

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEURE ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE DE BLIDA 1

Faculté de Technologie

Département de Génie des Procédés

MEMOIRE DE MAGISTER

En Chimie Industrielle

Spécialité : Génie Chimique

ETUDE DE L'EFFET SYNERGETIQUE DE L'ULTRASON SUR
L'ACTIVITE PHOTOCATALYTIQUE DE TiO_2 DANS LA DEGRADATION D'UN
COLORANT SYNTHETIQUE DANS L'EAU

Par

Mme AZAIB Samia

Devant le jury composé de :

Mme. HADJ ZIANE Amel	Professeur, U.de Blida 1	Présidente
Mr. BENKORTBI Othmane	Maitre de conférences A, U. de Médéa	Examineur
Mr. BOUTOUMI Hocine	Maitre de conférences A, U.de Blida 1	Examineur
Mr. DAMARDJI Boualem	Maitre de conférences B, U.de Blida 1	Invité
Mr. KHALAF Hussein	professeur, U.de Blida 1	Rapporteur

Blida, Mai 2016

ملخص

عمليات الأكسدة المتقدمة يمكن أن تكون حلول فعالة لإزالة الملوثات العضوية. في هذه المذاكرة ركزنا على اثنين من برامج الأكسدة المتقدمة: التحفيز الضوئي فقط و التحفيز الضوئي بالتأزر مع الموجات فوق الصوتية لدراسة ازالة رودامين 6 ج .

وقد درس تدهور رودامين 6ج من قبل التحلل الضوئي، التحلل الضوئي في محض ثاني اكسيد التيتان مع مصباح الأشعة فوق البنفسجية؛ في مفاعل بالموجات الصوتية على تردد يساوي 20 كيلو هرتز وقوة 30 واط. وقد أعد الحفاز الضوئي ثاني اكسيد التيتان في المختبر، استنادا لايذوبوكسيد التيتان بواسطة أسلوب هيدروترمال والمعالجة الحرارية في فرن . أظهر تحليل الأشعة السينية وجود محض ثاني اكسيد التيتان في شكل التيتانيوم.

في كل الحالات التي تمت دراستها، حركية تدهور رودامين 6ج هي حركية من الترتيب واحد. ثابت سرعة ازالة يتناسب عكسيا مع التركيز الأولي رودامين 6ج. تم تحديد التركيز الأمثل لثاني اكسيد التيتان لعملية التحفيز الضوئي و التحفيز الضوئي بالتأزر مع الموجات فوق الصوتية ب 1 جم / لتر. كما اثبتت الدراسة ان انخفاض تركيز الملوثات، يسرع تدهور رودامين 6ج

الكلمات المفتاحية : رودامين 6ج، موجات ما فوق الصوتية ، التحفيز الضوئي، ثاني اكسيد التيتان

RESUME

Les procédés d'oxydation avancée POAs peuvent être des solutions efficaces pour l'élimination des polluants organiques. Dans cette étude, nous nous sommes intéressés à deux techniques POAs : la photocatalyse et la sonophotocatalyse pour étudier la dégradation de colorant organique : Rhodamine6G.

La dégradation du Rhodamine 6G a été étudiée par photolyse, photocatalyse avec une lampe UV-VIS dans une suspension aqueuse de TiO_2 et par sonolyse dans un réacteur à ultrason à une fréquence égale à 20 kHz et une puissance de 30 W. Des combinaisons issues des deux procédés ont été expérimentées comme, la sonocatalyse et la sonophotocatalyse.

Le photocatalyseur TiO_2 a été préparé au laboratoire à base tétra-isopropoxyde de titane par le procédé hydrothermal et calcination au four. L'analyse aux rayons X a montré la présence dioxyde de titane sous forme anatase.

Dans tous les cas étudiés, la cinétique de dégradation du Rhodamine 6G est une cinétique d'ordre apparent ordre un. Le taux de dégradation est inversement proportionnel à la concentration initiale du R6G. La quantité optimale de TiO_2 en photocatalyse, sonophotocatalyse a été déterminée est égale à 1 g.L^{-1} avec un rendement égale 90,2%. La diminution de la concentration de polluant, accélère la dégradation du Rhodamine 6G.

Mots clés : Dégradation, Rhodamine 6G, ultrason, photocatalyse, sonophotocatalyse, dioxyde de titane.

ABSTRAT

Advanced oxidation processes AOPs can be effective solutions to remove organic pollutants. In this memory, we were interested on two techniques POAs: the photocatalysis and the sonophotocatalysis to study the degradation of the Rhodamine 6G.

The degradation of the Rhodamine 6G was studied by photolysis, photocatalysis with a lamp UV-VIS in an aqueous suspension of pure TiO_2 ; and by sonolyse in a reactor with ultrasound with a frequency equal to 20 kHz and a power of 30 W. Combinations stemming from both processes were experimented as, the sonocatalysis and the sonophotocatalysis.

The photocatalyst TiO_2 was prepared for the laboratory with isopropoxyde of titanium by the process hydrothermal and calcination in the oven. The analysis in the X-rays showed the presence of dioxide of titanium under anatase shape.

In all cases studied, the kinetics of degradation of the Rhodamine 6G is a kinetics of first order. The degradation is inversely proportional to the initial concentration of the Rhodamine 6G. The optimal quantity of TiO_2 in photocatalysis, sonophotocatalysis was determined and equal to 1 g.L^{-1} . The reduction in pollutant concentration, accelerates the degradation of Rhodamine 6G.

Keywords: Degradation, Rhodamine 6G, ultrasound, photocatalysis, sonophotocatalysis, titanium dioxide

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au laboratoire de génie chimique, au niveau du département de Génie des Procédés de l'Université SAAD DAHLAB – BLIDA 1, sous la direction du Monsieur le professeur H. KHALAF, directeur du laboratoire.

Je remercie sincèrement Monsieur H. KHALAF, professeur à l'université SAAD DAHLAB, qui m'a fait l'honneur d'être rapporteur du présent manuscrit, ses remarques pertinentes m'ont été très précieuses.

J'exprime ma gratitude à Madame HADJ ZIANE Amel, professeur à l'Université SAAD DAHLAB pour avoir assuré la présidence de mon jury.

Mes plus sincères remerciements vont également à Monsieur BENKORTBI Othmane, maître de conférences A à l'Université de Yahia FARES de Médéa, à Monsieur BOUTOUMI Hocine, maître de conférences A à l'Université de Blida1 et à Monsieur DAMARDJI Boualem, maître de conférences B à l'Université de Blida1 pour avoir accepté de juger ce mémoire.

J'exprime aussi ma reconnaissance à Monsieur DAMARDJI .B, maître de Conférences B, à Monsieur D.TABET et Mademoiselle D. HADJ BACHIR, et j'associe à ces remerciements tous les membres du laboratoire de génie chimique et les techniciens des laboratoires du département de Génie des Procédés de l'université SAAD DAHLAB -Blida 1 qui à un moment ou un autre m'ont conseillé et m'ont aidé.

En fin, une grande part de mes remerciements va à mes parents, mon mari pour leur soutien précieux au cours de mon travail.

MERCI A TOUS

DEDICACES

Je dédie ce mémoire à :

Mes très chers parents :

A Mon Cher Père :

Cher père je me rappelle toujours de tous les moments où tu m'as poussé à travailler et réussir.

A Ma Chère Mère : Ma très chère mère j'aimerai toujours te remercier pour tout ce que tu as fait jusqu'à nos jours là pour assurer mon éducation et mes formations.

A Mon Très Cher Petit Poussin ABD ELAZIZ :

C'est à toi mon adorable ange, ma joie, mon petit trésor que maman dédie ce travail pour te dire que tu resteras pour toujours le rayon du soleil qui égaye ma vie.

Je t'aime mon bébé et je te souhaite tout le bonheur du monde.

A Mon Mari :

Aucun mot ne saurait t'exprimer mon profond attachement et ma reconnaissance pour l'amour, la tendresse et la gentillesse dont tu m'as toujours entouré.

Cher mari j'aimerai bien que tu trouves dans ce travail l'expression de mes sentiments de reconnaissance les plus sincères car grâce à ton aide et à ta patience avec moi que ce travail a pu voir le jour.

TABLE DES MATIERES

RESUMES	1
REMERCIEMENTS.....	4
DEDICACE.....	5
TABLE DES MATIERES	6
Liste des illustrations, graphiques et tableaux.....	10
ABREVIATION ET SYMBOLES	13
INTRODUCTION	15

CHAPITRE I

LES COLORANTS

1.1. Introduction	17
1.2. Historique des colorants	17
1.3. Définition d'un colorant	17
1.4. Classification des colorants	19
1.4.1. Classification chimique	19
1.4.2. Classification tinctoriale	20
1.5. Les colorants xanthènes	23
1.6. Toxicité des colorants xanthènes	23
1.7. Traitement des effluents colorés	24

CHAPITRE 2

TRAITEMENT PHOTOCATALYTIQUE

2.1. Introduction	26
2.2. La photocatalyse	27
2.3. Mécanisme	28
2.4. Paramètres affectant l'activité photocatalytique	30
2.4.1. Influence d'accepteurs d'électrons	30

2.4.2. Influence du pH initial	29
2.4.3. Influence de la concentration du catalyseur	29
2.4.4. Influence de la cristallinité du catalyseur	30
2.5. Cinétique de la dégradation photocatalytique	32
1 2.6. Le photocatalyseur : TiO ₂	34

CHAPITRE 3

TRAITEMENT SONOCHIMIQUE

3.1. Introduction	39
3.2. Généralités sur les ultrasons	40
3.2.1. Génération des ondes ultrasonores	41
3.2.2. Cavitation ultrasonore	42
3.3. Réactions sonochimiques	43
3.4. Paramètres influençant les réactions sonochimique	45
Conclusion	45

CHAPITRE 4

MATERIALS ET METHODES EXPERIMENTALES

4.1. Présentation des produits et appareils	46
4.2. Méthode de caractérisation des TiO ₂	47
4.2.1. Diffraction de rayons X (DRX)	47
4.2.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)	48
4.3. Méthode d'analyse des solutions traitées	49
4.3.1. Spectrophotométrie UV-Visible (UV-Vis)	49
4.3.2. pH-mètre	49
4.4. Choix de colorant à étudier	49
4.5. Préparation du catalyseur TiO ₂	51
4.6. Mise en œuvre des tests photocatalytiques et sonophotocatalytiques	52
4.6.1. Description de l'installation	52
4.6.2. Préparation de solution et détermination de la courbe d'étalonnage	54

4.6.3. Détermination de l'énergie ultrasonore par la méthode calorimétrique.....	55
4.6.3.1. Mode opératoire	55
4.6.3.2. Mesure de la puissance calorimétrique du réacteur	56
4.6.4. Essais de photolyse et sonolyse sur le colorant	57
4.6.5. Essais d'adsorption sur le colorant	57
4.6.6. Dégradation de colorant en présence de photocatalyseur et sonocatalyseur	58
4.6.7. Dégradation de colorant en présence de sonophotocatalyse	58
4.7. Effet des paramètres opérationnels	58
4.7.1. Effet du mode de calcination	58
4.7.2. Effet de la concentration du colorant	59
4.7.3. Effet de concentration de catalyseur	59
4.7.4. Effet du pH	59

