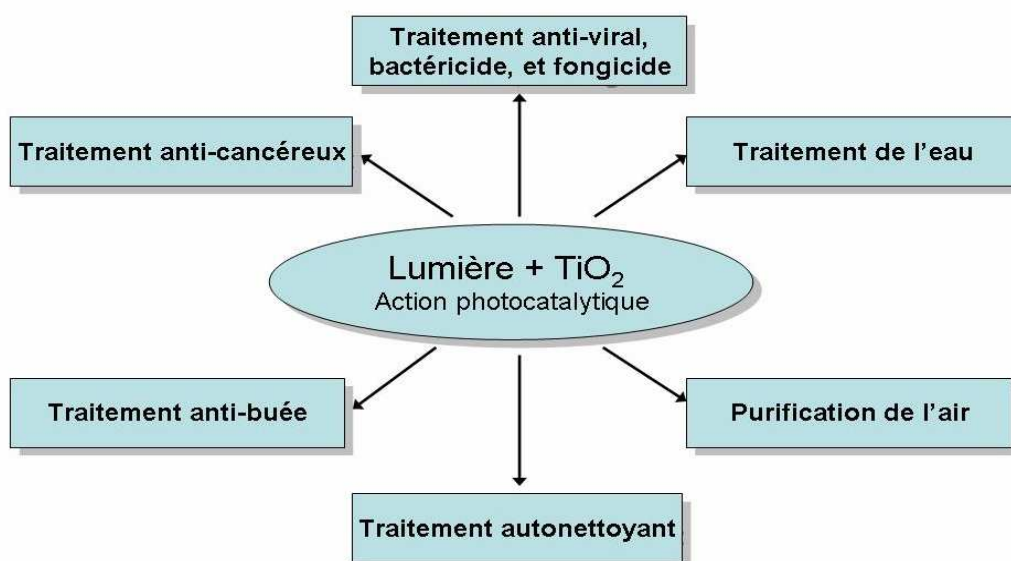


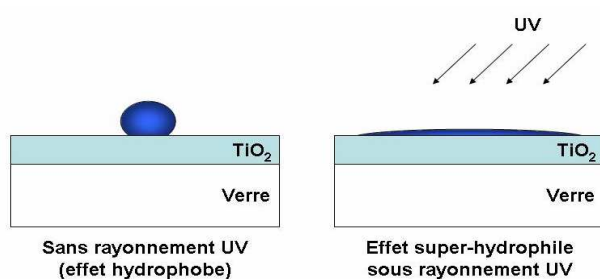
Figure II-15: Applications du dioxyde de titane [43]

#### II-2-7-1-Traitement anti-buée

En général, lorsque de l'air très humide entre en contact avec une vitre, de petites gouttes d'eau se forment et la vitre devient embuée. Cependant, sur des vitres recouvertes d'une couche de dioxyde de titane, les minuscules gouttelettes d'eau se regroupent pour

former une sorte de fine nappe d'eau plane et continue. Ceci est dû aux propriétés superhydrophiles du dioxyde de titane.

Le caractère hydrophile ou non d'un matériau se mesure grâce à l'angle de mouillage, c'est-à-dire l'angle que fait la goutte avec la surface du matériau. Plus cet angle est faible, plus l'hydrophilie est importante. Avant exposition au rayonnement ultraviolet, cet angle est de 40 °C pour les couches minces de dioxyde de titane, ce qui permet à l'eau de s'organiser sous forme de petites gouttes. En revanche, lorsque que le dioxyde de titane est irradié, cet angle augmente jusqu'aux environs de 180 °C et l'eau prend alors la forme d'un film fin et étendu. Cette fine couche d'eau a alors un comportement optique proche de celui d'une feuille de verre. Lorsque le dioxyde de titane est utilisé seul, cet effet superhydrophile disparaît dès que l'exposition aux ultraviolets cesse. Cependant, si le dioxyde de titane est couplé avec du Silica gel, ce phénomène se poursuit même dans l'obscurité.



(a) Hydrophilie et angle de mouillage

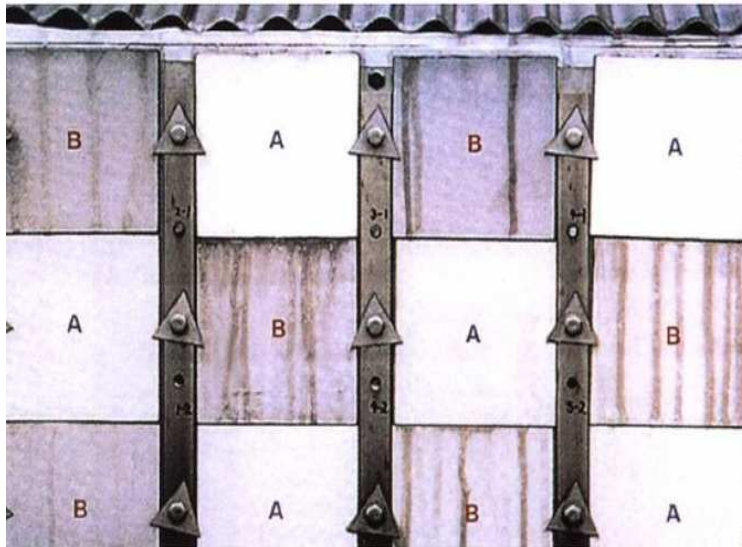
(b) Un exemple de traitement anti-buée [16]

**FigureII-16:** Revêtements anti-buée utilisant la superhydrophilie du dioxyde de titane activé

### II-2-7-2-Tentes et carrelage autonettoyants

Les propriétés superhydrophiles du dioxyde de titane sont aussi utilisées pour la fabrication de tentes ou de carrelages autonettoyants en extérieur. En effet, grâce à l'angle de mouillage faible lorsque le dioxyde de titane est irradié, les impuretés présentes sur le matériau sont fixées de manière plus lâche sur sa surface. De l'eau courante (pluie, . . .) va alors emporter avec elle toutes les substances organiques et inorganiques présentes initialement sur la surface. Cette application est particulièrement efficace, comme leur montre la figure ci-dessous où la moitié des plaques de céramique ont été traitées avec du dioxyde de titane.





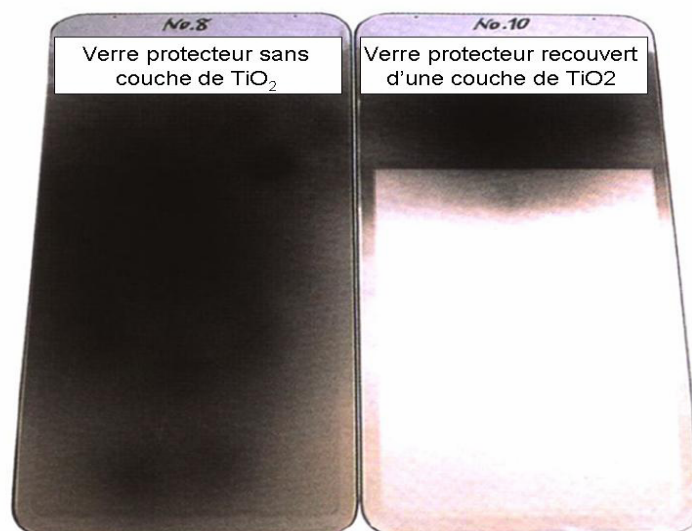
A : Carreau recouvert d'une couche de dioxyde de Titane

B : Carreau ordinaire

**FigureII-17:** Carrelages auto-nettoyants [16]

### II-2-7-3-Eclairage autonettoyant dans les tunnels

Les glaces qui recouvrent les lampes dans les tunnels sont particulièrement exposées aux particules émises par les pots d'échappement des voitures. Il en résulte une opacification rapide et progressive de ces glaces ce qui peut diminuer jusqu'à 70 % la luminosité des lampes installées. Une solution à ce problème consiste à déposer une couche de dioxyde de titane à la surface des verres protecteurs. La lumière nécessaire à l'activation du dioxyde de titane est alors directement issue des lampes elles-mêmes. On a pu voir précédemment que le pouvoir autonettoyant d'une couche de dioxyde de titane était très faible en intérieur et a fortiori dans un tunnel à cause de l'absence de rayonnement ultraviolet solaire. Cependant, les verres protecteurs étant presque en contact avec la lampe, ils reçoivent une intensité lumineuse suffisante pour que des réactions photocatalytiques se produisent. De plus, un verre protecteur peut ne pas être parfaitement transparent ce qui assouplit les contraintes liées au dépôt de la couche de dioxyde de titane.



**FigureII-18:**Résultats obtenus pour les plaques protectrices d'éclairage public

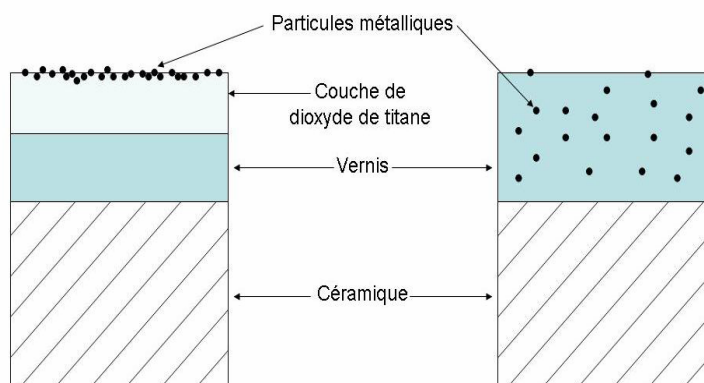
#### II-2-7-4-Carrelage bactéricide et antiviral

Les bactéries et les virus peuvent être décomposés à la surface de carrelages recouverts d'une couche de dioxyde de titane grâce au fort pouvoir oxydant de ce dernier. Cette propriété est notamment utilisée dans les salles d'opération de certains hôpitaux. En effet, en recouvrant les murs et le sol de carrelage possédant une couche de dioxyde de titane à leur surface, les bactéries et les virus présents dans l'air ambiant sont tués dès qu'ils arrivent au contact du carrelage. On assainit de cette manière non seulement les murs et le sol mais aussi l'air ambiant. Néanmoins, les réactions photocatalytiques nécessitent une importante quantité de lumière. Bien que plus lumineuse qu'une pièce normale, une salle d'opération ne permet pas une réactivité suffisante. Afin de résoudre ce problème, il est courant d'incorporer des cations d'argent ou de cuivre à la couche de dioxyde de titane. Ces deux métaux ont de plus des propriétés bactéricides, ce qui renforce l'efficacité du carrelage.

Dans la pratique, les cations métalliques sont déposés sous forme de sel au dessus de la couche de dioxyde de titane. On expose ensuite le carrelage à un rayonnement ultraviolet. Les cations métalliques sont alors réduits photocatalytiquement sous leur forme métallique en très fines particules accrochées à la surface du carrelage.

L'action conjuguée du dioxyde de titane et des métaux présents en surface permet au carrelage ainsi traité d'être particulièrement efficace dans la lutte contre les bactéries et autres virus. Ainsi, des études ont montrées que 99, 9 % des bactéries les plus communes, comme *Escherichia coli*, sont détruites en moins d'une heure dans une salle d'opération où un tel carrelage a été utilisé. Le traitement au dioxyde de titane combiné au dépôt de cations

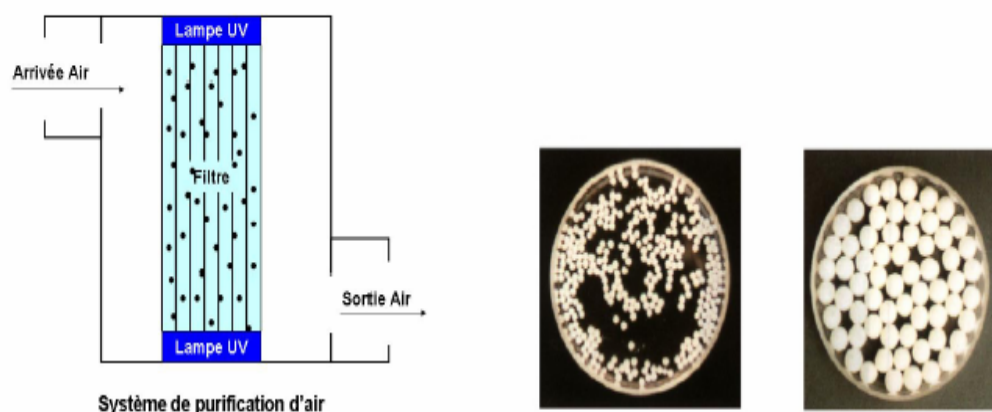
métalliques permet donc de réduire les risques d'infections nosocomiales des patients affaiblis par une opération.