CHAPITRE 5

RESULTATS ET DISCUSIONS

5.1. Introduction	60
5.2. Caractérisation de photocatalyseur	60
5.2.1. Diffraction des rayons X	60
5.2.2. Microscopie électronique à balayage	61
5.3. Tests préliminaires	62
5.3.1. Tests de photolyse	62
5.3.2. Test d'adsorption	63
5.3.3. Test de photodégradation de colorant Rhodamine 6G	64
5.4. Effets des paramètres opérationnels sur la photodégradation de colorant R6G	66
5.4.1. Effet de la concentration en catalyseur	66
5.4.2. Effet de la concentration de colorant	68
5.4.3. Influence du pH initiale.....	69
5.5. Etude de la dégradation du Rhodamine 6G par voie sonochimique	71
5.5.1. Sonolyse du colorant R6G	71
5.5.2. Sonocatalyse du colorant R6G	72

5.5.3. La sono-photocatalyse du colorant R6G	73
5.5.4. Effet de l'influence de quelques paramètres sur la sono- photodégradation de colorant Rhodamine 6G	75
5.5.4.1. Effet de concentration du catalyseur TiO_2	75
5.5.4.2. Effet de la concentration du colorant	78
5.5.4.3. Effet du pH	80
CONCLUSION GENERALE	83
REFERENCES	86

LISTES DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX

Figure 2.1	Principaux Procédés d'Oxydation Avancés	27
Figure 2.2	Mécanisme de photocatalyse	28
Figure 2.3	Structure cristalline des trois formes allotropiques les plus courantes de TiO_2 : anatase(a), rutile(b) et brookite(c)	37
Figure 3.1	Classification des ultrasons selon leur fréquence	40
Figure 4.1	Structure chimique de Rhodamine 6G	50
Figure 4.2	Schéma descriptif du photoréacteur	53
Figure 4.3	Courbe d'étalonnage du Rhodamine 6G	55
Figure 4.4	Evolution de la puissance thermique en fonction de la puissance électrique à basse fréquence (20 kHz)	57
Figure 5.1	Diffractogramme DRX de TiO_2 calciné à 370°C pdt 1h30min	60
Figure 5.2	Micrographe MEB de TiO_2 calciné à 370°C pendant 1h30min	62
Figure 5.3	Photolyse de Rhodamine 6G (10 mg.L^{-1})	63
Figure 5.4	Adsorption du R6G (10 mg/l) en présence de TiO_2 (1 g.L^{-1})	64
Figure 5.5	Taux de photodégradation de colorant R6G en fonction du temps : (a) TiO_2 sans calcinations, (b) TiO_2 calciné à 370°C pdt 1h30min, (c) TiO_2 calciné à 370°C pdt 2h, (d) TiO_2 calciné à 370°C pdt 3h, (e) TiO_2 calciné à 400 W pdt 5 min, (f) TiO_2 calciné à 560 W pdt 5 min, (g) Degussa P25	66
Figure 5.6	Dégradation photocatalytique de la Rhodamine 6G (10 mg.L^{-1}) par TiO_2 à différents concentrations	67
Figure 5.7	Dégradation photocatalytique de la R6G par TiO_2 (1 g.L^{-1}) à différents concentrations du polluant	69
Figure 5.8	Dégradation photocatalytique de la Rhodamine 6G (10 mg.L^{-1}) par TiO_2 (1 g.L^{-1}) à différents pH du solution : (a) 3, (b) 5,7, (c) 9	71
Figure 5.9	Dégradation du Rhodamine 6G (10 mg.L^{-1}) par sonolyse	72
Figure 5.10	Dégradation du Rhodamine 6G (10 mg.L^{-1}) par sonocatalyse	73
Figure 5.11	Evolution de la concentration normalisée du Rhodamine 6G en fonction du temps pour différents procédés (US à 20 kHz et 30 W, 250 W/m^2 , pH=5,7, T=20°C, $[R6G]_0=10 \text{ mg.L}^{-1}$)	74

Figure 5.12	Cinétique de dégradation du Rhodamine 6G par sonolyse, photolyse, photocatalyse, sonocatalyse et sonophotocatalyse	75
Figure 5.13	Sono-photodégradation sous 20 kHz du Rhodamine 6G (10 mg.L^{-1}) en fonction de la charge de TiO_2	76
Figure 5.14	Cinétique de sono-photodégradation de colorant R6G à différentes concentrations de TiO_2	77
Figure 5.15	Sono-photodégradation sous 20 kHz du Rhodamine6G par TiO_2 (1 g.L^{-1}) à différentes concentrations du polluant	79
Figure 5.16	Cinétique de sono-photodégradation de colorant R6G à différentes concentrations du polluant	80
Figure 5.17	Sono-photodégradation sous 20 khz du Rhodamine6G par TiO_2 (1 g.L^{-1}) à différents pH	82
Figure 5.18	Cinétique de sono-photodégradation de colorants R6G à différents pH	83
Tableau 1.1	Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante.	18
Tableau 1.2	Classification chimique des colorants	19
Tableau 1.3	Classification tinctoriale des colorants	21
Tableau 4.1	Caractérisation de colorant Rhodamine 6G	50
Tableau 5.1	Taux de dégradation du R6G par TiO_2	65
Tableau 5.2	Effet de la concentration en catalyseur sur le taux de dégradation du R6G	67
Tableau 5.3	Effet de la concentration en polluant sur le taux de dégradation du R6G	68
Tableau 5.4	Effet du pH sur le taux de dégradation du R6G	70
Tableau 5.5	Constantes cinétiques apparentes relatives à la sonolyse, photolyse, sonocatalyse, photocatalyse et sonophotocatalyse du R6G	74
Tableau 5.6	Constantes de vitesse de dégradation de R6G par différentes concentrations de catalyseur TiO_2	77

Tableau 5.7	Constante de vitesse de dégradation par différentes concentration de polluant	80
Tableau 5.8	Constantes de vitesse de dégradation de R6G par TiO_2 à différents pH	83

Abréviation et symboles

Symbole	Signification
R6G	Rhodamine 6G
TiO ₂	Dioxyde de titane
Ti (OC ₃ H ₇) ₄	Tétra-isopropoxyde de titane
HCl	Acide chlorhydrique
HNO ₃	Acide nitrique
NaOH	Hydroxyde de sodium
R	Produit organique
POA	Procédé oxydation avancée
BC	Bande de conduction
BV	Bande de valence
E _g	Energie de gaps
·OH	Radicaux hydroxyles
O ₂ ^{·-}	Radicaux superoxydes
H ₂ O ₂	Peroxyde d'hydrogène
pH	Potentiel d'hydrogène
C ₀	Concentration initiale en substrat
C	Concentration à l'instant t
T	Température
t	Temps d'irradiation
R ²	Facteur de corrélation
f	Fréquence
P _C	Puissance calorimétrique
P _{éle}	Puissance électrique

λ	Longueur d'onde du rayonnement
λ_{\max}	Longueur d'onde maximum
Abs	Absorbance
K_{app}	Constante apparente de vitesse de réaction
T%	Taux de dégradation
UV	Ultra-violet
US	Ultrason

INTRODUCTION

La pollution des eaux est devenue une réalité incontestable ; le problème est mondiale, dans certains secteurs, il est devenu suffisamment aigu pour que les autorités prennent des mesures contraignantes. Cette situation est une conséquence directe de l'industrialisation du monde moderne et du boom démographique du vingtième siècle. Ces deux facteurs ont fait que la consommation mondiale en eau est passée de 400 à 7000 milliards de m³ par an, dont 32% constituent les besoins nécessaires pour l'industrie [1][2].

L'industrie textile est une très grande consommatrice d'eau, génère une pollution très importante du milieu aqueux avec des rejets ayant une charge élevée en polluants de divers types. Ces rejets constituent d'énormes nuisances pour la santé humaine, en particulier les différents colorants qui sont utilisés en excès pour améliorer la teinture. Les polluants de l'eau à traiter ont diverses origines, ils peuvent être organiques ou inorganiques, certains sont facilement dégradables chimiquement ou biologiquement, d'autres sont récalcitrants aux méthodes de traitement classiques et dans ces conditions, il est nécessaire de chercher un mode de traitement adapté, c'est le cas de nombreux polluants organiques constitués de poly cycles substitués par des groupements chlorés, sulfonés et nitrés.

Ces vingt dernières années beaucoup de travaux publiés dans la littérature sont consacrés à l'émergence de nouveaux procédés de traitement, parmi lesquels, les procédés d'oxydation avancée qui occupent une place importante, en effet elles s'avèrent très intéressantes pour la dégradation de molécules organiques récalcitrantes.

Les procédés d'oxydation avancée (POA) ont pour but la minéralisation complète des polluants aqueux en CO₂, H₂O et d'autres composés minéraux tels que Cl⁻, SO₄⁻², NH₄. La photocatalyse qui fait partie de ces POA, et un procédé d'oxydation catalytique mettant en jeu un photocatalyseur solide et un rayonnement

ultraviolet. Ce procédé repose sur la formation des radicaux hydroxydes capable de minéraliser partiellement ou totalement la plupart des composés organiques.

L'objectif de ce travail est de contribuer à l'étude de deux procédés de dégradation photocatalytique et sonophotocatalytique d'un colorant xanthène (Rhodamine 6G), à l'échelle de laboratoire en phase liquide et en présence de fines particules d'oxyde de titane (TiO_2) préparé par la méthode hydrothermale.

Le manuscrit comporte deux grandes parties :

Une partie théorique dans laquelle, nous avons donné une synthèse bibliographique qui rassemble des données sur les colorants, le traitement photocatalytique et le traitement sonochimique.

Une partie expérimentale, comprend :

1. Un chapitre présent les appareils et les produits utilisés, protocole de synthèse et méthodes de caractérisation de catalyseur ainsi les tests de dégradation photocatalytique de colorant : Rhodamine 6G.
2. Un chapitre present les discussions et interprétations de différents résultats concernant la caractérisation de catalyseur et les tests photocatalytiques et sonophotocatalytiques.

Enfin, nous avons terminé le manuscrit par une conclusion générale relatant les principaux résultats de cette étude.

CHAPITRE 1

LES COLORANTS

1.1. 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. 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 [3,4].

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

1.2. Historique des colorants

Les colorants sont apparus il y a plus de 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 [5].

1.3. Définition d'un colorant

Un colorant est défini comme étant un produit capable de teindre une substance d'une manière durable. Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de

380 à 750 nm). La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophores. La molécule colorante est un chromogène. Plus le groupement chromophore donne facilement un électron, plus la couleur est intense. D'autres groupes d'atomes du chromogène peuvent intensifier ou changer la couleur due au chromophore, ils sont appelés les groupements auxochromes [6]

Tableau 1.1 : Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante.

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

Un colorant doit posséder, outre sa couleur propre, la propriété de teindre. Cette propriété résultant d'une affinité particulière entre le colorant et la fibre, est à l'origine des principales difficultés rencontrées lors des traitements. En effet, selon le type d'application et d'utilisation, les colorants synthétiques doivent répondre à un certain nombre de critères afin de prolonger la durée de vie des produits textiles sur lesquels ils sont appliqués : résistance à l'abrasion, stabilité photolytique des couleurs, résistance à l'oxydation chimique (notamment les détergents) et aux attaques microbiennes. L'affinité du colorant pour la fibre est particulièrement développée pour les colorants qui possèdent un caractère acide

ou basique accentué. Ces caractéristiques propres aux colorants organiques accroissent leur persistance dans l'environnement et les rendent peu disposés à la biodégradation [7]

1.4. Classification des colorants

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

1.4.1. Classification chimique

Le classement selon la structure chimique repose sur la nature du groupe chromophore (Tableau 1.2). Selon la classification chimique, les principaux groupes sont regroupés dans le Tableau 1.2.