**Figure II-19:** Schéma d'un carrelage antiseptique - le nombre de particules métalliques à la surface du carrelage est beaucoup plus important en présence de dioxyde de titane, ce qui rend l'action bactéricide et antivirale plus efficace [43]

#### II-2-7-5-Purification de l'eau et de l'air

Les propriétés bactéricides vues dans l'application précédente peuvent aussi être utilisées pour purifier l'air. Pour cela, il suffit d'incorporer du dioxyde de titane au filtre d'un purificateur d'air. Les bactéries, germes et autres polluants sont alors piégés par ce filtre et il suffit d'irradier le dioxyde de titane afin que les réactions photocatalytiques qui s'ensuivent démarrent. Cette irradiation est facile à mettre en œuvre en incorporant au système une ou plusieurs lampes ultraviolettes. Il n'y a alors aucun risque d'exposition des usagers aux rayons ultraviolets produits par ces lampes, puisque ces dernières sont enfermées à l'intérieur même des systèmes d'aération. Ces purificateurs d'air peuvent être destinés à assainir une petite pièce mais aussi incorporés à des systèmes d'aération beaucoup plus imposants, comme ceux présents dans les hôpitaux ou dans les grands immeubles. De même, afin de purifier l'eau, l'une des solutions consiste à recouvrir des pastilles avec du dioxyde de titane. Celui-ci va alors, comme précédemment, détruire les bactéries et autres germes. La purification sera de même plus efficace si ces pastilles sont exposées à un rayonnement ultraviolet. Les avantages de cette méthode de purification de l'eau sont nombreux. Tout d'abord, elle ne laisse pas de résidus chimiques présents à l'issue de la purification. Ensuite, il est très facile de retirer les pastilles au dioxyde de titane une fois que le travail est terminé. Enfin, ces pastilles sont utilisables de très nombreuses fois puisque le dioxyde de titane n'est pas détruit lors des réactions.



(a) Schéma d'un purificateur d'air utilisant du dioxyde de titane

(b) Photographies de pastilles à base de dioxyde de titane

**Figure II-20:** Purification de l'air et de l'eau par l'utilisation de dioxyde de titane [43]

### II-3-CONCLUSION

Après Cette étude bibliographique, nous avons montré l'intérêt de l'utilisation du  $\text{TiO}_2$  comme photocatalyseur. Les procédés de destruction des polluants organiques en solution aqueuse par photocatalyse ont reçu ces dernières années beaucoup d'attention dans le cadre de la purification de l'eau. Le rayonnement utilisé permet l'activation du photocatalyseur en accélérant les réactions de dégradation et la sérialisation du milieu en inhibant l'action des microorganismes.

Nous envisageons l'application de la photocatalyse pour l'élimination de deux types de polluants: les colorants modèle, le méthyle orange et les composés aromatiques modèle le pentachlorophénole et l'acide benzoïque, l'application de la photodégradation direct et catalysée par les procédés  $\text{TiO}_2/\text{UV}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  et  $\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$  du méthyle orange.

## **LISTE DES TABLEAUX**

### **CHAPITRE II**

**Tableau II-1:** Positions des bandes de différents semi-conducteurs aux propriétés photocatalytiques en solution aqueuse à pH = 1.

**Tableau II-2:** Le dioxyde de Titane.

**REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

- [1] R. Huchon, Activité photocatalytique de catalyseurs déposés sur différents supports («MEDIAS») application a la conception d'un photoréacteur pilote, Thèse de Doctorat, université Claude Bernard- Lyon I.
- [2] R. Andreatti, V. Caprio, A. Insola, R. Marotta, *Catalysis Today*, Volume 53, Issue 1, (1999), 51-59.
- [3] C. Pétrier, A. Francony, *Ultrasonics Sonochemistry*, Volume 4, Issue 4, (1997), 295-300.
- [4] H.J.H Fenton, *Journal of the Chemical Society, London*, 65, (1894), 899-910.
- [5] F. J. Rivas, V. Navarrete, F. J. Beltrán, J. F. García-Araya, *Applied Catalysis B:Environmental*, Volume 48, Issue 4, 8 (2004), 249-258.
- [6] P. Pichat, *Water Science and Technology*, Volume 35, Issue 4, (1997), 73-78.
- [7] A. Safarzadeh-Amiri, R. James- Bolton, R. Stephen- Cater, *Solar Energy*, Volume 56, Issue 5, (1996), 439-443.
- [8] P. Mazellier, A. Rachel, V. Mambo, *Journal of Photochemistry and Photobiology A:Chemistry*, Volume 163, Issue 3, (2004), 389-393.
- [9] M. Muruganandham, M. Swaminathan, *Dyes and Pigments*, Volume 62, Issue 3, (2004), 269-275.
- [10] P. K. Malik, S. K. Sanyal, *Separation and Purification Technology*, Volume 36, Issue3, (2004), 167-175.
- [11] O. Legrini, E. Oliveros, A. M. Braun, *Chemical Review*, volume 93, issue 2, (1993), 671- 698.
- [12] Y. Moussa, H. Aleboye, *Dyes and Pigments*, Volume 66, Issue 2, (2005), 129-134.
- [13] J. Hoigne, H. Bader, *Progress in Water Technology* 10(5/6), (1978), 657-671.
- [14] A. Fujishima, K. Konda, *Nature* 1972, 37, 238.
- [15] S. N. Frank, A. J. J. Bard, *Phys. Chem.* 1977, 81, 1484.
- [16] F. BOSCH, Synthèse et caractérisation de couches minces et de membranes photocatalytiques et mésostructuées à base de TiO<sub>2</sub> anatase, Thèse de Doctorat, université montpellier II.
- [17] G. Scacchi, B. Bouchy, J.F. Foucaut, O. Zahraa, *Cinétique et catalyse*, Lavoisier Tec&Doc, Paris, (1996).

- [18] V. Parmon, A.V. Emeline, N. Serpone, *International Journal of Photoenergy* 2002, 4.
- [19] P. Suppan, *Chemistry and Light*; Royal Society of Chemistry: Cambridge, 1994; Vol. 5.
- [20] S. E Braslavsky, K. N Houk. *Pure Appl. Chem* 1988, 60, 1055.
- [21] P. Cloirec, *Les composés organiques volatils dans l'environnement.* , Lavoisier, Tec et Doc, Paris (1998).
- [22] P. Cloirec, G. Martin, J. Gallier, *Carbon*, Volume 26, Issue 3,(1988), 275-282.
- [23] C. Sarantopoulos. *Photocatalyseurs a base de TiO<sub>2</sub> préparés par infiltration chimique en phase vapeur (CVI) sur supports microfibreux* , Thèse de Doctorat, L'institut national polytechnique de toulouse.
- [24] C. Kittel, *Physique de l'état solide (Introduction to solid state physics)*, 5e édition, Bordas, Paris (1983).
- [25] B. Pal, M. Sharon, G.Nogami, *Materials Chemistry and Physics* 1999, 59, 254.
- [26] wikipédia (<http://en.wikipedia.org/wiki/thiazine>).
- [27] j. Guillot, *Couches minces d'oxynitride de titane : la réactivité comme moyen original de caractérisation physico – chimique*, Thèse de Doctorat, Université de Bourgogne Ecole Doctorale Carnot UFR Sciences et Techniques.
- [28] U. Lafont, *Oxydes de titane mésoporeux: synthèse, caractérisation et modification de surface*, Thèse de l'Université Montpellier II, 2003.
- [29] H. Perron. *Simulation par la théorie de la fonctionnelle de la densité de l'interaction de l'ion uranyle avec les surfaces de TiO<sub>2</sub> et de NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>*, Thèse de Doctorat, Université paris 11 ORSAY.
- [30] M. Anpo, In *Green Chemistry*; Tundo, P., Anastas, P., Eds.; Oxford University Press, 2000.
- [31] S. I. Shah, C. P. Huang, J. G Chen, D. Doren, Barteau, M. .*Semiconductor Metal Oxide Nanoparticles for Visible Light Photocatalysis.*; Nanoscale Science and Engineering, 2003, Arlington, Virginia.
- [32] J.M. Herrmann, J. Disdier, M.N. Mozzanega, P. Pichat, *Journal of Catalysis*, Volume 60, Issue 3, (1979), 369-377
- [33] J.M. Herrmann, *Catalysis Today* 53 (1999), 115-129, (Elsevier "top cited article"award (2006))
- [34] A. Fujishima, K. Honda, *Nature* 238, (1972), 37-38

- [35] J.M. Herrmann, H. Courbon, P. Pichat, *Journal of Catalysis*, Volume 108, Issue 2,(1987), 426-432
- [36] J.M. Herrmann, J. Disdier, P. Pichat, *Journal of Catalysis*, Volume 113, Issue 1, September 1988, (72-81)
- [37] J. M. Herrmann, C. Guillard and P. Pichat *Catalysis Today*, Volume 17, Issues 1-2, 26 (1993), 7-20
- [38] J.M. Herrmann, P. Pichat, Chapter 8, N. Serpone & E. Pelizzetti, (1989), 217-250.
- [39] S. Yamazaki, S. Matsunaga, K. Hori, *Water Research* 2001, 35, 1022.
- [40] K. Tanaka, M. F. V Capule, T.Hisanaga, *Chemical Physics Letters* 1991, 187, 73.
- [41] A. Piscopo, Contribution à l'étude de la photocatalyse hétérogène pour le traitement de l'eau. Thèse, Metz, 2002.
- [42] Y. Inel, A. N. Okte, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 1996, 96, 175.
- [43] T. Chardin, V. Coissard, P-E. Gille, A-M. Berrada, F. Weyer. *Projet Scientifique Collectif Étude de surfaces autonettoyantes par photocatalyse*



# CHAPITRE III

## DEGRADATION PHOTOCATALYTIQUE DU METHYLE ORANGE EN PHASE AQUEUSE PAR L'OXYDE DE TITANE (TiO<sub>2</sub>)

### INTRODUCTION

Les colorants synthétiques occupent actuellement une place importante dans le secteur industriel. Ils sont largement utilisés dans l'industrie du papier, cosmétique, agroalimentaire et notamment dans l'industrie textile [1]. Au Brésil, l'Industrie textile utilise 20 tonnes de colorants par an, dont 10 % sont rejetés dans les effluents. En Tunisie, la quantité de colorants importée en 1995 pour le secteur d'ennoblissement est de 2646 tonnes. La quantité rejetée dans les effluents a été estimée de 114 tonnes[2].

Ces colorants sont classés en deux grandes familles: les colorants solubles dans l'eau et les colorants insolubles dans l'eau. Les premiers sont responsables d'un problème délicat car les traitements classiques des eaux ayant servi dans les bains de teinture n'assurent pas une épuration satisfaisante.

Dans certains pays comme l'Algérie, dont les ressources hydriques relativement limitées, les eaux traitées sont souvent réutilisées en irrigation. Si le traitement n'est pas suffisamment efficace, les toxiques peuvent atteindre l'homme à travers la chaîne alimentaire. Des essais pilotes effectués par une équipe de biologistes de l'université d'Oran montrent que les légumes irrigués par les provenant de l'industrie textile sont contaminés [3]. La présence de plus en plus fréquente de substances colorantes dans le milieu aquatique peuvent également engendrer des effets très néfastes sur la faune et la flore aquatiques.

Des solutions alternatives aux procédés existants de traitement de l'eau sont développées en prévision d'une plus sévère réglementation concernant la protection de l'environnement. Récemment, de nouvelles technologies sont apparues pour traiter les eaux polluées sous le vocable Techniques d'oxydations avancées (d'Advanced Oxidation Technologies, AOT) [6].

Parmi ces techniques, la photocatalyse hétérogène sur le dioxyde de titane se révèle comme une solution potentielle pour l'élimination de composés organiques [4].

Le principe de la méthode repose sur la production de radicaux lorsque le photocatalyseur, semi-conducteur, est irradié par des photons d'énergie égale ou supérieure à l'énergie de sa bande interdite [5]. Les radicaux formés, très réactifs, tels que HO<sup>•</sup><sub>2</sub> et <sup>•</sup>OH, induisent alors des réactions d'oxydation de molécules organiques par hydroxylation ou des réactions de décarboxylation [6].