Tableau 1.2 : Classification chimique des colorants [8,9]

Colorants	Caractéristiques et propriétés générales
Azoïques	<ul style="list-style-type: none"> -Présence du groupe fonctionnel AZO ($-N=N-$) qui peut être répété plusieurs fois dans la molécule pour former les diazoïques, trisazoïques, etc...; - Toxiques, cancérogènes et récalcitrants aux traitements biologiques - Constituent 50%de la production mondiale des colorants; - Se répartissent en colorants acides, basiques, directs et réactifs solubles dans l'eau ...etc.
Anthraquinoniques	<ul style="list-style-type: none"> - Les plus importants après les colorants azoïques.

	<ul style="list-style-type: none"> - Forme générale dérivée de l'antracène. - Leur chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amino; - Couvrent toute la gamme de nuances jaune-orange-rouge.
Indigoïdes	<ul style="list-style-type: none"> - Forme générale dérivée de l'indigo; - Résistance remarquable aux traitements de lavage;
Polyméthiniques	<ul style="list-style-type: none"> - Présence de groupements hétérocycliques donneurs et accepteurs d'électrons aux extrémités d'une chaîne polyméthiniques. - Faible résistance à la lumière et bons sensibilisateurs photographiques (particulièrement les cyanines).
Nitrés et nitrosés	<ul style="list-style-type: none"> - Présence d'un groupe nitro ($-\text{NO}_2$) en position ortho par rapport à un groupement électrodonneur (hydroxyle ou groupes aminés). - Structure simple, très limité en nombre et relativement pas cher.
Xanthènes	<ul style="list-style-type: none"> - Intense fluorescence. - Marqueurs lors d'accident maritime ou traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines.

Thiazines	- Présence d'un anneau de quatre carbones, un azote et un atome de soufre
Phtalocyanines	- Structure complexe basée sur l'atome central de cuivre. - Employés dans l'industrie de pigments .

1.4.2. Classification tinctoriale

Si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par domaines d'application. Ainsi, il est renseigné sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et 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 [7]. Les principaux groupes de cette classification sont rassemblés dans le Tableau 1.3.

Tableau 1.3 : Classification tinctoriale des colorants [8-10]

Colorants	Caractéristiques et propriétés générales
Directs	<ul style="list-style-type: none"> - Capables de former des charges positives ou négatives électrostatiquement attirées par les charges des fibres. - Affinité élevée pour les fibres cellulosiques sans application de mordant (teindre directement le coton). - Prix modéré, facilité d'application et faible solidité aux traitements de lavage.

Colorants de cuve	<ul style="list-style-type: none"> - Insolubles dans l'eau. - Utilisés pour l'application de l'indigo qui nécessite la préparation d'une cuve de bonne résistance aux agents de dégradation.
Réactifs	<ul style="list-style-type: none"> - Présence de groupes chromophores issus essentiellement des familles azoïques, anthraquinoniques et phtalocyanines. - Présence d'une fonction chimique réactive de type triazinique ou vinylsulfone assurant la formation d'une liaison covalente forte avec les fibres. - Solubles dans l'eau.
Colorants à mordant	<ul style="list-style-type: none"> - Présence d'un ligand fonctionnel capable de réagir fortement avec un sel d'aluminium, de chrome, de cobalt, de cuivre, de nickel ou de fer pour donner différents complexes colorés avec le textile.
Basiques ou cationiques	<ul style="list-style-type: none"> - Solubles dans l'eau (car ils sont des sels d'amines organiques); - Forment des liaisons entre leurs sites cationiques et les sites anioniques des fibres; - Faible résistance à la lumière.
	<ul style="list-style-type: none"> - Solubles dans l'eau grâce à leurs groupes sulfonates ou

Acides ou anioniques	carboxylates; - Affinité élevée aux fibres textiles; - Permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide).
Dispersés	- Très peu solubles dans l'eau; - Application sous forme d'une fine poudre dispersée dans le bain de teinture

1.5. Les colorants xanthenes

Les colorants xanthènes sont des composés qui constituent les dérivés de la fluorescéine halogénée. Ils sont dotés d'une intense fluorescence. Leur propriété de marqueurs lors d'accident maritime ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines est malgré tout bien établie. Ils sont aussi utilisés comme colorant en alimentaire, cosmétique, textile et impression [7].

1.6. Toxicité des colorants xanthènes

Les colorants xanthènes ont été démontrés pour être toxique [11-16]. Ces études ont été étendues aux nématodes gastro-intestinaux bovins par Hawkins [17] et Hawkins et al. [18] quand ils ont démontré que l'érythrosine B, un colorant xanthène décrit chimiquement comme tetraiodofluorescéine. Par exemple la rhodamine B est un colorant nocif en cas d'ingestion, irritant pour les voies respiratoires et la peau [19] et peut provoquer des lésions oculaires graves en cas de contact avec les yeux [19] et elle est potentiellement génotoxique, neurotoxique et cancérigène [20].

1.7. Traitement des effluents colorés

Au cours des différentes étapes de teinture, des quantités plus au moins importantes de colorants sont perdues par manque d'affinité avec les surfaces à teindre ou à colorer. Ces rejets organiques sont toxiques et nécessitent une technique de dépollution adaptée.

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 [21,22], se divisent en trois types :

- Physique
 - Méthode de précipitation (coagulation, floculation, sédimentation),
 - Adsorption (sur charbon actif).
 - Osmose inverse, filtration.
 - Incinération.
- Chimique
 - Oxydation (oxygène, ozone, oxydants tels que NaOCl, H₂O₂).
 - Réduction (Na₂SO₄).
 - Méthode complexométrique.
 - Résine échangeuse d'ions.
- Biologique
 - Traitement aérobie.
 - Traitement anaérobie.

La présence d'une matière organique non-biodégradable rend impossible l'élimination de la pollution organique résiduelle. Dans ce cas, des nouvelles techniques ont été développées dans ce sens (oxydation des matières récalcitrantes aux traitements biologiques et chimiques). Parmi ces techniques, les

procédés d'oxydation avancés (POA) semblent les plus performants [23,24]. Les POA peuvent intervenir comme post traitement après le traitement physicochimique et avant l'épuration biologique.

CHAPITRE 2

TRAITEMENT PHOTOCATALYTIQUE

2.1. Introduction

Les procédés 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 CO₂, H₂O et composés inorganiques. 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 pression et température ambiante. Plusieurs études rapportent que les composés non biodégradables sont souvent chimiquement très stables et difficiles à minéraliser de manière complète [25]. C'est dans ce type de cas qu'il convient d'utiliser des techniques plus performantes que les procédés de purification classiques.

Toutes les POA sont fondées sur le même principe de base : générer des espèces radicalaires très oxydantes, comme par exemple les radicaux hydroxyles °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 procédés d'oxydation fréquemment cités dans la littérature sont les suivantes :

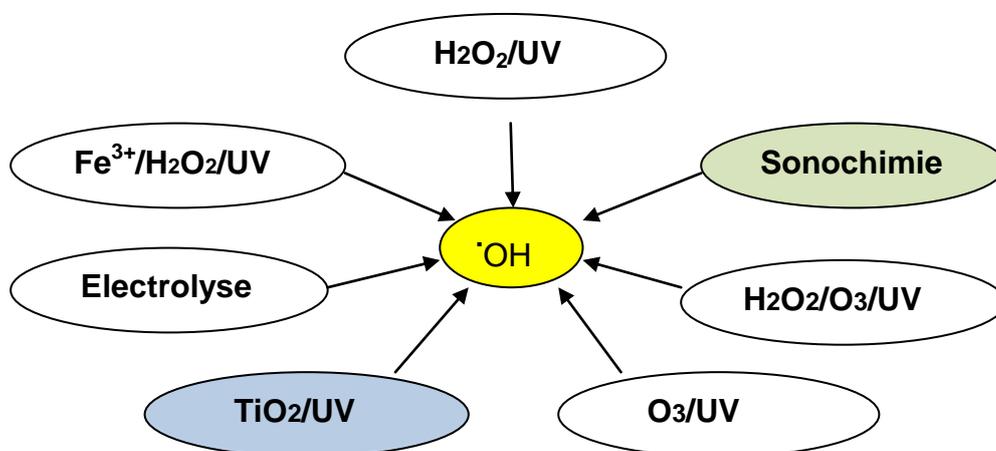


Figure 2.1 : Principaux Procédés d'Oxydation Avancé

D'autres procédés ont émergés ces dernières années et peuvent être classés parmi les POA, comme par exemple la sonolyse [26].

2.2. La photocatalyse

Le terme photocatalyse a été introduit dans les années 1930. 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 [27-29].

La photocatalyse hétérogène implique des photoréactions qui se produisent à la surface du catalyseur solide. Si le processus de photoexcitation initial se produit sur une molécule adsorbée, celle-ci va alors interagir avec le catalyseur, ce processus est appelé photoréaction catalysée. Si la photoexcitation initiale a lieu sur le catalyseur et qu'ainsi il est photoexcité, il réagit alors avec une molécule adsorbée, on parle alors de photoréaction sensibilisée. Dans tous les

cas, la photocatalyse hétérogène fait référence à un semi-conducteur photocatalyseur ou à un semi-conducteur photosensibilisateur [30].

2.3. Mécanisme

Les semi-conducteurs sont des matériaux qui se caractérisent par l'existence d'une bande interdite ou (bande gap, E_g) séparant les bandes de valence (BV) et de conduction (BC).

La photocatalyse hétérogène est fondée sur l'absorption de rayonnements excitateurs, le plus souvent ultraviolet, par un semi-conducteur tel que TiO_2 . L'excitation photonique d'un semi conducteur par une radiation d'énergie supérieure à E_g , permet à un électron de passer de la bande de valence (B. V) de ce semi conducteur à sa bande de conduction (B.C) à travers la bande interdite ; en créant ainsi un site d'oxydation: un trou positif (h^+), et un site de réduction: un électron (e^-).

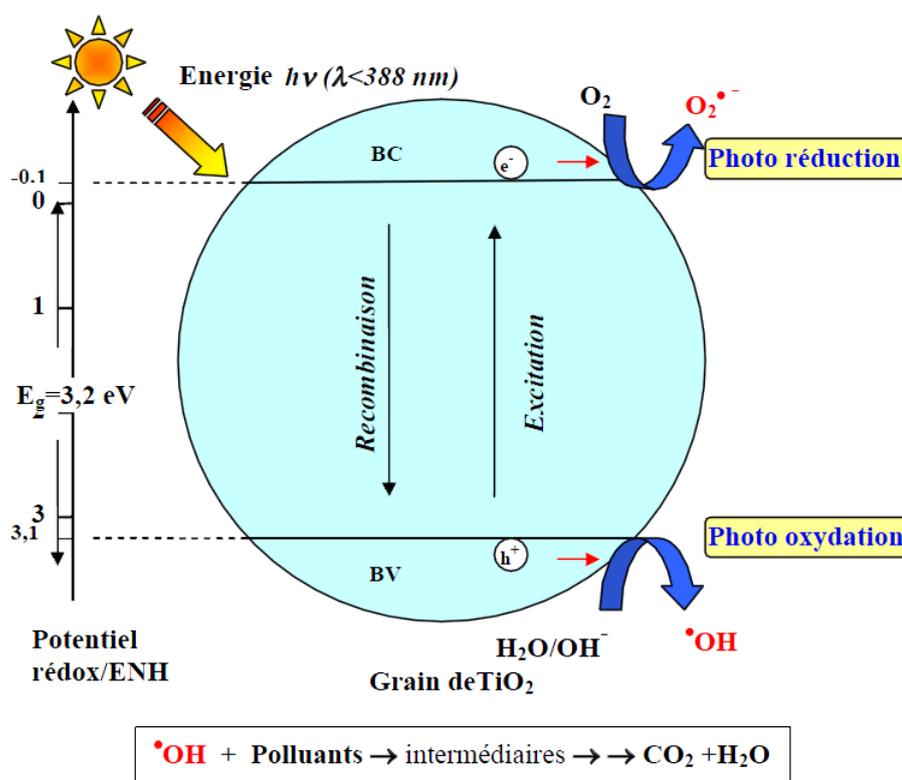


Figure 2.2 : mécanisme de photocatalyse

Ce qui peut s'écrire dans ce cas :



Les trous h^+ réagissent alors avec des donneurs d'électrons tels que l'eau, les anions OH^- adsorbés et des produits organiques R qui sont, à leur tour, adsorbés à la surface du semi-conducteur.