La dégradation du méthyle orange (MeO), par différents procédés : la photolyse directe UV, le procédé H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV, TiO<sub>2</sub>/UV et le procédé TiO<sub>2</sub>/ UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a été étudiée. Le MeO est un indicateur coloré utilisé en chimie pour marquer la présence d'un milieu acide (il vire en rose-rouge) ou d'un milieu basique (il vire en jaune-orangé). On l'utilise donc pour les dosages acido-basiques. Le MeO classé aussi parmi les colorants azoïques qui sont les plus fréquemment utilisés par l'industrie textile, en raison de leur pouvoir tinctorial important sur plusieurs fibres d'une part et leur stabilité thermodynamique d'autre part. Cependant, leur propriété hydrophobe et leur grande solubilité dans les effluents, leur confèrent le rang de polluants majeurs des rejets liquides des teintureries textiles.

L'élaboration de dioxyde de titane par la méthode sol-gel en présence de PEG 200 cristallisé à une température de 90°C et la caractérisation de TiO<sub>2</sub> par la Microscopie Electronique à balayage (MEB), la Spectroscopie Raman et la BET sont été réalisées. La dégradation photocatalytique du méthyle orange en présence de TiO<sub>2</sub> a été étudiée. L'effet des paramètres opératoires, tels que la concentration initiale du MeO, la concentration initiale en TiO<sub>2</sub>, le pH, différentes doses de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a été suivi. Aussi, l'effet de NaCl sur l'élimination du MeO a également été examiné.

### III-1-MATERIEL ET METHODES

#### III-1-1-Réactifs

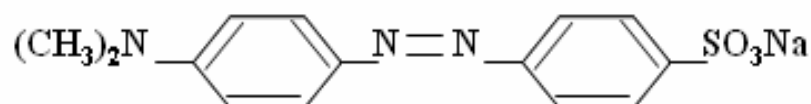
Le méthyle orange utilisé est fourni par Aldrich, sa pureté est de 99 %. C'est un indicateur coloré ayant une masse moléculaire de 327,335778 g.mol<sup>-1</sup>.

Le Méthyle orange (MeO), [acide *p*-diméthylamino-azobenzène-sulfonique (forme acide) *p*-diméthylamino-azobenzène-sulfonate de sodium (sel de sodium)] est un colorant de forme cristaux orange.

Sa formule chimique est C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>SNa lorsqu'il est sous forme de sel. Le couple acide-base correspondant est C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>S-OH / C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>S-O<sup>-</sup>. Le pKa de ce couple est 3,39. La structure chimique du méthyle orange est représentée sur la figure III-1.

Toutes les solutions ont été préparées avec de l'eau distillée et filtrée sur filtre millipore (0,2  $\mu\text{m}$ ). Le pH de la solution a été ajusté avec l'hydroxyde de sodium (NaOH) et l'acide sulfurique ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Le peroxyde d'hydrogène utilisé est de 30% w/w de pureté.

Pour la préparation de dioxyde de titane, on a utilisé le polyéthylène glycol (PEG200) et le tétra-n- butoxyde de titane 99% de pureté.



**Figure III-1** : Structure Chimique de méthyle orange (MeO)

### III-1-2-Matériau

Le dioxyde de titane préparé en présence de PEG200 a été utilisé comme catalyseur au cours de ce travail. Il se présente sous forme de poudre et est utilisé en suspension dans la solution à traiter. Il est constitué d'une seule forme cristalline de  $\text{TiO}_2$  : l'anatase, connue pour son activité photocatalytique supérieure à celle du rutile.

La taille moyenne des grains est  $\sim 5$  nm. Sa surface spécifique est de 138,808  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . La largeur de la bande interdite de l'anatase est d'environ 3,55 eV.

### III-1-3-Appareillage analytique

#### III-1-3-1-Spectromètre UV- Visible

Le spectromètre UV- visible JENWAY 6405, a été utilisé pour mesurer la concentration du Méthyle orange à 465nm au cours de la photodégradation. La résolution de la longueur d'onde et la largeur de la bande sont de 1 nm et 0,5 nm respectivement. Des cuves en quartz de 0,5 cm de trajet optique ont été utilisées.

#### III-1-3-2-pH-mètre

Les mesures du pH ont été effectuées à l'aide d'un pH-mètre du type « HANNA instruments » équipé d'une électrode de verre combinée. Le pH-mètre est préalablement étalonné avec des solutions tampons (pH=7, pH=10).

#### III-1-4-Photoréacteur

Les études expérimentales en phase aqueuse sont effectuées dans un réacteur photochimique, d'une capacité de 100ml. Il est parfaitement agité par un barreau

magnétique. Il est équipé de deux lampes UV de type (VL – 215 - BLB) et la puissance de chaque lampe est de 60W (Figure III-2). Les spectres d'émissions de ces lampes présentent un maximum vers 365 nm et une bande à mi-hauteur de 254 nm.



**Figure III-2** : Schéma du réacteur photochimique

### III-1-5- Méthode

Une solution aqueuse du Méthyle orange est préparée à partir d'une solution mère concentrée, en général 1g/L (1000 ppm). Les solutions mères, si elles ne sont pas utilisées au bout d'une semaine, sont jetées et re préparées.

En fonction du volume du réacteur et de la concentration souhaitée, un volume donné de solution mère est prélevé, dilué dans une fiole jaugée et ensuite placé dans le réacteur.

Le catalyseur  $\text{TiO}_2$  contenant le PEG200 est introduit dans le réacteur sous forme de poudre en suspension.

La première partie de l'expérience est consacrée à l'adsorption de polluants en solution à la surface du catalyseur. Le phénomène d'adsorption provoque une baisse plus ou moins importante de la concentration du composé en solution. Il y a transfert de matière de la solution vers la surface du catalyseur. Pour étudier précisément les cinétiques de dégradation photocatalytique, il faut s'affranchir de cette baisse de concentration non liée à la dégradation photocatalytique de la molécule traitée et donc démarrer l'irradiation une fois l'équilibre d'adsorption atteint.

L'étape d'adsorption se déroule à l'obscurité jusqu'à ce que l'état d'équilibre de concentration soit atteint. En pratique, au bout d'un temps égal à 30 minutes, la

concentration est quasiment stabilisée à l'intérieur du réacteur. Pour s'assurer que l'état d'équilibre est effectivement atteint, la solution est laissée au contact du catalyseur à l'obscurité pendant 60 minutes.

Après 60 minutes d'adsorption, un échantillon de solution est prélevé et analysé. C'est l'instant  $t=0$  de la cinétique de dégradation photocatalytique. Les lampes sont allumées et le chronomètre déclenché. Ensuite, la variation de la concentration en solution du colorant à dégrader est suivie en effectuant des prélèvements réguliers

Les échantillons, une fois prélevés, sont protégés de la lumière par un emballage opaque (aluminium). Dans le cas d'expérience avec  $\text{TiO}_2$  en poudre, les échantillons sont filtrés sur filtres Millipore  $0,2\mu\text{m}$  pour éliminer les particules de  $\text{TiO}_2$  en suspension dans l'échantillon. L'analyse est effectuée dans les heures suivant le prélèvement.

Les échantillons sont ensuite analysés par spectrophotomètre UV-Visible. La concentration en Méthyle orange est déterminée à 465 nm.

## III-2-RESULTATS ET DISCUSSION

### III-2-1-Elaboration de dioxyde de titane par la méthode sol-gel

Le dioxyde de titane est préparé par la méthode sol-gel en présence de PEG200 et cristallisé à une température de  $90^\circ\text{C}$ . La méthode de préparation consiste à ajouter goutte à goutte le mélange (A) éthanol (20ml) et polyéthylène glycol (10g) à une mélange (B) éthanol (63ml) et tétra -n- butoxyde de titane (17ml). Le mélange (A+B) est laissé sous agitation moyenne pendant une heure et demie. La solution obtenue est ensuite laissée au repos dans un cristalliseur, sous atmosphère saturée (saline NaCl) durant 24 h, séché à l'étuve à  $50^\circ\text{C}$  pendant 24 h. Le produit obtenu est suivi à une extraction dans l'eau distillée pour éliminer toute trace de l'éthanol. Le gel blanchâtre obtenu après décantation est séché à  $100^\circ\text{C}$  pendant quelques heures. Le catalyseur synthétisé est cristallisé après traitement de l'eau chaude à une température de  $90^\circ\text{C}$  pendant 60 min.

### III-2-2-Techniques de caractérisation de $\text{TiO}_2$

A l'aide des techniques de Microscopie Electronique à balayage (MEB), de Spectroscopie Raman et Adsorption de nitrogène à 77,350K (B.E.T), nous avons caractérisé le matériau préparé.

Cette caractérisation a été effectuée avec l'aimable concours du Professeur Yahia Djaoued, Directeur du laboratoire de Micro-spectroscopies Raman et FTIR, de l'Université de Moncton, Campus de Shippagan, 218 boulevard, J.-D.Gauthier, Shippagan, NB E8S1P6, Canada.

### III-2-2-1- Microscopie Electronique

La Figure III-3 est un cliché de Microscopie Electronique à Balayage (MEB) d'un échantillon de dioxyde de titane que nous avons synthétisé par la technique sol-gel en présence de polyéthylène glycol d'un poids moléculaire de  $200 \text{ g.mol}^{-1}$ . Cette figure montre la Microstructure de la poudre après le traitement de l'eau chaude pendant 1h.

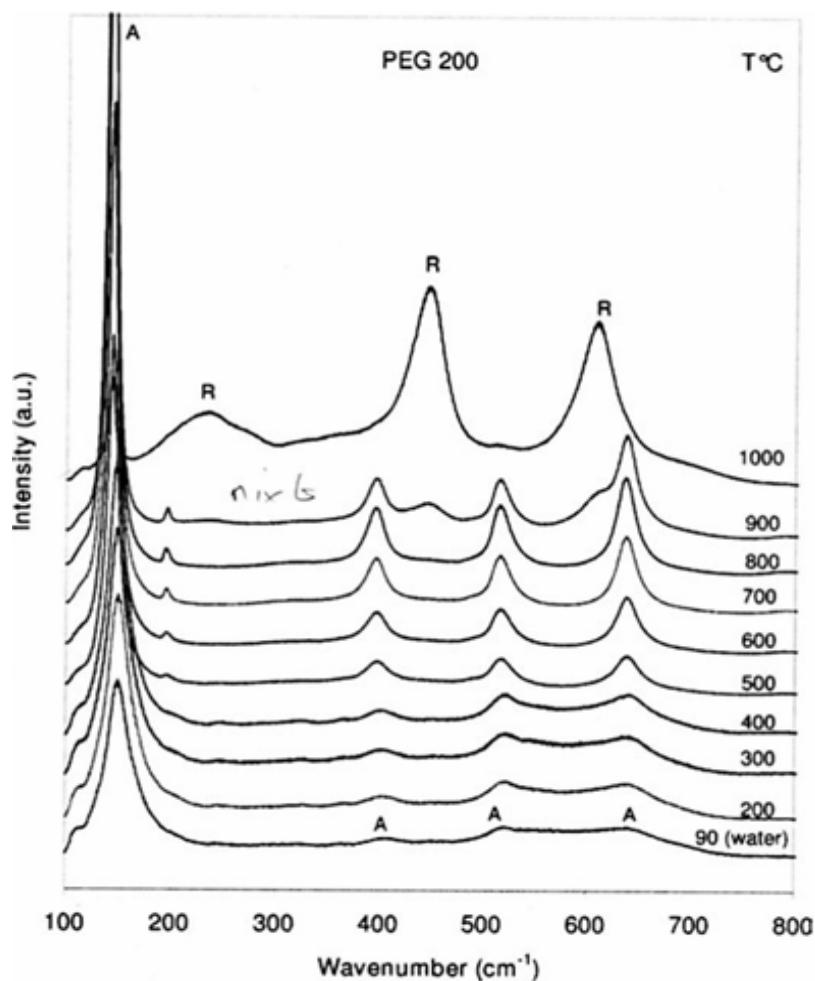
La micrographie de MEB de  $\text{TiO}_2$  montre que la structure de la poudre après le traitement de l'eau chaude est rude, en raison de la formation d'Anatase nanocristallin, non seulement en surface mais aussi à l'intérieur de la poudre. La taille des grains est aussi plus petite qu'avant le traitement de l'eau chaude, attribuée à l'élimination du PEG. L'élimination du PEG a également donné lieu à une structure poreuse [7].