Ces différentes réactions sont présentées à l'aide des réactions 2 à 4 pour former alors des radicaux hydroxyles $\cdot\text{OH}$ et R^\cdot (d'après [31]) :



Les électrons quant à eux réagissent avec des accepteurs d'électrons tels que le dioxygène pour former alors des radicaux superoxydes [32] . Cette réaction (5) 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 e^-/h^+ , cette réaction est très rapide. Elle est de l'ordre de la picoseconde [33] :



Cette réaction explique également l'importance de l'eau et de l'oxygène dans le processus photocatalytique [34]. La recombinaison trou/électron est donc le facteur qui limite l'efficacité de cette méthode. En effet, il a été montré que la probabilité de recombinaison est d'environ 99,9% [35].

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.

2.4. Paramètres affectant l'activité photocatalytique

2.4.1. Influence d'accepteurs d'électrons

Dans la purification de l'eau par photocatalyse hétérogène, les polluants sont généralement d'origine organique. L'oxygène est nécessaire pour la minéralisation complète et ne doit pas être en compétition au niveau de l'adsorption avec d'autres espèces réactives sur le catalyseur [36]. L'oxygène diminue la recombinaison électron/trou et forme des espèces $O_2^{\cdot -}$ très réactives [37].

Lorsque tout l'oxygène a été consommé, la photominéralisation s'arrête. Cependant, si on réinjecte de l'oxygène dans le milieu, la réaction redémarre. Une injection d'oxygène dans le réacteur n'est pas toujours nécessaire. En effet, l'eau peut s'oxygéner par agitation [38].

L'ajout d'accepteur d'électron permet de réduire le phénomène de recombinaison trou/électron. L'oxydant inorganique le plus étudié pour son effet positif sur la cinétique de photodégradation est le peroxyde d'hydrogène [36].

Le peroxyde d'hydrogène est un meilleur accepteur d'électrons que l'oxygène. L'énergie minimum requise à la réduction de l'oxygène pour réduire des radicaux hydroxyles est de 3,0 eV tandis que pour le H_2O_2 elle est de 2,2 eV. De

plus, l'eau oxygénée peut produire des radicaux hydroxyles $\cdot\text{OH}$ par rupture photolytique dépendant de la longueur d'onde de la radiation incidente.

2.4.2. Influence du pH initial

Le pH de la solution joue un rôle important en photocatalyse, car il définit l'état électrique de la surface du TiO_2 qui présente un caractère amphotère [39], Le point de charge nulle (pH_{PZC}), où le pH pour lequel la charge de la surface du TiO_2 est nulle, est autour de 6,3 [40].

A $\text{pH} < 6,3$ la surface du catalyseur est chargée positivement :



Alors qu'elle est chargée négativement à $\text{pH} > 6,3$



Dans ces conditions, la dégradation photocatalytique des composés organiques ionisés ou chargés est très affectée par le pH. Selon l'état électrique de la surface du TiO_2 [41], les molécules du substrat auront tendance à se rapprocher ou à s'éloigner du catalyseur sous l'action des forces électrostatiques. En outre, pour les polluants neutres, le procédé photocatalytique est relativement peu sensible au pH entre 3,5 et 8,5 [42,43].

2.4.3. Influence de la concentration du catalyseur

La vitesse de dégradation photocatalytique est directement dépendante de la quantité du catalyseur dans le domaine des faibles concentrations. Cependant à partir d'une certaine valeur, la vitesse de réaction devient indépendante de la masse du catalyseur [44-47]. La concentration optimale dépend de la géométrie du photoréacteur et des conditions de travail. Elle correspond à la quantité optimale du catalyseur pour laquelle un maximum de particules est irradié. Pour les concentrations les plus élevées du catalyseur, un effet d'écran se produit et masque une partie de la surface photosensible.

Un grand nombre de chercheurs ont étudié l'influence de la concentration en catalyseur sur l'efficacité du procédé. Malgré les différents résultats obtenus, l'idée qui émerge est que la radiation incidente dans le photoréacteur et son chemin optique sont fondamentaux dans la détermination de la concentration optimale en catalyseur. Ils ont observé une concentration optimale de TiO_2 , qui dépend fortement de la géométrie du photoréacteur, du flux photonique incident et également de son chemin optique [48,49] :

- Si la lampe est dans le réacteur et correspond à un chemin optique court (quelques mm), la concentration optimale en TiO_2 est très grande (environ plusieurs grammes par litre de solution), alors que quelques centaines de mg par litre sont nécessaires pour un chemin optique de quelques cm.
- Si la lampe est à l'extérieur du réacteur et correspond à un chemin optique court (1 à 2 cm), la vitesse maximale est obtenue avec une concentration en TiO_2 de 1 à 2 g. L^{-1} . En revanche, la concentration optimale en catalyseur est de plusieurs centaines de mg L^{-1} , lorsque le chemin optique est de plusieurs centimètres.

On peut conclure que plus la source lumineuse est proche de la solution, plus la concentration maximale en TiO_2 augmente. Cela peut être expliqué par la diffraction de la lumière incidente par les particules de TiO_2 les plus proches.

2.4.4. Influence de la cristallinité du catalyseur

La vitesse de dégradation de certains polluants peut varier en fonction du catalyseur utilisé. Cela dépend fortement du mode de préparation du TiO_2 et des conditions expérimentales [49,50]. Il est possible de comparer la photoactivité de différentes poudres et d'essayer de comprendre pourquoi des catalyseurs, apparemment identiques, présentent des activités photocatalytiques différentes.

La différence de photoactivité entre l'anatase et le rutile 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 est beaucoup

plus grande pour le rutile [51]. Ce paramètre joue un rôle néfaste sur la vitesse de photodégradation des polluants car elle limite la formation des radicaux hydroxyles nécessaires aux réactions.

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 [52] car les groupements hydroxyles sont essentiels dans le mécanisme de photodégradation. La présence de groupements hydroxyles à la surface du TiO_2 favorise l'adsorption de O_2 qui est réductible par capture d'électrons photoproduits. Par exemple, la faible réactivité photocatalytique des échantillons préparés à haute température (nécessaire pour la formation du rutile) peut être expliquée par une déshydratation irréversible de la surface du catalyseur, diminuant la production de radicaux $\cdot\text{OH}$.
- La taille des particules est un autre paramètre important. En effet, des petites particules présentent une meilleure dispersion dans la phase aqueuse et favorisent donc les interactions photons /catalyseur /polluants à dégrader. Elles permettent également une meilleure dispersion des photons dans la solution à traiter.
- La surface spécifique du catalyseur : elle est 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 TiO_2 [53]. Plus la température du traitement thermique est longue, plus la surface spécifique du catalyseur devient faible à cause d'une déshydratation de la surface.

2.5. Cinétique de la dégradation photocatalytique

Le modèle cinétique de Langmuir-Hinshelwood (L-H) est généralement utilisé pour les descriptions quantitatives des réactions gaz-solide entre deux réactifs adsorbés, qui prennent place en surface des deux systèmes.

Il est aussi efficace pour une description quantitative des réactions liquide-solide. L'extrapolation du modèle L-H de ces dernières réactions nécessite quelques modifications de la surface du solide en suspension aqueuse, vu les groupements hydroxyles et les molécules d'eau qui le couvrent.

Des analyses rigoureuses des cinétiques dans l'oxydation photocatalytique de composés organiques, par irradiation des semi-conducteurs distinguent quatre cas possibles:

- La réaction se passe entre les deux substances adsorbées.
- La réaction se produit entre le radical en solution et le substrat adsorbé.
- La réaction se passe entre le radical relié à la surface et le substrat en solution.
- La réaction se produit entre toutes les espèces en solution.

La photodégradation du polluant engendre des intermédiaires, qui s'adsorbent compétitivement en surface du catalyseur. La concentration de ces derniers varie au cours de la réaction, jusqu'à leur minéralisation.

La vitesse de la réaction peut ainsi prendre la forme suivante:

$$r = -\frac{dC}{dt} = \frac{k_r \cdot K \cdot C}{1 + K \cdot C + \sum_{i=1}^n K_i \cdot C_i} \quad (i=1, n) \quad (1)$$

D'où :

i: le nombre d'intermédiaires formés au cours de la dégradation.

r: Vitesse d'oxydation des réactifs ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$),

k_r : Constante de vitesse de la réaction ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$),

K: Constante d'adsorption du réactif (L / mg),

C: Concentration en polluant (mg .L⁻¹),

C_i: Concentration des intermédiaires à temps t (mg. L⁻¹),

t: Temps d'irradiation (min).

Sans la considération des concentrations des intermédiaires, l'équation (1) devient comme suit :

$$-\frac{dC}{dt} = \frac{k_r \cdot K \cdot C}{1 + K \cdot C} \quad (2)$$

Après intégration de l'équation(2) :

$$-dC \left(\frac{1}{C} + \frac{K \cdot C}{C} \right) = k_r \cdot K \cdot dt \quad (3)$$

$$-\frac{dC}{C} - K \cdot dC = k_r \cdot K \cdot dt \quad (4)$$

$$-\int_{C_0}^C \frac{dC}{C} - K \int_{C_0}^C dC = k_r \cdot K \cdot dt \quad (5)$$

$$\ln \left(\frac{C_0}{C} \right) + K(C_0 - C) = k_r \cdot K \cdot t + \text{cte} \quad (6)$$

$$\text{A } t=0 \quad C_0=C \quad \Longrightarrow \quad \text{cte}=0$$

On obtient l'expression suivante

$$\ln \left(\frac{C_0}{C} \right) + K(C_0 - C) = k_r \cdot K \cdot t \quad (7)$$

Quand la concentration initiale de la solution C₀ est faible, l'équation peut être simplifiée à l'équation du premier ordre apparent:

$$\ln \left(\frac{C_0}{C} \right) = k_r \cdot K \cdot t = k_{r_{app}} \cdot t \quad (8)$$

$$\text{Ou : } C_t = C_0 \cdot e^{-k_{r_{app}} \cdot t} \quad (9)$$

Le tracé $\ln \left(\frac{C_0}{C} \right) = f(t)$ de représente une droite, la pente étant égale à la constante $k_{r_{app}}$

D'une autre manière, la formule (2) peut être écrite comme suit :

$$\frac{1}{r} = \frac{1+K.C}{k_r.K.C} \quad (10)$$

Dans le cas d'utilisation de plusieurs concentrations initiales, la formule (7) devient

$$\frac{1}{r_0} = \frac{1}{k_r} + \frac{1}{k_r.K} \cdot \frac{1}{C_0} \quad (11)$$

Le tracé de $\frac{1}{r_0} = f\left(\frac{1}{C_0}\right)$ représente une droite, avec une pente et une ordonnée à l'origine, qui détermineront K et k_r [54].