**Figure III-3 :** Vue au microscope électronique à balayage (MEB) d'une poudre de PEG200

### III-2-2-2- Spectroscopie Raman

La figure III-4 représente la Spectroscopie Raman de  $\text{TiO}_2$  préparé en présence de PEG200 à différentes températures. L'analyse Spectroscopie Raman a montré que le dioxyde de titane préparé avec le PEG200 et cristallisé à une température de  $90^\circ\text{C}$  donne une présence intense de la phase anatase et une absence de la phase rutile vis-à-vis aux autres préparations de  $\text{TiO}_2$  à différentes températures.



**Figure III-4 :** Spectroscopie Raman de  $\text{TiO}_2$  préparé avec le PEG200 à différentes températures. A et R indiquent l'anatase et le rutile respectivement.

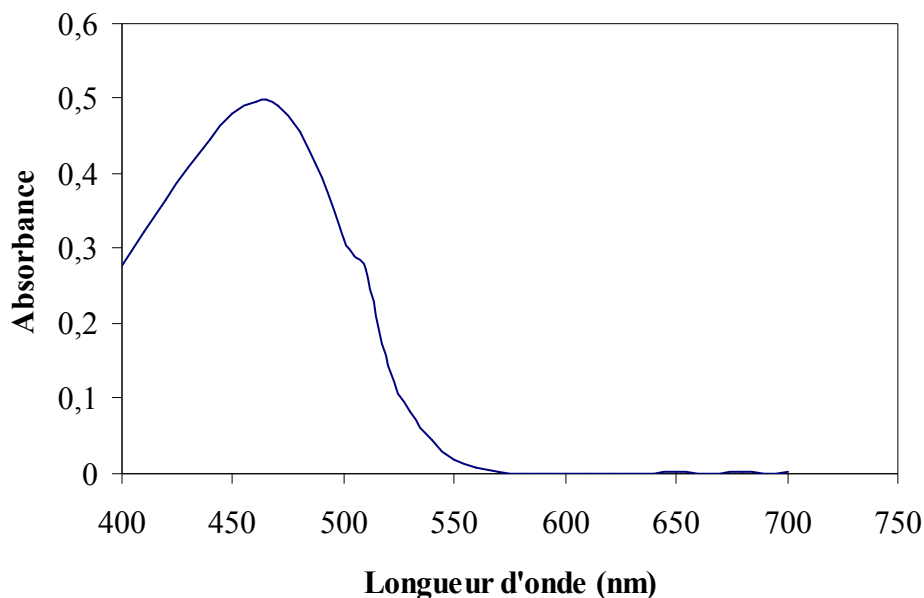
### III-2-2-3-Adsorption de nitrogène à 77,350 K (B.E.T)

L'air spécifique de notre matériau nanocristallin est de  $138,808 \text{ m}^2/\text{g}$ .

### III-2-3-Caractéristiques spectrophotométriques du méthyle orange

La figure III-5 représente le spectre d'adsorption UV- visible du méthyle orange en solution aqueuse. D'après cette figure, on peut déterminer la longueur

d'onde maximale pour effectuer le dosage, il s'agit habituellement de la longueur d'onde pour laquelle le polluant présente un maximum d'absorption. Nous remarquons que le MeO présente un maximum d'absorption à  $\lambda = 465\text{nm}$ .

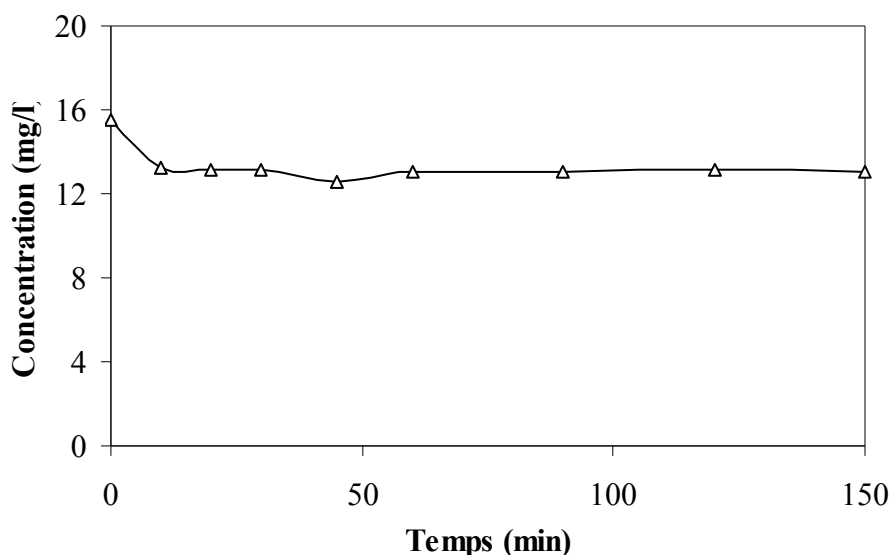


**Figure III-5** : Spectre d'adsorption visible de méthyle orange ( $15 \text{ mg L}^{-1}$ ) en solution aqueuse.

#### III-2-4- Etude de l'équilibre d'adsorption

L'adsorption à la surface du catalyseur est l'étape initiale indispensable à la photocatalyse, procédé hétérogène nécessitant un contact entre la molécule à dégrader et le catalyseur. L'interaction entre le photocatalyseur solide et la molécule organique en phase aqueuse jouent donc un rôle très important dans les mécanismes de dégradation photocatalytique [8]. L'adsorption de méthyle orange, a donc été étudiée sur le  $\text{TiO}_2$  préparée en présence de PEG200 et cristallisée à une température de  $90^\circ\text{C}$ . La figure III-6 montre que au bout d'un temps égal à 30 minutes, la concentration est quasiment stabilisée ( $\sim 13 \text{ mg.L}^{-1}$ ) à l'intérieur du réacteur. Pour s'assurer que l'état d'équilibre est effectivement atteint, la solution est laissée au contact du catalyseur à l'obscurité pendant 60 minutes.





**Figure III-6 :** Etude de l'équilibre d'adsorption de MeO ( $15 \text{ mg L}^{-1}$ ) sur le  $\text{TiO}_2$  ( $1 \text{ g L}^{-1}$ ),  $\text{pH}_{\text{naturel}}=6,34$ ,  $V=70 \text{ ml}$ .

### III-2-5-Cinétique de photodégradation du méthyle orange

La dégradation du Méthyle Orange ( $15 \text{ mg.L}^{-1}$ ) en présence de dioxyde de titane ( $1 \text{ g.L}^{-1}$ ) dans un réacteur d'un volume de  $100 \text{ mL}$  et à deux lampes UV est présentée sur la Figure III-7. Les spectres d'émissions de ces lampes présentent un maximum vers  $365 \text{ nm}$  et une bande à mi-hauteur de  $254 \text{ nm}$  (l'irradiation de la solution est effectuée à  $365 \text{ nm}$ ), la puissance de chaque lampe est de  $60 \text{ W}$ . Le pH mesuré initialement est égal à  $6,34$ . Les résultats obtenus montrent une disparition progressive de colorant, après  $180 \text{ min}$  d'irradiation la destruction de MeO est totale. Ces résultats confirment la nature photocatalytique de la réaction. Les particules de  $\text{TiO}_2$  sont à l'origine de cette activation. Elles vont absorber les radiations UV pour donner naissance à des espèces très réactives qui conduiront à la dégradation du MeO en solution.

Pendant les  $120 \text{ minutes}$  d'irradiation, au cours desquelles  $84 \%$  du MeO est dégradé, la réaction admet un ordre apparent égal à  $1$  (Figure III-8), et la cinétique suit l'expression suivante :

$$C = C_0 \times e^{-k' \times t} \quad (\text{III-2})$$

Où  $C_0$  est la concentration initiale de polluant ;  $C$  est la concentration après un temps  $t$  d'irradiation ;  $k'$  est la constante de vitesse pour une cinétique de premier ordre.

En dérivant la relation liant la concentration en MeO au temps d'irradiation, nous obtenons une expression semblable à celle du mécanisme de Langmuir-Hinshelwood (L-H), où  $k$  est la constante de vitesse de la réaction photocatalytique et  $K$  la constante d'adsorption du MeO sur le dioxyde de titane :

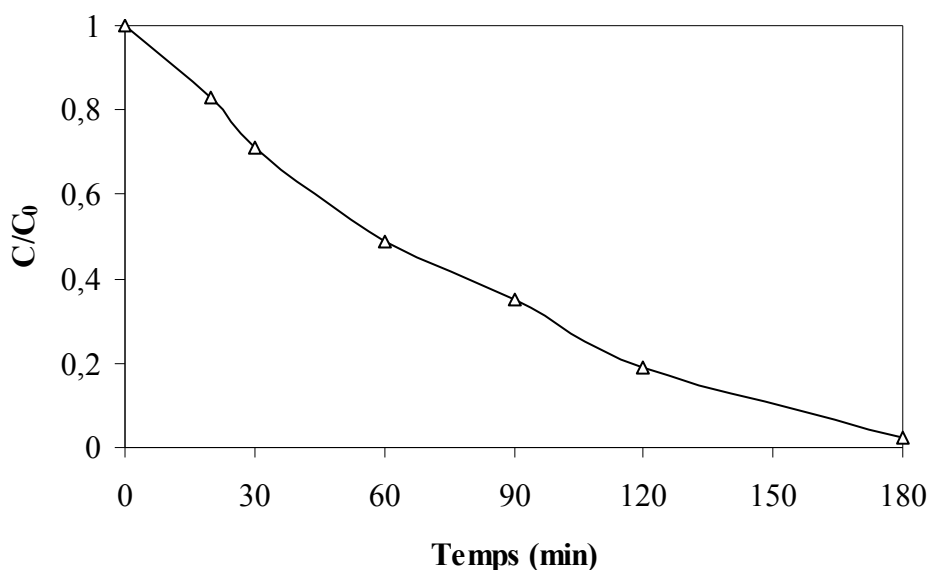
$$\frac{dC}{dt} = \frac{kKC}{1+KC} \quad (\text{III-3})$$

Or  $KC \ll 1$  pour  $C$  faible.

D'où :

$$-\frac{dC}{dt} = kKC \quad (\text{III-4})$$

La courbe de variation du  $\ln [C_0/C]$  en fonction du temps d'irradiation est une droite (figure III-8). La constante de vitesse est de  $k' = Kk = 0,0171\text{min}^{-1}$ .



**Figure III-7** : Cinétique de disparition du méthyle orange ( $15 \text{ mg.L}^{-1}$ ) en présence de  $\text{TiO}_2$  ( $1 \text{ g.L}^{-1}$ ),  $\text{pH}_{\text{naturel}}=6,34$ ,  $V=70 \text{ ml}$ ,  $T= 20 \pm 2^\circ\text{C}$ ,  $\lambda_{\text{irr}}=365 \text{ nm}$ .

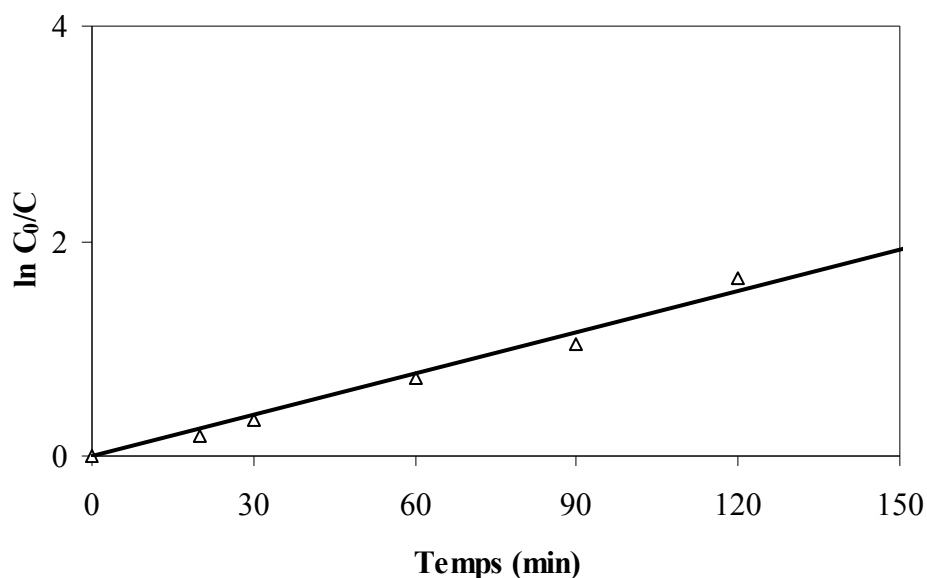


Figure III-8 : Variation de  $\ln C_0/C$  en fonction du temps

#### III-2-5-1-Effet de la concentration en $TiO_2$

L'effet de la quantité de  $TiO_2$  sur la dégradation photocatalytique du MeO a été effectué pour une concentration initiale du MeO égal à  $15 \text{ mg.L}^{-1}$  et des concentrations de  $TiO_2$  comprise entre  $500 \text{ mg.L}^{-1}$  et  $1,5 \text{ g.L}^{-1}$ .

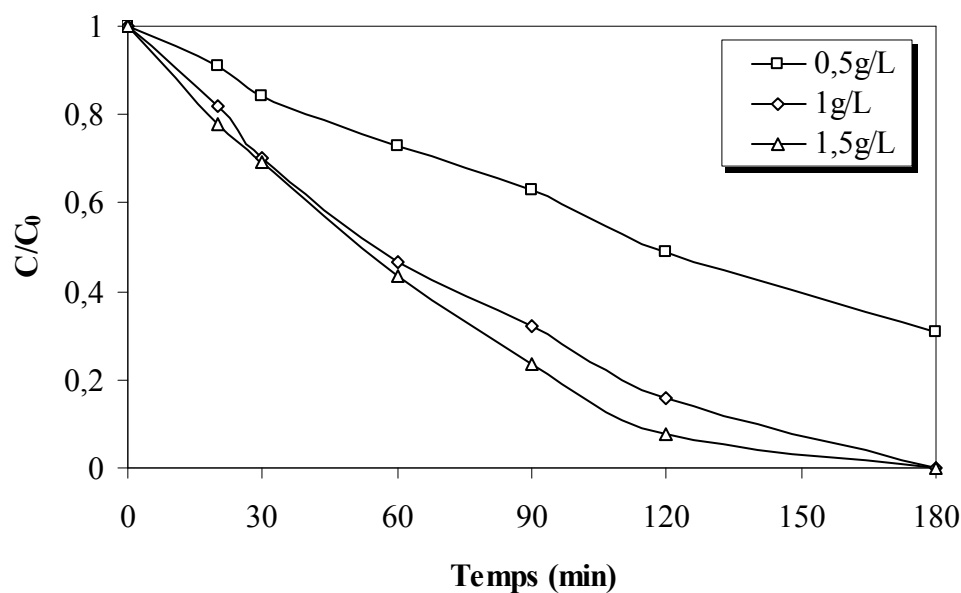
La cinétique de disparition du MeO est rapide avec l'augmentation de la concentration du photocatalyseur jusqu'à une concentration de  $1 \text{ g.L}^{-1}$ ; au-delà de cette valeur, très peu d'amélioration est notée (figure III-9).

Ce seuil est attribué à l'adsorption quasi-totale des photons par les particules de  $TiO_2$  qui se situent dans la zone la plus proche de la source de lumière.

L'augmentation de la concentration en  $TiO_2$  de  $1 \text{ g.L}^{-1}$  à  $1,5 \text{ g.L}^{-1}$  devrait s'accompagner d'une augmentation du nombre de site d'adsorption, donc d'une augmentation de la vitesse de disparition du colorant.

Le taux d'adsorption progresse faiblement avec la concentration en  $TiO_2$ , ceci peut s'expliquer d'une part par la diminution du pH du milieu lorsqu'on augmente la concentration en  $TiO_2$ . Ceci va donc modifier l'état de la surface du semi-conducteur et altérer le processus d'adsorption. D'autre part l'augmentation de la concentration en  $TiO_2$  peut avantager l'agrégation des particules, ce qui fait diminuer le nombre de sites actifs [9].

D'après Parida et al [10] la dose optimale de  $TiO_2$  est de  $1 \text{ g.L}^{-1}$  pour une concentration de  $150 \text{ mg.L}^{-1}$  de MeO et un temps d'irradiation est égal à 4 h.



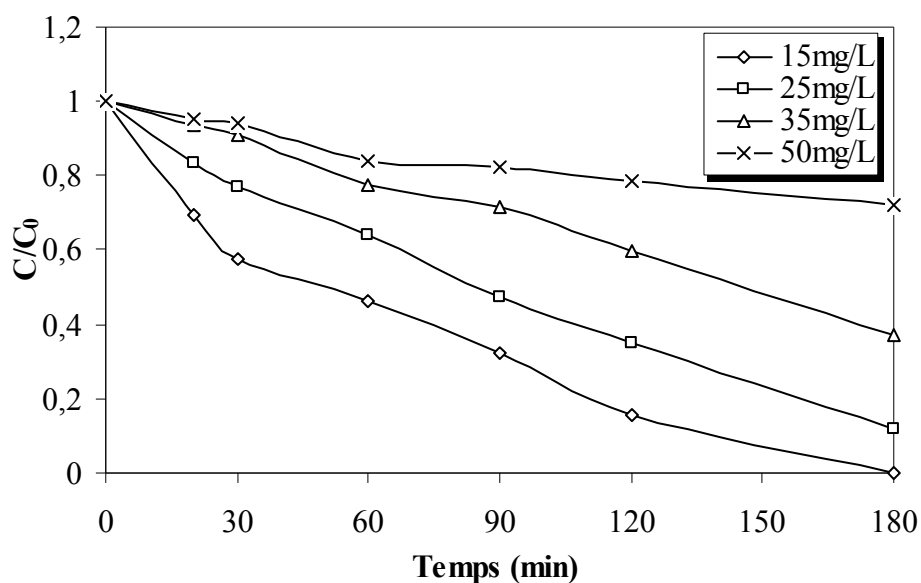
**Figure III-9 :** Cinétique de disparition du MeO ( $15 \text{ mg.L}^{-1}$ ) pour différentes concentrations de  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{pH}_{\text{naturel}} = 6,34$ ,  $V = 70 \text{ ml}$ ,  $T = 20 \pm 2^\circ\text{C}$ ,  $\lambda_{\text{irr}} = 365 \text{ nm}$ .

### III-2-5-2-Effet de la concentration initiale du MeO

L'influence de la concentration initiale du colorant sur la photodégradation du MeO a été étudiée pour une concentration en  $\text{TiO}_2$  de  $1 \text{ g.L}^{-1}$ , la concentration du MeO varie de  $15$  à  $50 \text{ mg.L}^{-1}$ .

La figure III-10 montre que la dégradation du MeO est plus rapide pour les concentrations peu faibles jusqu'à une concentration de  $25 \text{ mg.L}^{-1}$ ; au-delà de cette concentration, la cinétique de dégradation est fortement diminuée. Cette dernière a été généralement interprétée en termes de l'importance croissante de l'effet écran du polluant rendant les photons indisponibles pour le  $\text{TiO}_2$  ou par une forte adsorption du colorant qui couvre alors une partie considérable des sites actifs et réduit la vitesse de formation des radicaux hydroxyde.

D'après Salman et al [11] la bonne élimination du MeO est réalisée pour une concentration optimale de  $4 \times 10^{-5} \text{ M}$  pendant 5 h de temps d'irradiation dans les conditions opératoires suivantes : la concentration du MeO varie de  $2 \times 10^{-3}$  à  $1 \times 10^{-5} \text{ M}$ , la concentration en  $\text{TiO}_2$  est égale à 2 g et le pH de la solution est égale à 3.



**Figure III-10:** Cinétique de disparition du MeO à différentes concentrations initiales en présence de  $\text{TiO}_2$  ( $1 \text{ g.L}^{-1}$ ),  $\text{pH}_{\text{naturel}} = 6,34$ ,  $V = 70 \text{ ml}$ ,  $T = 20 \pm 2^\circ\text{C}$ ,  $\lambda_{\text{irr}} = 365 \text{ nm}$

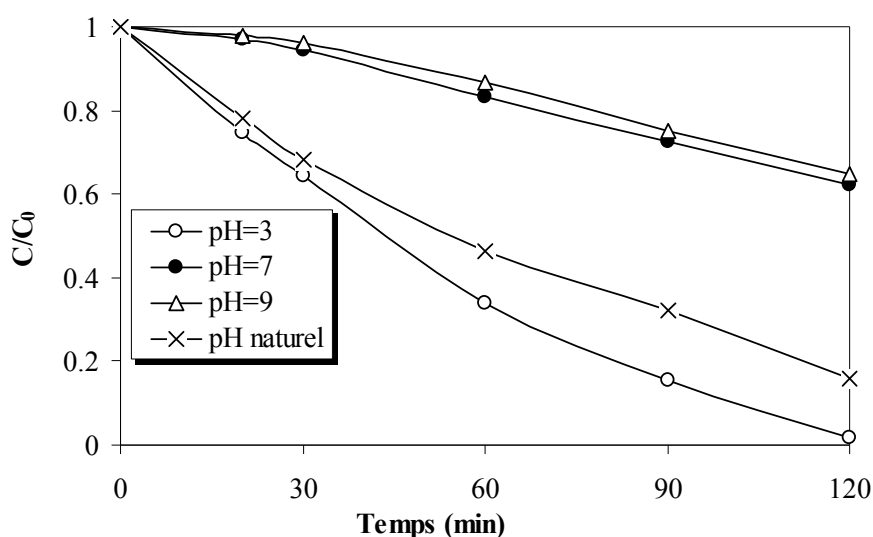
### III-2-5-3-Effet du pH

L'effet du pH sur l'élimination du MeO ( $15 \text{ mg.L}^{-1}$ ) photocatalysée par le  $\text{TiO}_2$  ( $1 \text{ g.L}^{-1}$ ) a été examiné dans trois milieux de pH: 3, 7 et 9.

Les résultats obtenus montrent que à pH 3 la disparition de MeO est plus rapide, ce résultat peut être expliqué par la force d'attraction entre le colorant et la charge de surface du photocatalyseur augmentant la probabilité de rencontre avec le photocatalyseur [12].

A pH basique, on observe une chute de l'activité photocatalytique, ceci est dû à des interactions répulsives entre le colorant et la charge de surface du photocatalyseur diminuant la probabilité de rencontre avec le photocatalyseur.

D'après Guettai et al [13] la bonne dégradation est trouvée à pH 3 pendant 450 min d'irradiation et dans les conditions opératoires suivantes:  $[\text{P25}] = 0,8 \text{ g.L}^{-1}$ ,  $[\text{MeO}] = 15 \text{ mg.L}^{-1}$ ,  $\lambda_{\text{irr}} = 365 \text{ nm}$ ,  $V = 1\text{L}$ .



**Figure III-11:** Influence du pH sur la cinétique de disparition du MeO ( $15 \text{ mg L}^{-1}$ ) en présence de  $\text{TiO}_2$  ( $1 \text{ g.L}^{-1}$ ),  $T = 20 \pm 2^\circ\text{C}$ ,  $V = 70 \text{ ml}$ ,  $\lambda_{irr} = 365 \text{ nm}$ .

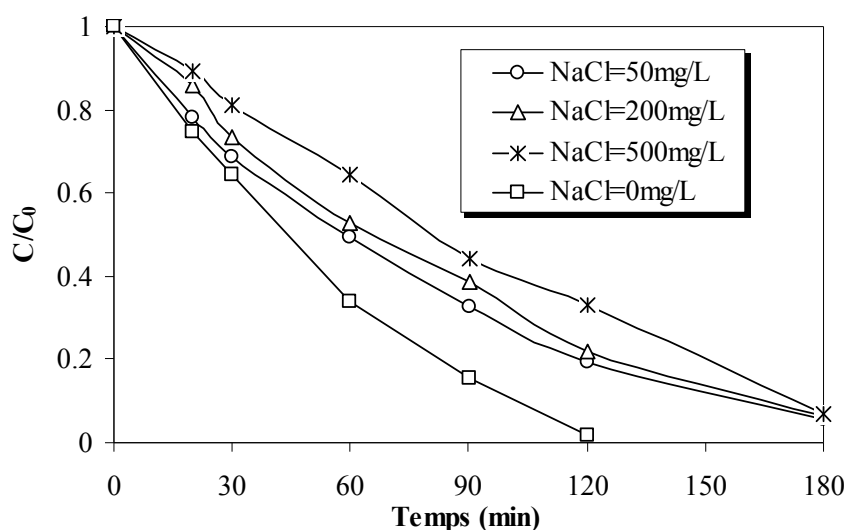
#### III-2-5-4-Effet du NaCl

Pour évaluer l'influence de chlorure de sodium NaCl, une solution du MeO a été illuminée en présence de NaCl dans des conditions opératoires analogues à celles établies précédemment. La concentration de NaCl varie de  $50 \text{ mg.L}^{-1}$  à  $500 \text{ mg.L}^{-1}$ .