2.6. Le photocatalyseur : TiO_2

Le semi-conducteur le plus utilisé en photocatalyse est le dioxyde de titane. C'est le matériau le plus actif pour la dégradation des polluants et il présente de plus de nombreux avantages : non toxique, stable, peu coûteux.

TiO_2 appartient à la famille chimique des oxydes de métaux de transition. Il est produit industriellement depuis le début du 20e siècle comme pigment pour peintures blanches, en remplacement des oxydes de plombs, très toxiques. La production actuelle de TiO_2 dépasse les 4 millions de tonnes par an et est utilisée principalement pour les peintures, les plastiques, les papiers où 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).

TiO_2 existe sous plusieurs formes allotropiques, c'est-à-dire des réseaux cristallins de même formule chimique mais de configurations géométriques différentes. Parmi ces formes cristallines, trois sont naturelles : anatase (structure tétragonale), rutile (structure tétragonale), brookite (structure orthorhombique).

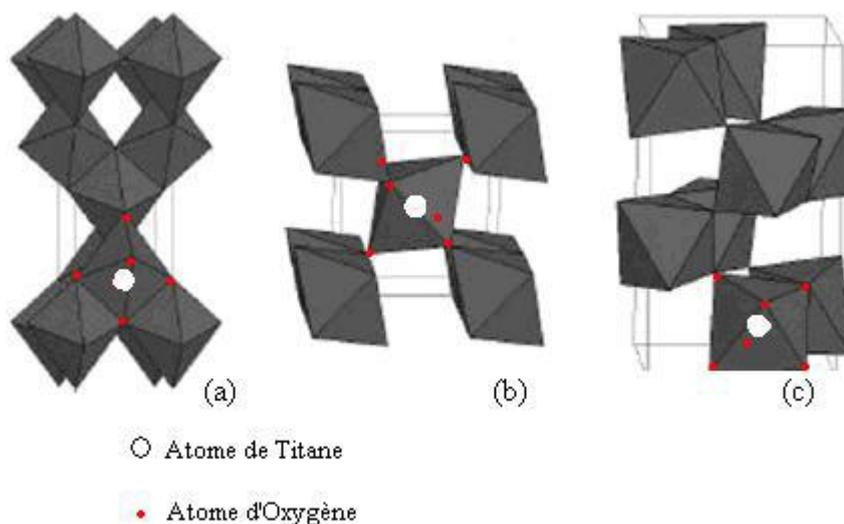


Figure 2.3 : structure cristalline des trois formes allotropiques les plus courantes de TiO_2 : anatase(a), rutile(b) et brookite(c).

Les trois formes allotropiques naturelles les plus courantes sont représentées par la Figure 2.3. Chaque octaèdre est une structure TiO_6 centrée sur l'atome de titane. Les sommets des octaèdres sont les atomes d'oxygène créant la liaison entre les atomes de titane. Chaque atome de titane est en contact avec 6 oxygènes, les atomes d'oxygène étant eux-mêmes en liaison avec 3 atomes de titane. La structure des différents TiO_2 diffère par la façon dont sont arrangés entre eux ces octaèdres TiO_6 , qui peuvent être reliés entre eux par des arêtes et/ou des sommets.

L'anatase et le rutile sont les formes les plus utilisées dans le traitement photocatalytique. Néanmoins, l'anatase fournit des échantillons en général plus actifs que ceux de la forme rutile [55,56]. En effet le TiO_2 Degussa P-25 (70% anatase, 30% rutile) s'est montré comme le plus actif dans le processus photocatalytique. L'anatase a une bande interdite de 3,23 eV et le rutile de 3,02 eV [57]. De plus le potentiel de la bande de conduction de l'anatase est plus négatif que celui du rutile, ce qui favorise la réduction de dioxygène et par conséquent la diminution des recombinaisons (e^-/h^+), rendant la forme anatase plus efficace [55].

Afin d'obtenir des poudres de TiO_2 d'aire spécifique élevée, cinq méthodes de synthèse ont été employées : le procédé sol-gel, la voie hydrothermale, l'hydrolyse des sels minéraux [58], la voie solvothermale [59] et plus récemment la méthode des répliques [60].

Le procédé sol-gel consiste à calciner des gels obtenus par hydrolyse contrôlée d'alkoxydes solubilisés dans l'alcool parent. Les précurseurs généralement employés pour obtenir le TiO_2 sont $\text{Ti}(\text{OEt})_4$, $\text{Ti}(\text{OPr})_4$ ou $\text{Ti}(\text{OBu})_4$. Le bon déroulement de ce procédé est conditionné par la température, le solvant, le pH et la durée de réaction. Cette méthode d'élaboration permet d'obtenir des poudres de TiO_2 composées soit d'anatase pur soit d'un mélange de phase anatase/rutile. L'anatase apparaît dans le domaine de température allant de 400 à 650°C [61], alors que le rutile n'apparaît qu'à partir de 650 °C.

Le principe de la méthode hydrothermale en milieu organique est de traiter sous pression et à température modérée (autoclave) un mélange d'alkoxyde de titane dans un solvant organique et de l'eau. Par hydrolyse du $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ dans le toluène à 300°C, Kominamai et al. (2001) ont synthétisé de l'anatase d'aire BET de 156 m^2g^{-1} .

La méthode solvothermale consiste à décomposer un alkoxyde dans un solvant anhydre. Une solution de $\text{Ti}(\text{OPr})_4$ dans le butane-1,4-diol autoclavée (300°C, 40 bar, 1h) conduit à l'anatase d'aire BET de 122 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ [59].

L'utilisation d'alkoxydes est devenue aujourd'hui plus courante que celle des précurseurs minéraux, malgré que ces derniers puissent conduire à des oxydes de titane de grande aire BET. Sivakumar et al. (2002) ont obtenu de l'anatase à partir de $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ à 400 °C, dont l'aire spécifique est de 170 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

CHAPITRE 3

TRAITEMENT SONOCHIMIQUE

Dans le précédent chapitre, nous avons introduit la photocatalyse comme d'un procédé faisant partie plus généralement des « Procédés d'oxydation avancés » intéressant à mettre en œuvre dans le cadre du traitement des pollutions aqueuses. Parmi les POAs, est apparue depuis une vingtaine d'années, la sonochimie avec les ultrasons de puissance entre 16 kHz et 1 MHz, qui peut également être développée pour le traitement des effluents aqueux.

3.1. Introduction

La sonochimie est l'étude des réactions chimiques dont l'origine est due à la présence d'ondes sonores qui causent la cavitation. Bien que connus depuis plus de 60 ans, les ultrasons n'ont pas attiré de façon significative les chimistes, notamment ceux qui travaillent dans le domaine des synthèses. L'intérêt n'a été réellement suscité que depuis le début des années 70 et s'est considérablement développé. Avec l'arrivée d'appareils de source d'ultrasons moins coûteux, l'application de la sonochimie est exploitée dans un domaine de réaction de plus en plus large [64].

Les ultrasons trouvent aujourd'hui des applications toujours plus nombreuses en synthèse chimique, en chimie des polymères, ou en catalyse [65, 66,67]. En fait, de nombreuses études ont également été réalisées sur la dégradation ou la destruction de composés organiques lorsque ceux-ci sont soumis à un champ ultrasonore. La dégradation de nombreux produits organiques (benzène, toluène, phénol,...) [68,69], notamment des composés chlorés (CCl₄, chlorobenzène, dichlorobenzène, 2-,3- et 4-chlorophénols, pentachlorophénol,...) [70-74] ou nitrés (4-nitrophénol, 2,4-dinitrophenol,...) [75,76] a ainsi été étudiée.

De tous les phénomènes observés lors du passage d'une onde acoustique intense au travers d'un liquide, la cavitation est probablement le plus connu mais le moins compris. La notion de cavitation est basée sur la formation, la croissance et

l'implosion de bulles ou cavités au sein d'un liquide. Cette implosion qui a lieu sous certaines conditions, produit une très forte chaleur et une très forte pression et des radicaux très réactifs. Ce phénomène peut donc être une très importante source de réactions physico-chimiques [64]. Les radicaux hydroxyles ($\bullet\text{OH}$) qui sont les espèces oxydantes les plus puissantes que l'on puisse utiliser dans le domaine du traitement des eaux et des effluents industriels, sont aussi capables d'oxyder la majorité des composés organiques [77].

3.2. Généralités sur les ultrasons

Le spectre sonore est généralement divisé en quatre intervalles définis en fonction de l'onde émise [78] :

- Les infrasons dont la fréquence est comprise entre 0 et 16 Hz ;
- Les sons audibles dont la fréquence est comprise entre 16 Hz et 16 kHz
- Les ultrasons dont la fréquence est comprise entre 16 kHz et 10 MHz
- les hypersons dont la fréquence est supérieure à 10 MHz ;

Une onde ultrasonore est une vibration mécanique généralement sinusoïdale caractérisée par son amplitude et sa fréquence.

Les ultrasons peuvent se classer en plusieurs catégories en fonction de leur fréquence [79–81] et de leur puissance [79,81] (Figure 3.1). Ainsi, les ultrasons de basse fréquence se situent entre 20 et 100 kHz, les ultrasons de haute fréquence entre 100 kHz et 1 MHz et les ultrasons de très haute fréquence entre 1 et 10 MHz. Il est également possible de distinguer entre les ultrasons de faible puissance et les ultrasons de puissance.

Dans la gamme des ultrasons de puissance, l'effet recherché est une modification du milieu principalement grâce à la cavitation : cette modification peut être physique (décapage, dégazage) ou chimique (modification du mécanisme réactionnel, production de radicaux libres) [80,82]. Cette dernière application est nommée sonochimie. C'est le domaine d'utilisation des ultrasons en génie des procédés, l'exemple le plus connu et le plus utilisé est le nettoyage par ultrasons fonctionnant à des fréquences inférieures à 50 kHz [80]. Cependant, il n'est pas

rare de pratiquer la sonochimie à des fréquences pouvant aller jusqu'au mégahertz [80,83].

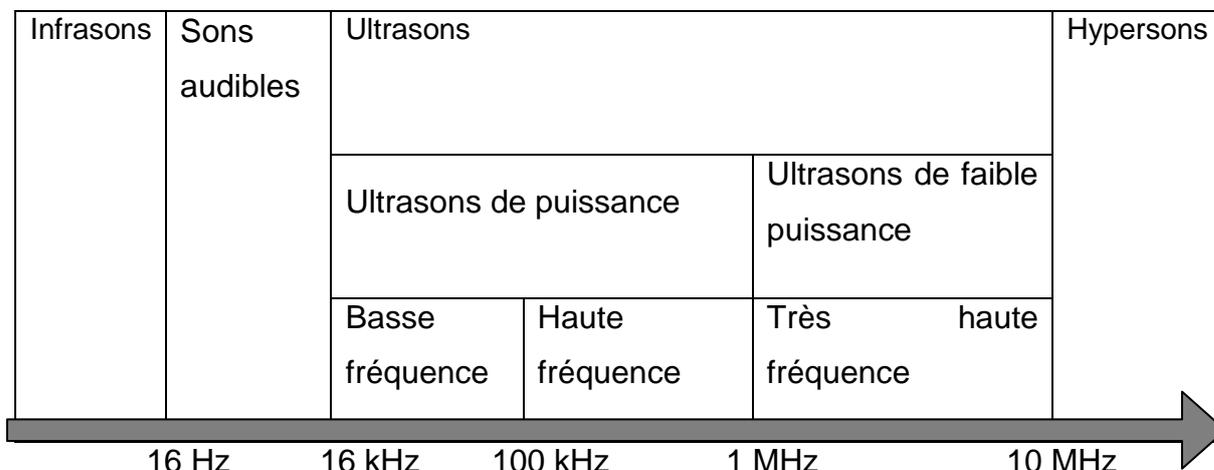


Figure 3.1 : Classification des ultrasons selon leur fréquence [79,80].