La figure III-12 montre que la présence de NaCl inhibe la cinétique de photodégradation du MeO. L'effet inhibiteur croît légèrement lorsque la concentration de NaCl augmente. L'effet inhibiteur de NaCl est peut être dû à l'adsorption sur les sites actifs du photocatalyseur et/ou à sa compétition avec le colorant pour réagir avec les radicaux générés.

Les ions  $\text{Cl}^-$  peuvent être aussi piégés les espèces radicalaires oxydantes [6].



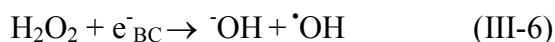


**Figure III-12:** Influence de la concentration en NaCl sur la cinétique de minéralisation du MeO (15 mg.L<sup>-1</sup>) en présence de TiO<sub>2</sub> (1 g.L<sup>-1</sup>), pH = 3, V = 70 ml, T = 20 ± 2°C, λ<sub>irr</sub> = 365 nm.

### III-2-5-5-Effet du peroxyde d'hydrogène

L'effet de la concentration du peroxyde d'hydrogène sur la cinétique de disparition du MeO photocatalysée par le TiO<sub>2</sub> est étudié en faisant varier la concentration de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de 5 mg.L<sup>-1</sup> à 100 mg.L<sup>-1</sup> avec une concentration de 15 mg.L<sup>-1</sup> du MeO et une quantité en TiO<sub>2</sub> de 1 g.L<sup>-1</sup>.

L'addition de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en photocatalyse hétérogène accélère la réaction de dégradation du MeO, cette accélération a été expliquée par de bon capteur d'électrons de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> qui lui permettent de réagir avec les électrons de la bande de conduction selon la réaction suivante.



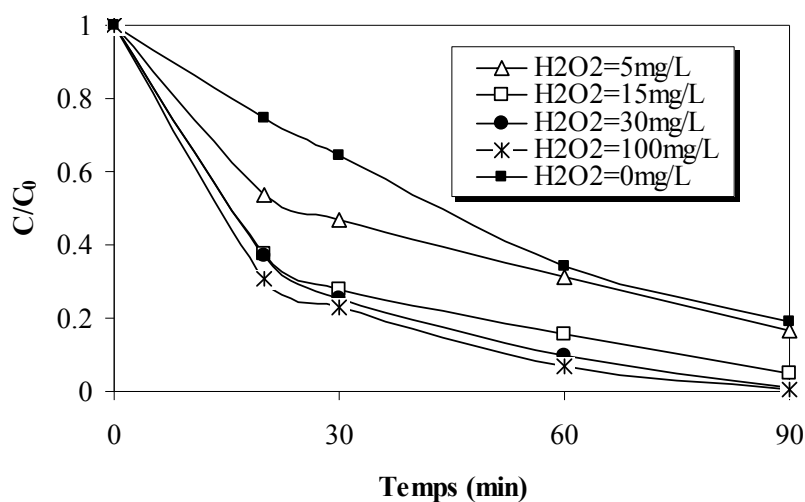
En revanche, on observe que la cinétique de disparition du MeO subit une faible variation dans l'intervalle des concentrations de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> étudié de 15 mg.L<sup>-1</sup> à 100 mg.L<sup>-1</sup>.

Pour de grandes concentrations en peroxyde d'hydrogène, la réaction suivante se produit:



A partir de cette réaction, on voit bien qu'une grande concentration en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> exerce un effet négatif sur la cinétique de photodégradation. En effet, cette réaction

consomme les radicaux hydroxyle ( $\cdot\text{OH}$ ) nécessaires à la photodégradation du colorant.



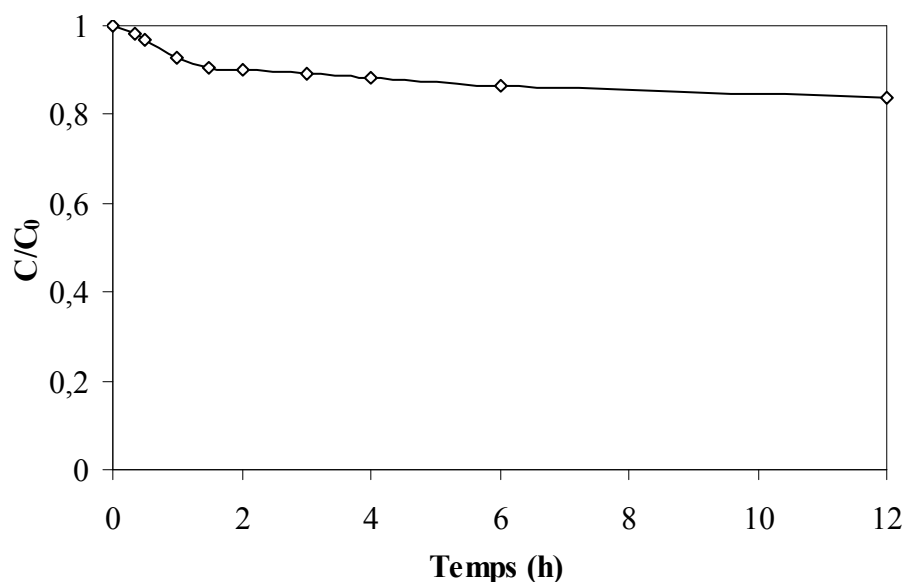
**Figure III-13 :** Influence du peroxyde d'hydrogène sur la cinétique de disparition du MeO ( $15 \text{ mg.L}^{-1}$ ) en présence de  $\text{TiO}_2$  ( $1 \text{ g.L}^{-1}$ ),  $\text{pH} = 3$ ,  $V = 70 \text{ ml}$ ,  $\lambda_{\text{irr}} = 365 \text{ nm}$   
 $T = 20 \pm 2^\circ\text{C}$ .

### III-2-6-Photodégradation direct et catalysée par les procédés $\text{TiO}_2/\text{UV}$ , $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ et $\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ du méthyle orange

#### III-2-6-1-Photolyse directe à 365 nm

L'irradiation à 365 nm a été effectuée en milieu aqueux avec une concentration initiale égale à  $15 \text{ mg.L}^{-1}$ . La photolyse directe du MeO est réalisée à  $\text{pH} \sim 3$ . Les résultats obtenus montrent que la photodégradation n'est pas rapide (Figure III-14). En effet, pendant 12 heures d'irradiation le taux de disparition du MeO n'était que de 16 % seulement. L'absorbance du MeO à 365 nm, bien que faible, peut expliquer la faible disparition du substrat. La photolyse directe est donc plutôt négligeable.

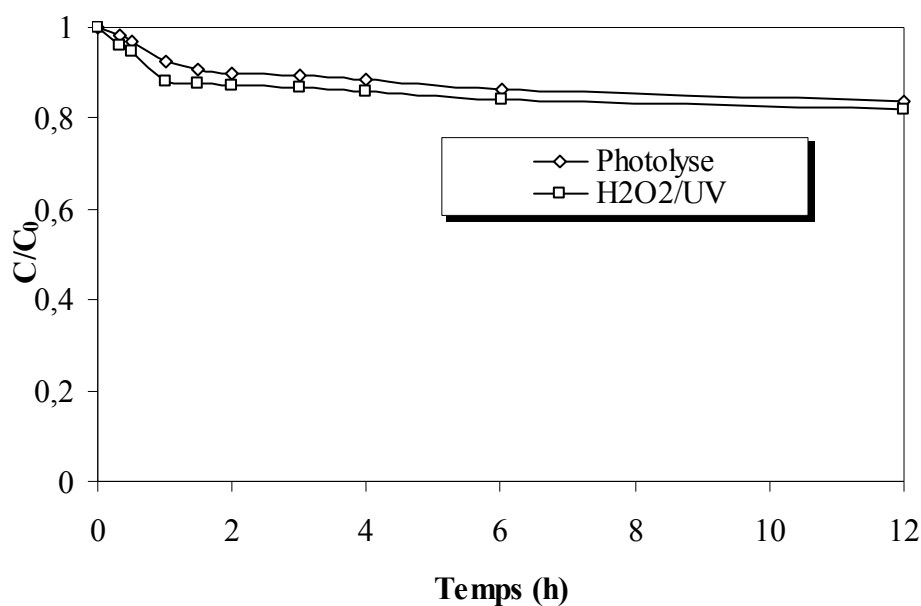




**Figure III-14 :** Cinétique de disparition de MeO ( $15 \text{ mg.L}^{-1}$ ) irradié à  $365 \text{ nm}$ ,  $\text{pH}=3$ ,  $T= 20 \pm 2^\circ\text{C}$ ,  $V=70 \text{ ml}$ .

### III-2-6-2-Dégradation de MeO par le processus ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ )

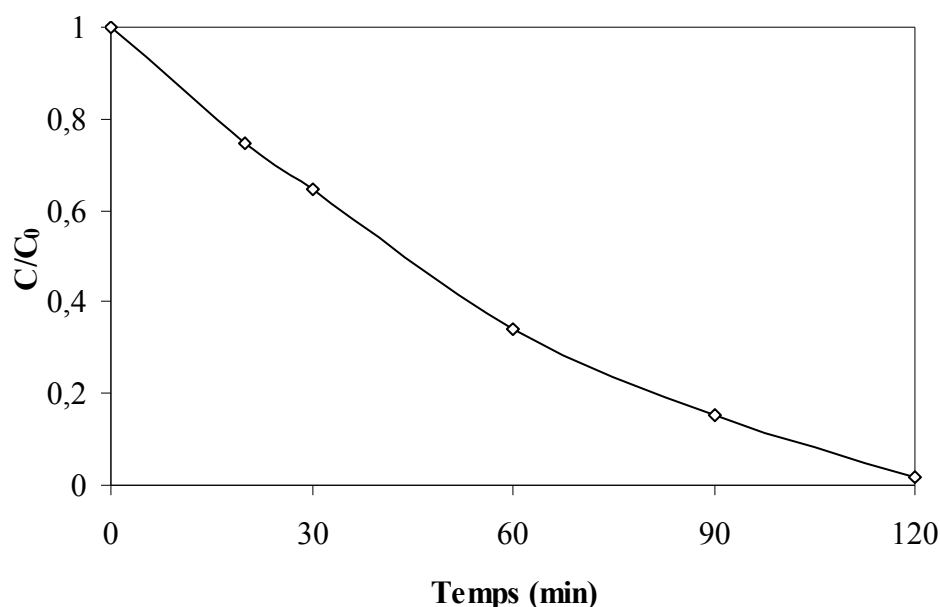
L'élimination par photolyse directe UV du MeO ( $15 \text{ mg.L}^{-1}$ ) sans et avec le peroxyde d'hydrogène ( $100 \text{ mg.L}^{-1}$ ) dans un réacteur d'un volume de  $100 \text{ mL}$  et a double lampe UV est présentée sur la Figure III-15. Les spectres d'émissions de ces lampes présentent un maximum vers  $365 \text{ nm}$  et une bande à mi-hauteur de  $254 \text{ nm}$ , la puissance de chaque lampe est de  $60\text{W}$ . Les résultats obtenus montrent que la présence de peroxyde d'hydrogène a un effet légèrement positif sur la décoloration photochimique du colorant.



**Figure III-15 :** Cinétique de dégradation du MeO ( $15 \text{ mg L}^{-1}$ ) par photolyse en présence et en absence de  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $100 \text{ mg L}^{-1}$ ),  $\text{pH}=3$ ,  $T= 20 \pm 2^\circ\text{C}$ ,  $V=70 \text{ ml}$ ,  $\lambda_{\text{irr}}=365\text{nm}$ .

### III-2-6-3-Dégradation photocatalytique de méthyle orange ( $\text{TiO}_2/\text{UV}$ )

L'irradiation d'une solution aqueuse de MeO ( $15 \text{ mg.L}^{-1}$ ) en présence de  $\text{TiO}_2$  ( $1\text{g.L}^{-1}$ ) par deux lampes émettant à  $254 \text{ nm} < \lambda_{\text{irr}} < 365 \text{ nm}$  à  $\text{pH}$  est égal a 3 et une température de  $20^\circ\text{C}$  conduit a la disparition progressive du colorant (figures III-16). Les résultats expérimentaux présentés sur cette figure indiquent clairement la destruction totale du MeO dans la solution au bout de 120min.