Contrairement au cas précédent, les ultrasons de très haute fréquence et de faible puissance (ultrasons de diagnostic) ne génèrent pas des modifications physicochimiques des milieux qu'ils traversent. Ils sont utilisés en médecine pour effectuer des diagnostics et dans les contrôles non destructifs [79,80-83]. Cette catégorie des ultrasons est utilisée entre autres en métallurgie pour la détection de défauts dans les soudures ou la présence d'inclusions.

3.2.1. Génération des ondes ultrasonores

Les ondes ultrasonores sont générées à partir d'une électrode reliée à chaque face d'une céramique piézoélectrique et d'une plaque métallique ou sonde. Le transducteur est alimenté par un générateur électrique de fréquence alternative permettant la dilatation et la compression de la céramique. Les variations de dimension de la céramique provoquent des vibrations qui sont alors transmises par l'intermédiaire de la sonde dans le milieu sous forme d'ondes ultrasonores.

3.2.2. Cavitation ultrasonore

Lors de la propagation d'ondes ultrasonores dans un liquide, les molécules subissent alternativement des compressions et des dépressions. Lorsque la dépression est suffisante pour vaincre les forces d'attraction entre les molécules du liquide, des bulles de cavitation naissent [84]. Cette formation de bulles nécessite de très fortes pressions négatives, mais ce seuil est abaissé par la présence de germes dans le milieu (gaz dissous, particules en suspension, rugosité des parois) [85].

La cavitation ultrasonore comprend trois étapes : la formation de la bulle, sa croissance et enfin son implosion ou effondrement. Les bulles de cavitation constituent des microréacteurs chimiques dans lesquelles sont atteintes des températures et des pressions très élevées au stade final de leur implosion.

Selon l'évolution ultérieure de ces bulles (croissance puis effondrement), il est possible de distinguer deux types de cavitation.

- Les bulles de cavitation stables : Quand la puissance acoustique est faible, les bulles oscillent ou pulsent de façon non linéaire autour d'une taille moyenne pendant plusieurs cycles acoustiques [86]. Elles évoluent lentement par un transfert de gaz ou de vapeur du liquide. En effet, le flux de gaz lors de la phase de dépression, de l'extérieur vers l'intérieur de la bulle, est supérieur à celui de la phase de compression (de l'intérieur vers l'extérieur de la bulle). La taille des bulles augmente ainsi par diffusion rectifiée. Ces bulles peuvent ensuite, soit coalescer et remonter à la surface (effet de dégazage) soit disparaître par dissolution.
- Les bulles de cavitation transitoires : ce sont des bulles à courte durée de vie. Elles apparaissent lorsque la puissance ultrasonore est suffisamment élevée (au dessus de 10 W.cm^{-2}) [86].

Elles grossissent rapidement, durant moins d'un cycle acoustique jusqu'à atteindre leur taille critique. Durant la phase de compression, elles implosent brutalement en se fragmentant, on admet qu'il n'existe pas de transfert de gaz

entre le liquide et la bulle mais seulement une vaporisation et une condensation de ce liquide. Dans ces conditions, leur implosion serait très violente n'étant pas amortie lors de la phase de compression.

3.3. Réactions sonochimiques

La chimie sous ultrasons (ou sonochimie) est une des voies les plus récentes pour les applications des ondes ultrasonores. C'est un procédé d'oxydation avancé qui génère des radicaux hydroxyles dans le milieu réactionnel, responsables d'une partie de l'oxydation des composés.

La sonochimie peut être définie comme étant la réactivité chimique induite uniquement à travers des conditions extrêmes de température et de pression générées lors de la formation, la croissance et l'implosion des bulles de cavitation [87], ou les transformations chimiques qui accompagnent la propagation des ultrasons dans des solutions aqueuses.

Les réactions sonochimiques ont été étudiées surtout en milieu aqueux homogène. Elles sont basées sur la formation d'entités radicalaires, dans la bulle de cavitation, responsables de l'oxydation des composés. Ces radicaux ont été clairement mis en évidence lors d'expériences de piégeage de radicaux et de leur détection par résonance paramagnétique électronique (RPE) [88,89].

De nombreuses études [88,90] ont montré la formation des radicaux $\cdot\text{OH}$ et $\text{H}\cdot$ lors de la rupture homolytique de l'eau dans la bulle de cavitation à haute température :



Et la formation des produits finaux H_2 , H_2O_2 et O_2 lors de réactions de recombinaisons radicalaires à l'interface bulle-liquide [91], où la température est plus basse selon les réactions :

$\cdot\text{OH} + \text{H}^{\cdot} \longrightarrow \text{H}_2\text{O}$	3
$\text{H}^{\cdot} + \text{H}^{\cdot} \longrightarrow \text{H}_2$	4
$\cdot\text{OH} + \cdot\text{OH} \longrightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	5
$\text{H}^{\cdot} + \text{O}_2 \longrightarrow \text{HO}_2^{\cdot}$	6
$2\text{HO}_2^{\cdot} \longrightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	7
$\text{H}_2\text{O} + \cdot\text{OH} \longrightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}^{\cdot}$	8

Le peroxyde d'hydrogène est principalement formé dans la région interfaciale de la bulle de cavitation car il est instable à haute température [92].

3.4. Paramètres influençant les réactions sonochimique

La propagation d'une onde ultrasonore dans un liquide se traduit par des variations de pression autour d'une valeur moyenne. Il existe une pression minimale à partir de laquelle une bulle peut se former dans le liquide : c'est le seuil de cavitation. Ce seuil détermine l'amplitude acoustique minimale pour générer une bulle de cavitation dans un liquide.

L'action de la cavitation ultrasonore est extrêmement complexe en raison de la diversité des facteurs qui interviennent : fréquence, puissance, solvant, température, pression extérieure, et présence de gaz dans la bulle [93].

4. Conclusion

L'étude bibliographique montre que les colorants synthétiques organiques sont des composés utilisés dans de nombreux secteurs industriels. On les retrouve ainsi dans le domaine automobile, chimique, papeterie et plus particulièrement le secteur textile, où toutes les gammes de nuance et de familles chimiques sont représentées. Il n'est pas rare de constater qu'au cours des processus de teinture 13 à 23 % des colorants, et parfois jusqu'à 43% pour les colorants soufrés et réactifs, est évacués avec les effluents qui sont la plupart du temps directement rejetés vers les cours d'eau sans traitement préalable. Ces rejets colorés posent un problème esthétique mais également sanitaire car un grand nombre de ces colorants est toxique. Comme tous les composés organiques dangereux pour l'homme, les colorants synthétiques réclament des traitements spécifiques. Mais les procédés classiques utilisés par les usines de traitement des eaux usées sont mal et parfois même pas adaptés à la dépollution. Par conséquent, il s'avère très important de mettre au point des méthodes de traitement des eaux usées chargées en colorants par des procédés d'oxydation avancés (POA). Ces procédés (POA) sont basés sur la production in situ d'un oxydant très puissant, le radical hydroxyle (HO^\bullet), qui réagit avec la matière organique pour conduire à sa minéralisation.

Parmi les procédés d'oxydation avancés, la sonochimie, qui s'appuie sur le phénomène de cavitation générée par des ondes ultrasonores, semble bien adaptée au traitement de la pollution organique. Cette méthode est relativement simple, rapide et ne présente aucun danger de contaminations. Les ultrasons agissent par l'intermédiaire de la cavitation sur les interactions intra et intermoléculaires et, par conséquent, modifient la forme et la taille de la molécule. Cette étude présente la mise en oeuvre des ultrasons pour le traitement des eaux polluées par un colorant cationique modèle, le Rhodamine 6G, à l'échelle du laboratoire.

CHAPITRE 4

MATERIELS ET METHODES EXPERIMENTALES

Dans ce chapitre, nous exposons les réactifs et le matériel, ainsi que les méthodes expérimentales et analytiques, propres à chaque technique d'élimination de ce colorant : Rhodamine 6G

4.1. Présentation des produits et appareils

a. Produits utilisés :

Les expériences menées au cours de cette étude et dans divers conditions ont nécessité les produits de qualités analytiques suivantes :

- Le colorant Rhodamine 6G
- Isopropoxyde de titane $Ti(OC_3H_7)_4$, 100%, (Fluka)
- Acide chlorhydrique (HCl) , 37,5%, (Chominova)
- Acide nitrique (HNO_3), (53-54)%, (Panreac)
- Hydroxyde de sodium (NaOH), 98%, (Panreac)

b. Appareillages

- Centrifugeuse (Appendorf 5804)
- Etuve (mlw Ws 100)
- Micro-ondes (Samsung)
- Autoclave
- Four (Nabertherm GmbH)
- Photoréacteur
- pH mètre (Hanna)
- Spectrophotométrie UV-visible (SHIMADZU UV-1700)
- Diffraction aux rayons
- Microscopie électronique à balayage

4.2. Méthode de caractérisation des TiO₂

4.2.1. Diffraction de rayons X (DRX)

La diffraction de rayon X est une technique d'analyse propre aux produits cristallins. Pour ce genre de composés, elle fournit des renseignements importants sur l'identité minéralogique (quart, calcite...), ainsi que la forme cristalline (dimension de la maille, position des atomes,...). Elle permet même la détermination quantitative des différentes phases minéralogiques.

Cette méthode est basée sur le phénomène de diffusion cohérente des rayons X par les couches électroniques des atomes. Chaque espèce cristalline donne un diagramme de rayon X spécifique.

La longueur d'onde des rayons X étant de l'ordre de grandeur des distances interatomiques (quelques angströms), les interférences des rayons diffusés vont être alternativement constructives ou destructives. Selon la direction de l'espace, on va donc avoir un flux important de photons X, ou au contraire très faible ; ces variations selon les directions forment le phénomène de diffraction X. les directions dans lesquelles les interférences sont constructives, appelées « pics de diffraction », obéissent à la loi de Bragg :

$$n.\lambda = 2.d_{hkl}.\sin\theta$$

ou

n : Nombre entier correspondant à l'ordre de la diffraction

λ : longueur d'onde du rayonnement utilisé (nm)

d : Distance entre les plans réticulaires d'une même famille désignée conventionnellement par les indices de Miller : h, k, l (Å)

θ : Angle de diffraction (°).

Dans ce travail le spectre des diffractions des rayons X sur poudre ont été obtenu à l'aide d'un diffractomètre type PAN alytical (ex-Philips) : XPERT-PRO doté d'une anticathode en cuivre et d'un filtre en Nickel utilisant une radiation $\text{CuK}\alpha(1,5418\text{\AA})$, une tension de 54kV et une intensité de 40mA, il est piloté par un micro-ordinateur doté d'un logiciel pour l'acquisition des données : Data Collector de PAN alytical et un logiciel pour le traitement des données : HighScore plus de PANalytical. Le domaine balayé de l'angle 2θ varie de 2° à 70° ; l'échantillon solide finement broyé, est monté sur des portes échantillons adéquats, puis soumis à un faisceau des rayons X pour être diffractés par les plans réticulaires des phases cristallines présentes.