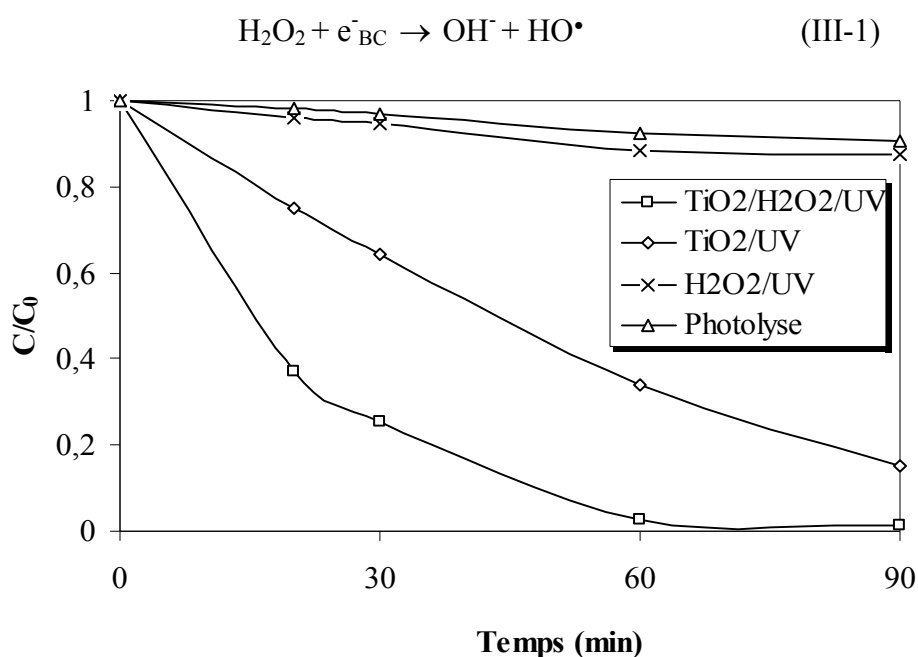
**Figure III-16 :** Cinétique de disparition du MeO ( $15 \text{ mg.L}^{-1}$ ) en présence de  $\text{TiO}_2$  ( $1\text{g.L}^{-1}$ ),  $\text{pH}=3$ ,  $V=70 \text{ ml}$ ,  $T= 20 \pm 2^\circ\text{C}$ ,  $\lambda_{\text{irr}}=365 \text{ nm}$ .

### III-2-6-4-Photodégradation de MeO par le procédé $\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$

L'influence de l'ajout du peroxyde d'hydrogène ( $100 \text{ mg.L}^{-1}$ ) comme accepteur d'électron sur l'élimination photocatalytique du méthyle orange à  $365 \text{ nm}$  en présence de  $1\text{g.L}^{-1}$  de dioxyde de titane est examinée. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure III-17. A partir de cette figure, il est noté que:

- ❖ la photolyse directe du MeO à  $365 \text{ nm}$  est un processus plutôt lent;
- ❖ l'oxydation du MeO par le processus  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  entraîne un effet légèrement positif sur l'élimination du colorant;
- ❖ la décoloration photocatalytique de MeO avec l'oxyde de titane conduit à une destruction totale du MeO dans la solution au bout de 120 min;

- ❖ l'ajout d'un accepteur d'électron au milieu réactionnel hétérogène améliore encore plus le processus de dégradation dans la mesure où le MeO est totalement dégradé au bout de 90 min d'irradiation seulement. Cette accélération a été expliquée par les propriétés de bon capteur d'électrons de  $\text{H}_2\text{O}_2$  qui lui permettent de réagir avec les électrons de la bande de conduction selon la réaction (III-1).



**Figure III-17 :** Effet du peroxyde d'hydrogène sur la cinétique de dégradation de MeO ( $15 \text{ mg.L}^{-1}$ ) en présence de  $\text{TiO}_2$  ( $1 \text{ g.L}^{-1}$ ),  $[\text{H}_2\text{O}_2]=100 \text{ mg.L}^{-1}$ ,  $\text{pH}=3$ ,  $V=70 \text{ ml}$ ,  $T=20 \pm 2^\circ\text{C}$ .  $\lambda_{\text{irr}}=365 \text{ nm}$ .

### III-3- CONCLUSION

- L'analyse Microscopie Electronique à Balayage a montré que le dioxyde de titane après le traitement de l'eau chaude à  $90^\circ\text{C}$  est constitué d'une seule forme cristalline de  $\text{TiO}_2$  : l'anatase, connue pour son activité photocatalytique supérieure à celle du rutile. Après le traitement de l'eau chaude à une température de  $90^\circ\text{C}$  la taille des grains est plus petite, attribuée à l'élimination du PEG ce qui donne une structure poreuse.

- L'analyse Spectroscopie Raman a montré que le dioxyde de titane préparé par la méthode sol-gel en présence du PEG200 et cristallisé à une température de  $90^\circ\text{C}$  montre une présence intense de la phase anatase et une

absence de la phase rutile vis-à-vis aux autres préparations de  $\text{TiO}_2$  à différentes températures.

- L'adsorption du colorant sur le  $\text{TiO}_2$  est une étape préalable à sa photodégradation.

- Le dioxyde de titane a été synthétisé par la méthode sol-gel en présence de polyéthylène glycol (PEG200) et cristallisé après traitement de l'eau chaude à une température de  $90^\circ\text{C}$  possède une meilleure performance catalytique sur la cinétique de disparition du méthyle orange.

- La cinétique de disparition de ce polluant suit une réaction d'ordre 1 pour les 120 minutes d'irradiation. La vitesse initiale semble suivre une cinétique décrite par le modèle de Langmuire- Hinshelwood.

- La concentration optimale de  $\text{TiO}_2$  est de  $1\text{ g L}^{-1}$ .

- L'acidité du milieu accélère la dégradation du MeO.

- La présence des anions  $\text{Cl}^-$  Conduit à une inhibition partielle de l'élimination du MeO. Ce résultat serait attribué soit à une compétition de réaction du MeO et de l'ion vis-à-vis des radicaux hydroxyle ou autre espèce oxydante, soit à une concurrence d'adsorption du colorant et de ces ions.

- La présence de Peroxyde d'hydrogène améliore la cinétique de dégradation du MeO.

- La photolyse directe du MeO à 365 nm est un processus plutôt lent.

- La dégradation du MeO par photolyse du peroxyde d'hydrogène ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ) entraîne un effet légèrement positif.

- Le système  $\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$  est plus efficace que le système  $\text{TiO}_2/\text{UV}$  seul.

**REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

- [1] Y. Degs, M.A.M. Khraisheh, S.J. Allen, et M.N. Ahmad, Effect of carbon surface chemistry on the removal of reactive dyes from textile effluent. *Wat. Res.* Vol. 34, N°3, (2000) 927-935.
- [2] G. Zayani, L. Bousselmi, A. GHRABI et K. GHOZZI, Kinetic Study of Photocatalytic Degradation of Commercial Azo Dye (Yellow Cibacron FN-2R) (2002) 838-845
- [3] S. Kacha, M.S. Ouali et S. Elmaleh, Dye abatement of textile industry wastewater with bentonite and aluminium salts (1997) 233-248
- [4] X. Zhu, X. Feng, C. Yuan, X. Cao, J. Li, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 214 (2004) 293.
- [5] M.S. Vohra, K. Tanaka, *Water Res.* 36 (2002) 59.
- [6] S. Qourzal, M. Tamimi, A. Assabbane, Y-A. Ichou, Influence de certains ions inorganiques, de l'éthanol et du peroxyde d'hydrogène sur la photominéralisation du b-naphtol en présence de TiO<sub>2</sub>. (2007) 1-8
- [7] Y. Djaoued, M. Thibodeau, J. Robichaud, S. Balaji, S. Priya, N. Tchoukanova, S.S. Bates. Photocatalytic degradation of domoic acid Using nanocrystalline TiO<sub>2</sub> thin films. 193 (2008) 271–283.
- [8] C. Guillard, H. Lachheb, A. Houas, M. Ksibi, E. Elaloui, J.M. Herrmann, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, Volume 158, Issue 1, (2003), 27-36.
- [9] B. Sihem, Destruction d'un polluant organique (2,6-Diméthylphénol) par photocatalyse hétérogène (TiO<sub>2</sub>) et par (TiO<sub>2</sub>/FER(III)) en solution aqueuse. Thèse de Magister, université montouri-constantine.
- [10] K.M. Parida, N. Sahu, N.R. Biswal, B. Naik, A.C. Pradhan, Preparation, characterization, and photocatalytic activity of sulfate-modified titania for degradation of methyl orange under visible light. 318 (2008) 231–237.
- [11] S. Al-Qaradawi, S.R. Salman, Photocatalytic degradation of methyl orange as a model compound. 148 (2002) 161–168.
- [12] F. BOSCH, Synthèse et caractérisation de couches minces et de membranes photocatalytiques et mésostructurées à base de TiO<sub>2</sub> anatase, Thèse de Doctorat, université montpellier II.

[13] N. Guetta<sup>1</sup>, H. Ait Amar, Photocatalytic oxidation of méthyle orange in presence of titanium dioxide in aqueous suspension. Part I: Parametric study.185 (2005) 427–437.

# **CHAPITRE IV**

## **TESTE DE L'ACTIVITE PHOTOCATALYTIQUE DE TiO<sub>2</sub> SUR LA DEGRADATION DU PENTACHLOROPHENOL ET DU L'ACIDE BENZOIQUE**

### **INTRODUCTION**

Plusieurs composés aromatiques modèle, le pentachlorophénol et l'acide benzoïque sont largement présents dans de nombreux effluents industriels. Ils sont toxiques et persistants dans l'environnement et ont causé de nombreuses pollutions des eaux et des sols.

Dans ce chapitre, l'efficacité photocatalytique de dioxyde de titane préparée par la méthode sol-gel en présence de polyéthylène glycol (PEG200) et cristallisé à une température de 90°C sur la dégradation du pentachlorophénol et l'acide benzoïque a été testée.

### **IV-1-MATERIEL ET METHODES**

#### **IV-1-1-Réactifs**

Nous avons utilisé les produits commerciaux suivants:

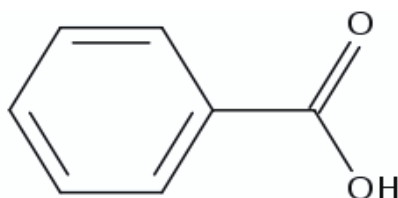
- L'acide benzoïque 99,5%.
- Le pentachlorophénol 99 %.
- Phosphates de sodium et de potassium

#### **❖ Préparation du tampon phosphate**

On dissout une quantité du phosphate de potassium (9,06g) dans un 1 L de l'eau distillée. On introduit une quantité du phosphate de sodium (9,46g) dans un 1 L de l'eau distillée.

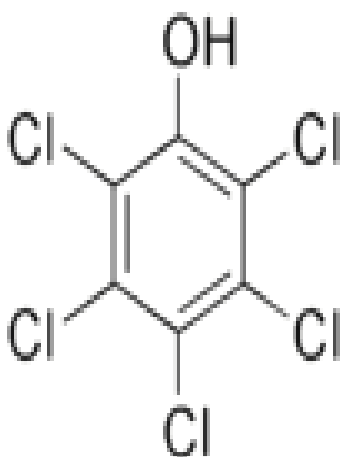
Le tampon phosphate a été préparé à partir du 900 ml de la solution KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O, après une agitation de 15 min une portion de 5 ml de la solution Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>.12H<sub>2</sub>O à été ajoutée goutte à goutte jusqu'à l'obtention du pH désiré, c'est-à-dire aux environs de 6.

L'acide benzoïque à 99,5 % est un acide carboxylique aromatique dérivé du benzène, sa formule chimique est C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>, ayant une masse molaire de 122,12 g mol<sup>-1</sup> et sa solubilité est de 3 g L<sup>-1</sup>. La structure chimique du l'acide benzoïque est représentée sur la figure IV-1.



**Figure IV-1:** Structure Chimique du l'acide benzoïque

Le pentachlorophénol (PCP) est un composé chloré de formule chimique C<sub>6</sub>HOCl<sub>5</sub>, sa masse molaire est égale à 266,337 g mol<sup>-1</sup>. La structure chimique du pentachlorophénol est représentée sur la figure IV-2.