4.2.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Le principe de la microscopie électronique à balayage consiste à explorer la surface d'un échantillon par ligne successive et à transmettre le signal du détecteur à un écran cathodique dont le balayage est exactement synchronisé avec celui du faisceau incident. Les microscopes à balayage utilisent un faisceau très fin qui balai point par point la surface de l'échantillon. Sous l'impact du faisceau d'électron accélérés, des électrons rétro-diffusés et des électrons secondaires émis par l'échantillon sont recueillis sélectivement par des détecteurs qui transmettent un signal à un écran cathodique dont le balayage est synchronisé avec le balayage de l'objet. La résolution spatiale dépend de l'énergie des rayonnements. Cette nouvelle technologie a permis, du fait de sa profondeur de champ, l'observation du relief d'échantillons massifs. L'échantillon, placé dans la chambre du microscope, reçoit un flux d'électrons très importants.

L'examen microscopique a été réalisé à l'aide d'un microscopie électronique à balayage de marque JCOL.JSM-6360LV, piloté par un ordinateur.

4.3. Méthode d'analyse des solutions traitées

4.3.1. Spectrophotométrie UV-Visible (UV-Vis)

Le spectrophotomètre que nous avons utilisé est un appareil qui permet de mesurer directement les densités optiques. Les analyses sont effectuées sur un spectrophotomètre SHIMADZU UV-1700. Les longueurs d'ondes maximales sont obtenues directement par balayage automatique entre 200 et 800 nm. Des cuves en quartz de 1 cm de trajet optique sont utilisées.

Le principe du spectrophotomètre repose sur un faisceau monochromatique d'une longueur donnée qui traverse l'échantillon, ainsi qu'un détecteur en sortie de cuve qui mesure l'absorption du rayon incident. Les mesures des concentrations résiduelles ont été obtenues par interpolation à l'aide des courbes d'étalonnage.

4.3.2. pH-mètre

Le pH des solutions a été mesuré à l'aide d'un pH-mètre à microprocesseur de type HANNA. L'étalonnage de l'appareil a été effectué avec des tampons commerciaux de pH 4, 7 et 10.

Le pH a été ajusté à différentes valeurs pour les milieux acides en utilisant l'acide nitrique (HNO_3), et en utilisant l'hydroxyde de sodium (NaOH) pour les milieux basique.

4.4. Choix de colorant à étudier

Dans les expériences de la dégradation photocatalytiques et sonocatalytiques des colorants textiles, nous avons choisi le colorant Rhodamine 6G qui est une molécule organique dont la structure chimique est présentée par la Figure 4.1 et leur propriétés sont regroupées dans le tableau 4.1.

Tableau 4.1. : Caractérisation de colorant Rhodamine 6G

Rhodamine 6G	
Marque	Sigma
Formule brute	$C_{28}H_{31}N_2O_3Cl$
Nom	Ester méthylique de la Rhodamine
Synonymes	Rhodamine 590, R6G, Rh6G, C.I.Rouge 81 de colorant, C.I. Rouge 169 de colorant, C.I. .45160 et Jaune de base de Rhodamine.
Apparence	Poudre cristalline de brun à noir avec des nuances pourpre rouge foncé
Masse molaire (g.mol⁻¹)	479,02
Solubilité	20g.L ⁻¹ dans l'eau à 25°C
λ_{max} (nm)	530

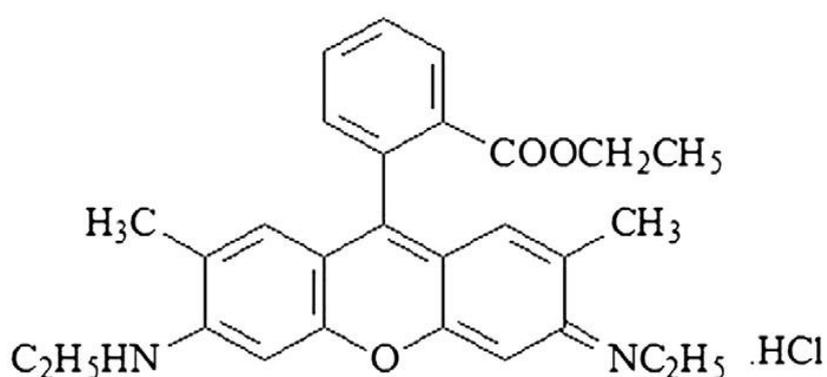


Figure 4.1.: Structure chimique de Rhodamine 6G

4.5. Préparation du catalyseur TiO₂

Pour la synthèse de dioxyde de titane (TiO₂) par la méthode hydrothermale, on a additionné une solution de tétra-isopropoxyde de titane (Ti (OC₃ H₇)₄), goutte à goutte sous une agitation vigoureuse à une solution de HCl (1 N) et le rapport molaire de (HCl/Ti) est pris égal à quatre.

Un précipité blanc d'oxyde amorphe est produit. Le mélange est agité par un agitateur magnétique à température ambiante pendant 3 heures pour obtenir une solution incolore et homogène. Puis la solution est transférée dans un autoclave en acier inoxydable recouvert par le téflon avec une capacité de 250 ml. L'autoclave est ensuite placé dans une étuve pour le traitement hydrothermale (température : 150°C, temps : 12 h).

Le produit résultant est séparé par centrifugation et lavé avec de l'eau distillée plusieurs fois, et par la suite il est séché à 50°C pendant 72 h pour éliminer le solvant.

Le catalyseur récupéré est divisé en deux parties, une est calcinée au four à une température de 370°C à différents temps et la deuxième partie est calcinée au micro-onde à différentes puissances.

4.6. Mise en œuvre des tests photocatalytiques et sonophotocatalytiques

4.6.1. Description de l'installation

- Irradiation photonique : les expériences d'irradiation ont été réalisées dans un photo-réacteur approprié schématisé ci-dessous (Figure 4.2). Il est constitué de trois parties.

La partie une : est une boîte d'acier à double enveloppe contenant la lampe UV (lampe à mercure à haute pression, de marque Philips HPK de puissance 125 W, l'énergie théorique de la lampe est de 47 W.m⁻²). A l'intérieur de l'enveloppe circule de l'eau froide.

La partie deux : est une cellule cylindrique située au dessus de la boîte d'acier à la quelle circule de l'eau froide pour éviter l'échauffement du milieu réactionnel. Elle est dotée de paroi en inox d'une hauteur de 3 cm. Les bases inférieures et supérieures de celle-ci sont des filtres en quartz et en verre respectivement.

La partie trois : est le photo-réacteur de forme cylindrique conçu en verre pyrex d'une capacité de 100ml et avec un diamètre interne de 4 cm ouvert à l'air libre, on le place verticalement sur la boîte d'acier.

Une agitation magnétique est assurée au sein du photoréacteur pour avoir une bonne suspension du photocatalyseur et une uniformité de mélange réactionnel, d'une part, et augmenter la surface de contact entre le photocatalyseur et la solution, d'autre part.

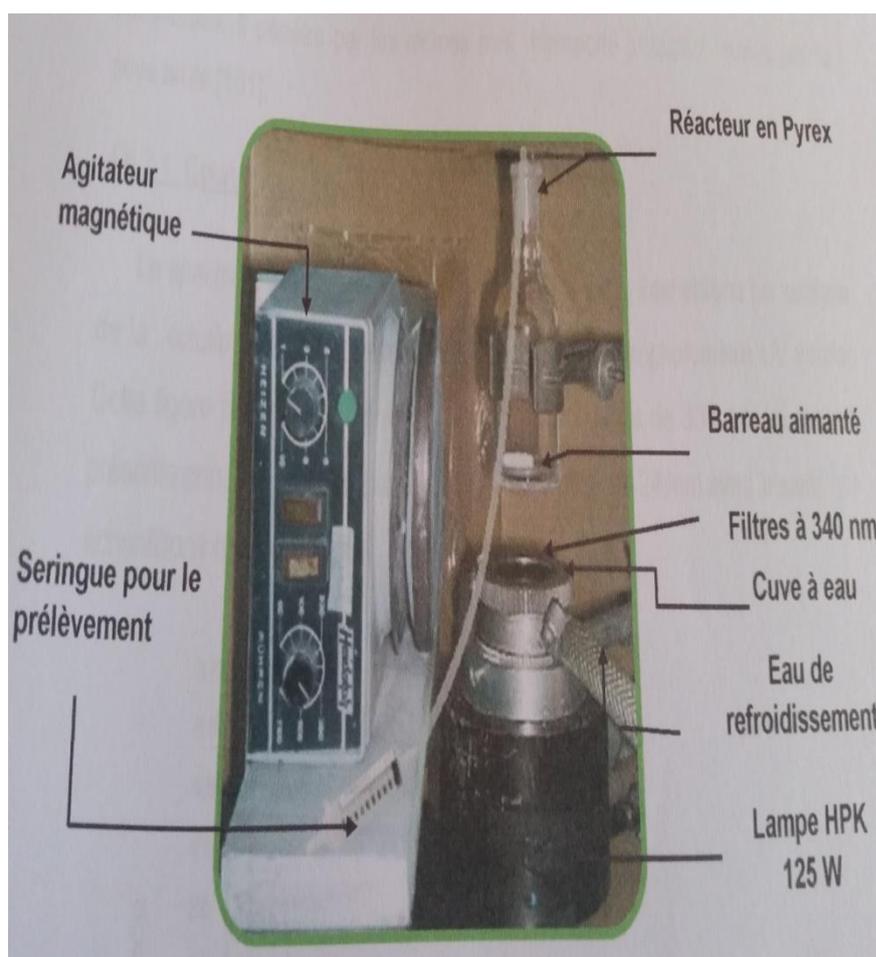


Figure 4.2 : schéma descriptif du photoréacteur

- Irradiation ultrasonore : les études de dégradation ultrasonore à 20 kHz ont été réalisées dans un réacteur cylindrique en verre à double enveloppe de géométrie (capacité totale 500 ml, $Q_{int}= 8$ cm) et une sonde à ultrason de 1 cm de diamètre.

La régulation de température est réalisée à l'aide d'un bain thermostatique pour maintenir la température à $20\pm 2^\circ\text{C}$:

Lors de l'emploi simultané photocatalyse/ultrason ; le réacteur est placé au-dessus de la lampe fournissant l'irradiation. Le volume de la solution traitée est de 200 ml et la puissance est fixée à 30 W pour toutes les expériences, ce qui revient à une intensité acoustique de 0,15 W/ml, la distance entre la lampe et la solution irradiée est fixée à 4 cm.

Dans ces conditions, la solution irradiée est maintenue à une température de $20\pm 2^\circ\text{C}$ tout au long des expériences à l'aide d'un bain thermostatique.

4.6.2. Préparation de solution et détermination de la courbe d'étalonnage

La solution aqueuse de colorant Rhodamine 6G étudiée a été préparée par dissolution de poudre dans l'eau distillée. Cette démarche consiste à préparer d'abord une solution mère de concentration donnée, à partir de laquelle nous préparons, par dilutions successives, une série de solutions de concentrations bien déterminées. Ces dernières seront, par la suite, analysées par spectrophotométrie UV-visible.

Nous établissons ainsi la droite d'étalonnage, représentant la densité optique (ou absorbance) relative au maximum d'absorption, en fonction de la concentration C , obéissant ainsi à la loi de Beer-Lambert qui sert à établir une relation entre l'absorbance, l'épaisseur de l'échantillon et la concentration des espèces absorbantes.