**Figure IV-2:** Structure Chimique du pentachlorophénol

Toutes les solutions ont été préparées avec de l'eau distillée et filtrée sur filtre millipore (0,45 μm).

#### **IV-1-2-Matériau**

Le semi-conducteur utilisé est le dioxyde de titane (TiO<sub>2</sub>) préparé par la méthode sol-gel en présence de polyéthylène glycol (PEG200) et cristallisé à une température de 90°C. Sa structure cristalline est constituée d'une seule phase qui est l'anatase. Il présente une surface spécifique de 138,808 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> et une taille moyenne de ~ 5 nm.



### **IV-1-3-Photoréacteur**

Les irradiations à 365 nm ont été réalisées dans un réacteur d'une capacité de 100 ml. Il est parfaitement agité par un barreau magnétique. Il est équipé de deux lampes UV de type (VL-215-BLB) et la puissance de chaque lampe est de 60W (Figure IV-3). Les spectres d'émissions de ces lampes présentent un maximum vers 365 nm et une bande à mi-hauteur de 254 nm.



**Figure IV-3:** Schéma du réacteur photochimique

La concentrations du pentachlorophénol et du l'acide benzoïque à été déterminée à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible (JENWAY 6405). Des cuves en verre de 0,5 cm de trajet optique ont été utilisées.

### **IV-1-4-Méthodes**

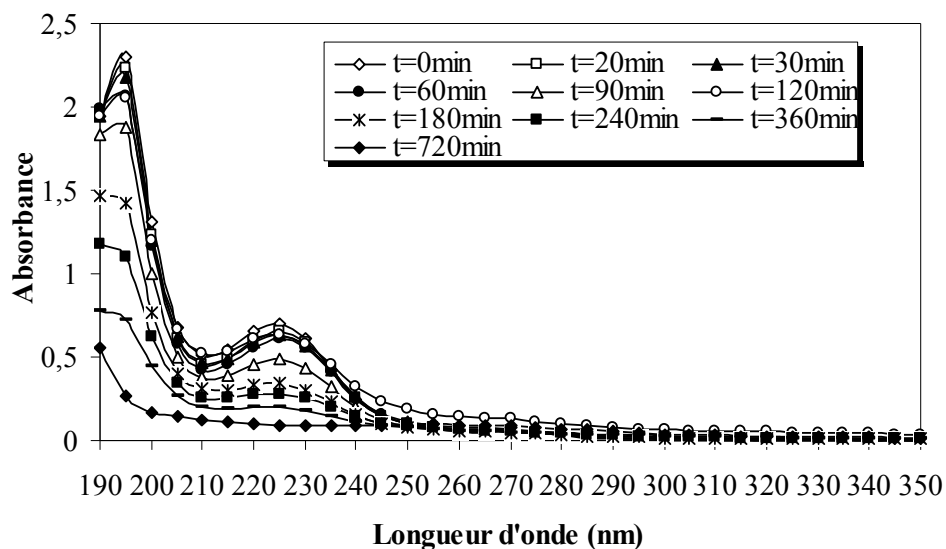
La solution est préparée à une concentration de 10 mg de L'acide benzoïque par litre d'eau distillée. Un volume de 70 ml est placé alors dans le photoréacteur et mélangé avec 30 mg de TiO<sub>2</sub> en poudre. Le mélange est agité pendant 30 minutes à l'obscurité avant de déclencher l'irradiation à partir de t = 0 minute (origine des temps), des prélèvements à différents intervalles de temps sont réalisés à l'aide d'une seringue de 3 ml. Les échantillons sont alors filtrés sur un filtre de 0.45µm, pour éliminer le TiO<sub>2</sub> en suspension, ensuite ils sont analysés par spectrométrie UV-Visible.

Même méthode a été réalisée pour la dégradation photocatalytique du pentachlorophénol.

## IV-2-RESULTATS ET DISCUSION

### IV-2-1-Dégradation photocatalytique du l'Acide Benzoïque

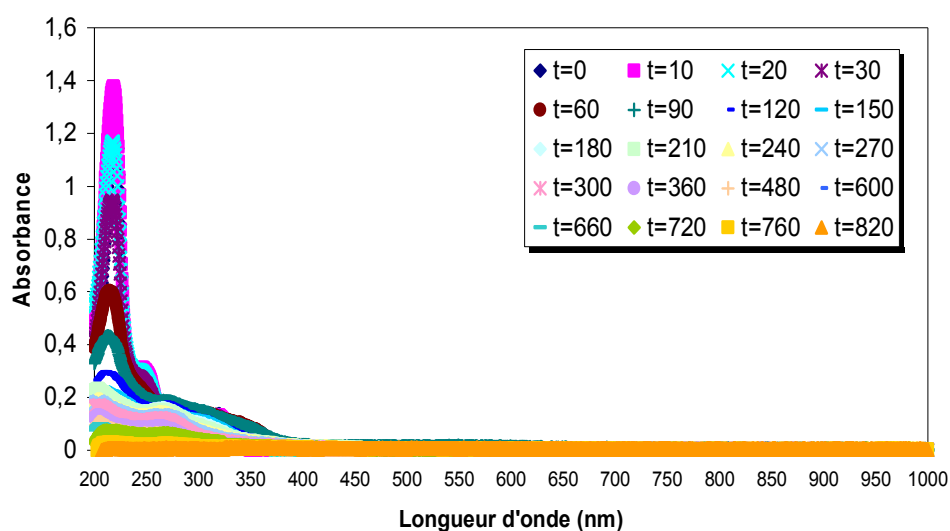
La dégradation photocatalytique du l'acide benzoïque ( $10\text{mg L}^{-1}$ ) en présence de  $TiO_2$  ( $30\text{mg}$ ) à pH naturel est égale à 3,8 et à température de  $20^\circ\text{C}$  est présenté sur la Figure IV-4. L'évolution des spectres UV- Visible montre qu'il y'a une dégradation de l'acide benzoïque en fonction du temps d'irradiation.



**Figure IV-4 :** Evolution des spectres UV-Visible d'une solution de l'acide benzoïque ( $10\text{mg L}^{-1}$ ) irradiée à  $365\text{ nm}$  en présence de ( $TiO_2\ 30\text{mg}$ ),  $T= 20\pm 1^\circ\text{C}$ ,  $V = 70\text{ mL}$ , pH naturel  $\sim 3,8$ .

### IV-2-2-Dégradation photocatalytique de pentachlorophénol

La dégradation photocatalytique de pentachlorophénol ( $10\text{mg L}^{-1}$ ) en présence de dioxyde de titane ( $30\text{mg}$ ) a été effectuée (figure IV-5). Les résultats obtenus montrent qu'il y'a une destruction progressive du pentachlorophénol en fonction de temps d'irradiation.



**Figure IV-5 :**Evolution des spectres UV-Visible d'une solution de pentachlorophénol ( $10\text{mg L}^{-1}$ ) irradiée à 365 nm en présence de ( $TiO_2$  30mg),  $T= 20\pm 1^\circ\text{C}$ ,  $V = 70\text{ mL}$ ,  $\text{pH} =6$ .

### IV-3-CONCLUSION

- Le dioxyde de titane a été préparée par la méthode sol-gel en présence de polyéthylène glycol PEG200 et cristallisé a une température de  $90^\circ\text{C}$  a montré une activité photocatalytique très efficace et remarquable sur l'élimination du pentachlorophénol et l'acide benzoïque.
- Le  $TiO_2$  a été préparée par la méthode sol-gel en présence de PEG200 et cristallisé à une température de  $90^\circ\text{C}$  est plus efficace que les autres types de  $TiO_2$ .

## CONCLUSIONS GENERALE

L'objectif de ce travail étant l'étude de l'élaboration de dioxyde de titane par la technique sol-gel en présence de polyéthylène glycol de poids moléculaire de 200g mol<sup>-1</sup> et cristallisé après traitement de l'eau chaude à une température de 90°C, la caractérisation de ce semi-conducteur par la Spectroscopie Raman, la Microscopie Electronique à balayage (MEB) et la BET dans le cadre de la collaboration entre le laboratoire de L'environnement département génie des procédés université de Annaba et le laboratoire de Micro -spectroscopies Raman et FTIR université de Moncton – Campus de Shippagan –Canada.

Ainsi l'élimination d'un colorant azoïque modèle, méthyle orange (MeO), en phase aqueuse par la Photocatalyse hétérogène par le TiO<sub>2</sub> et la photodégradation Direct et Catalysée par les procédés TiO<sub>2</sub>/UV, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV et TiO<sub>2</sub>/UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> du méthyle orange.

Ce travail a testé aussi l'efficacité photocatalytique de dioxyde de titane préparé en présence de PEG200 sur l'élimination du pentachlorophénol et l'acide benzoïque.

L'analyse Microscopie Electronique à Balayage a montré que le dioxyde de titane après le traitement de l'eau chaude est constitué d'une seule forme cristalline de TiO<sub>2</sub> : l'anatase, connue pour son activité photocatalytique supérieure à celle du rutile. La taille des grains est aussi plus petite qu'avant le traitement de l'eau chaude, attribuée à l'élimination du PEG.

L'analyse Spectroscopie Raman a montré que le dioxyde de titane cristallisé à une température de 90°C montre une présence intense de la phase anatase et une absence de la phase rutile vis-à-vis aux autres préparations de TiO<sub>2</sub> à différentes températures.

La réaction photocatalytique est un processus hétérogène qui nécessite l'adsorption des polluants à la surface du catalyseur. L'adsorption de MeO à la surface de TiO<sub>2</sub> en suspension a donc été étudiée.

La photocatalyse hétérogène est une technique adaptée pour dégrader complètement, à température ambiante, le MeO pendant 180min d'irradiation. Les effets des paramètres opératoires sur la décoloration de MeO sont examinés. La cinétique de dégradation du MeO dépend de la concentration initiale en colorant, la concentration initiale du peroxyde d'hydrogène et la concentration initiale en TiO<sub>2</sub>. La concentration optimale de TiO<sub>2</sub> est de 1g L<sup>-1</sup>, cette quantité est attribuée à

l'adsorption quasi-totale des photons par les particules de  $\text{TiO}_2$ . L'acidité du milieu accélère la dégradation du colorant, l'élimination de MeO à  $\text{pH} = 3$  est de l'ordre de 98 % pendant 120 min d'irradiation. La présence des anions  $\text{Cl}^-$  conduit à une inhibition partielle de l'élimination du MeO.

Le rôle important joué par les  $\cdot\text{OH}$  est confirmé par les résultats obtenus, lorsque la réaction a été réalisée en présence de l'eau oxygénée (source de  $\cdot\text{OH}$ ). L'élimination du MeO en présence de peroxyde d'hydrogène est de l'ordre de 99,32 % pendant 90 min d'irradiation.

La photolyse directe du MeO en phase aqueuse à 365 nm est un processus plutôt lent. Les résultats de ce travail montrent que la photolyse du peroxyde d'hydrogène entraîne un effet légèrement positif sur la dégradation du MeO. La dégradation photocatalytique du MeO en phase aqueuse par le système  $\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$  est plus efficace que le système  $\text{TiO}_2/\text{UV}$  seul. Le dioxyde de titane synthétisée par la méthode sol-gel en présence de polyéthylène glycol (PEG200) et cristallisé à une température de  $90^\circ\text{C}$  a montré une activité photocatalytique très efficace sur l'élimination du pentachlorophénol et l'acide benzoïque. Le  $\text{TiO}_2$  a été préparée est plus efficace que les autre type de  $\text{TiO}_2$ .

Les résultats de cette étude ont apporté de nouvelles connaissances concernant la dégradation d'un colorant azoïque modèle Méthyle orange par Photocatalyse Hétérogène ( $\text{TiO}_2$ ) qui a une structure chimique similaire à celles de Méthyle red 1, 2, 5 et 6, Acide orange 7, Acide orange20. C'est un résultat encourageant pour le développement de procédés photocatalytiques de traitement d'eau et d'effluents aqueux.

De futures recherches pourront être consacrées dans plusieurs directions, La comparaison du photocatalyseur préparé par la méthode sol-gel en présence de PEG200 et cristallisé à une température de  $90^\circ\text{C}$  avec des produits commerciaux, traitement d'effluent aqueux réel, Identification des photoproduits formées au coure de la dégradation photocatalytique du polluant, étude de la minéralisation totale du polluant, mise en service d'un nouveau réacteur photocatalytique énergétiquement plus efficace que notre photoréacteur testé au laboratoire et l'application de la photocatalyse à échelle industrielle.