Cette relation s'écrit :

$$\text{Log}_{10}(I_0/I) = \epsilon CL \quad (\text{Log}_{10}(I_0/I) \text{ représente l'absorbance } A)$$

Avec: ϵ : Coefficient d'extinction ; C : Concentration ; L : Epaisseur de la cuve (cm) ; I_0 : L'intensité de l'énergie d'irradiation arrivant sur l'échantillon (Lumière incidente) ; I : L'intensité de la radiation qui a traversé l'échantillon (Lumière transmise)

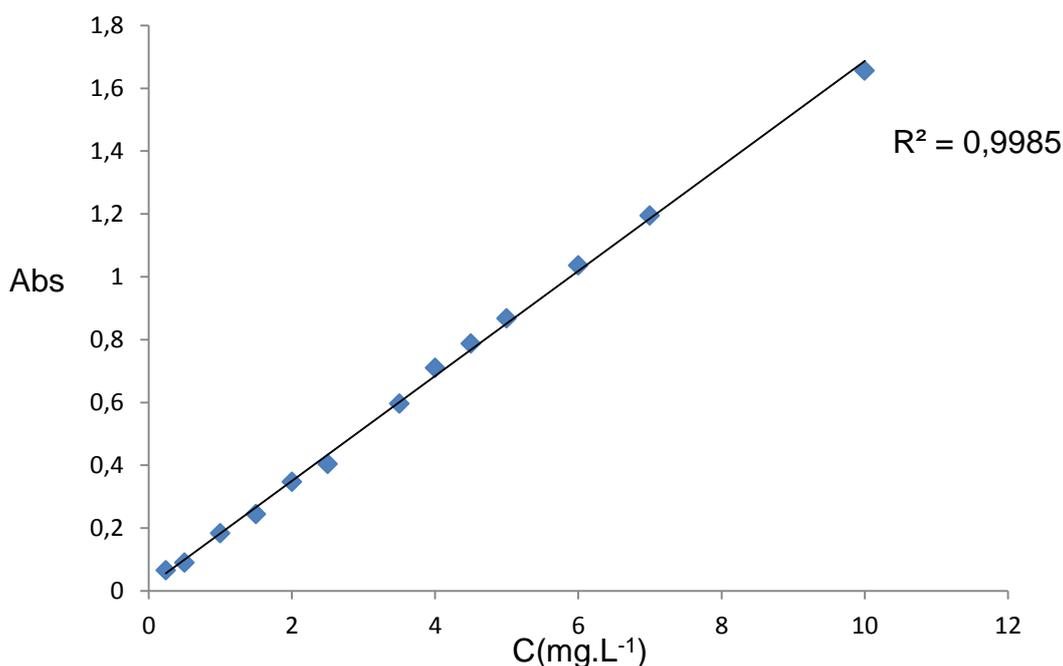


Figure 4.3 : Courbe d'étalonnage du Rhodamine 6G

Le spectre UV-Visible du Rhodamine 6G solubilisé dans l'eau est caractérisé par la bande d'absorption maximale de longueur d'onde (λ_{max}) égale à 527nm.

4.6.3. Détermination de l'énergie ultrasonore par la méthode calorimétrique

4.6.3.1. Mode opératoire

La détermination de la quantité d'énergie ultrasonore dissipée dans le milieu réactionnel a été réalisée par la méthode calorimétrique. Cette méthode à évaluer globalement la puissance ultrasonore effective par la mesure de la

puissance thermique ou calorimétrique dissipée dans le milieu réactionnel. Elle permet de définir le rendement calorimétrique par le calcul du rapport de la puissance thermique développée/puissance électrique incidente.[94]

Cette puissance thermique dissipée par les ultrasons peut être mesurée en suivant la montée en température au cours du temps. La pente de la droite obtenue est alors proportionnelle à la puissance calorimétrique

Dans de l'eau pure, on peut supposer que toute l'énergie acoustique introduite est transformée en énergie thermique. Le réacteur à ultrasons peut être considéré comme un réacteur fermé, parfaitement agité, contenant une masse d'eau équivalente (m) dans laquelle une puissance (P_c) est introduite. Le bilan thermique s'écrit :

$$P_c = mC_p \frac{dT}{dt}$$

Ou

P_c : Puissance calorimétrique (W)

m : Masse d'eau (kg)

C_p : Capacité calorifique de l'eau à pression constante ($4,18 \text{ J.g}^{-1}.\text{K}^{-1}$)

4.6.3.2. Mesure de la puissance calorimétrique du réacteur

La figure 4.4. Illustre l'évolution de la puissance thermique en fonction de la puissance électrique à basse fréquence (20 kHz). Dans ce cas un volume 200 ml d'eau distillée est soumis à l'action d'onde ultrasonore pendant 5 minutes. L'opération est répétée en faisant varier la puissance électrique fournie par le générateur.

Cet étalonnage va nous permettre d'effectuer le réglage des générateurs à ultrasons à 30 W calorimétriques afin de travailler dans les mêmes conditions.

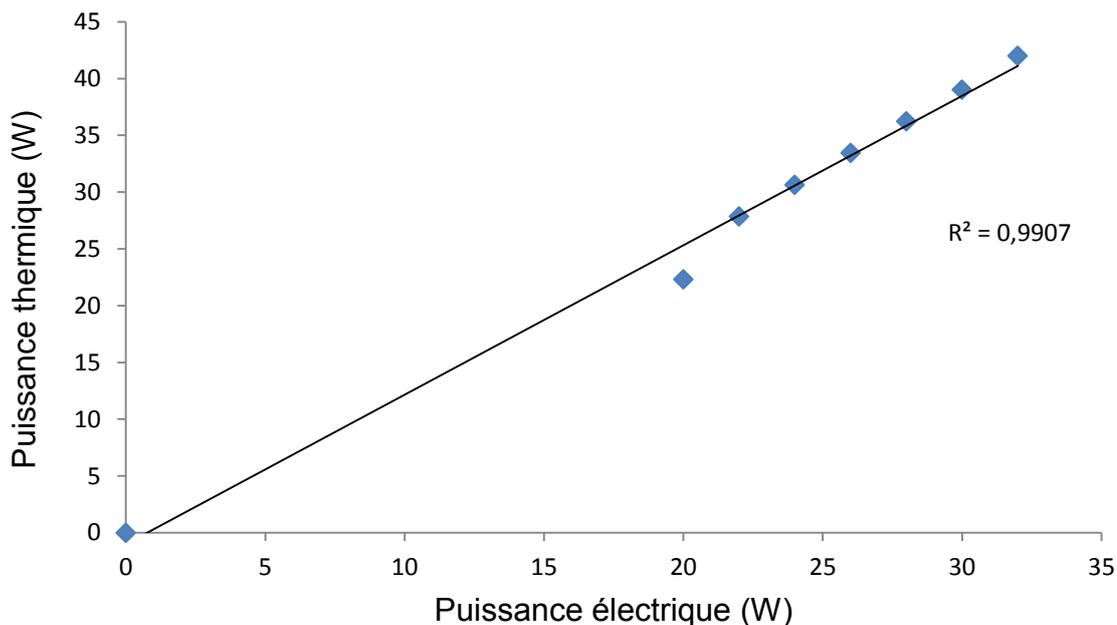


Figure 4.4. : Evolution de la puissance thermique en fonction de la puissance électrique à basse fréquence (20 kHz)

Sur la base des performances du matériel sur lequel nous avons travaillé, la puissance calorimétrique de 30 W est obtenue par l'application d'une énergie électrique de 24 W.

4.6.4. Essais de photolyse et sonolyse sur le colorant

Deux solutions de concentration 10 ppm du colorant rhodamine G6 sont exposées au rayon UV-visible (photolyse) et radiation d'ultrason (sonolyse) en absence de catalyseur, afin de mettre en évidence l'effet de la photolyse et la sonolyse sur le colorant, en suivant la variation de la concentration en fonction du temps.

4.6.5. Essais d'adsorption sur le colorant

Une solution de concentration 10 ppm du colorant est introduite dans le réacteur enveloppé par du papier aluminium dans le but d'éviter tous rayons lumineux, avec une concentration de 1 g.L^{-1} du catalyseur TiO_2 . L'effet de l'adsorption sur le colorant se fait en suivant la variation de la concentration de la solution colorée en fonction du temps.

4.6.6. Dégradation de colorant en présence de photocatalyseur et sonocatalyseur

La photodégradation et la sonodégradation sont réalisées à température ambiante, à trois pH (pH de la solution, pH=3 et pH=9), à quatre concentrations du catalyseur (0.5, 1, 1.5, 2 g.L⁻¹) et à trois concentrations (10, 25 ,50 mg.L⁻¹) de la solution. Le pH des solutions colorantes a été ajusté par l'ajout de quantité appropriée d'une solution d'acide nitrique ou d'hydroxyde de sodium préparée à 0,1 et 0,05 N chacune.

Les solutions sont agitées magnétiquement pendant 30 minutes à l'obscurité avant irradiation (rayons UV-visible ou ultrason), afin de permettre une bonne adsorption à la surface du catalyseur. Des prélèvements à des intervalles de temps séparés ont été réalisés. Les échantillons récupérés ont été centrifugés puis analysés par spectrophotomètre UV-vis.

4.6.7. Dégradation de colorant en présence de sonophotocatalyse

Lors de l'emploi simultané photocatalyse/ultrason ; le réacteur est placé au dessus la lampe fournissant l'irradiation. Le volume de la solution traitée est de 200 ml et la puissance est fixée à 30 W pour toutes les expériences, ce qui revient à une intensité acoustique de 0,15 W/ml, la distance entre la lampe et la solution irradiée est fixée à 4 cm.

Dans ces conditions, la solution irradiée est maintenue à une température de 20±2°C tout au long des expériences à l'aide d'un bain thermostatiques

4.7. Effet des paramètres opérationnels

4.7.1. Effet du mode de calcination

Une concentration de 1 g.L⁻¹ en catalyseur (calciné au four et calciné à la micro-onde) est mise en contact avec 50 ml du colorant Rhodamine 6G de concentration 10 ppm à pH de la solution colorée égale à 5,7. Le mélange est soumis à une agitation magnétique et durée de réaction de 4 h avec prélèvement et analyse de l'échantillon par UV-vis, d'un intervalle de temps allons de 30 min.

4.7.2. Effet de la concentration du colorant

Une concentration de 1 g.L^{-1} en catalyseur TiO_2 et mise en contact avec 50 ml du colorant avec trois concentrations différentes 10, 25 et 50 mg.L^{-1} , à pH de la solution colorée. Le mélange est soumis à une agitation magnétique pendant une durée de réaction de 4 h avec prélèvement et analyse de l'échantillon par UV-vis, chaque 30 minute.

4.7.3. Effet de concentration de catalyseur

Un volume de 50 ml de la solution de Rhodamine 6G de concentration 10 mg.L^{-1} est mis en contact avec quatre concentrations différentes ($0,5$, 1 , $1,5$, 2 g.L^{-1}) de catalyseur TiO_2 , à pH de la solution, sous agitation magnétique et pour un temps de réaction de 4 h. Le prélèvement et analyse de l'échantillon par UV-vis, chaque 30minutes.

4.7.4. Effet du pH

On fait réagir 50 ml de la solution de Rhodamine 6G à 10 mg.L^{-1} avec une concentration de 1 g.L^{-1} en catalyseur TiO_2 en variant le pH (3, pH de solution et 9). Le pH des solutions colorantes a été ajusté par l'ajout une solution d'acide nitrique ou d'hydroxyde de sodium préparée à $0,1$ et $0,05 \text{ N}$.

CHAPITRE 5

RESULTATS ET DISCUSION

5.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous avons présenté les résultats expérimentaux relatifs à la caractérisation de photocatalyseur synthétisé.

5.2. Caractérisation de photocatalyseur

5.2.1. Diffraction des rayons X

La figure 5.1 représente le diffractogramme de dioxyde de titane calciné au four à température 370°C pendant heure et 30 min

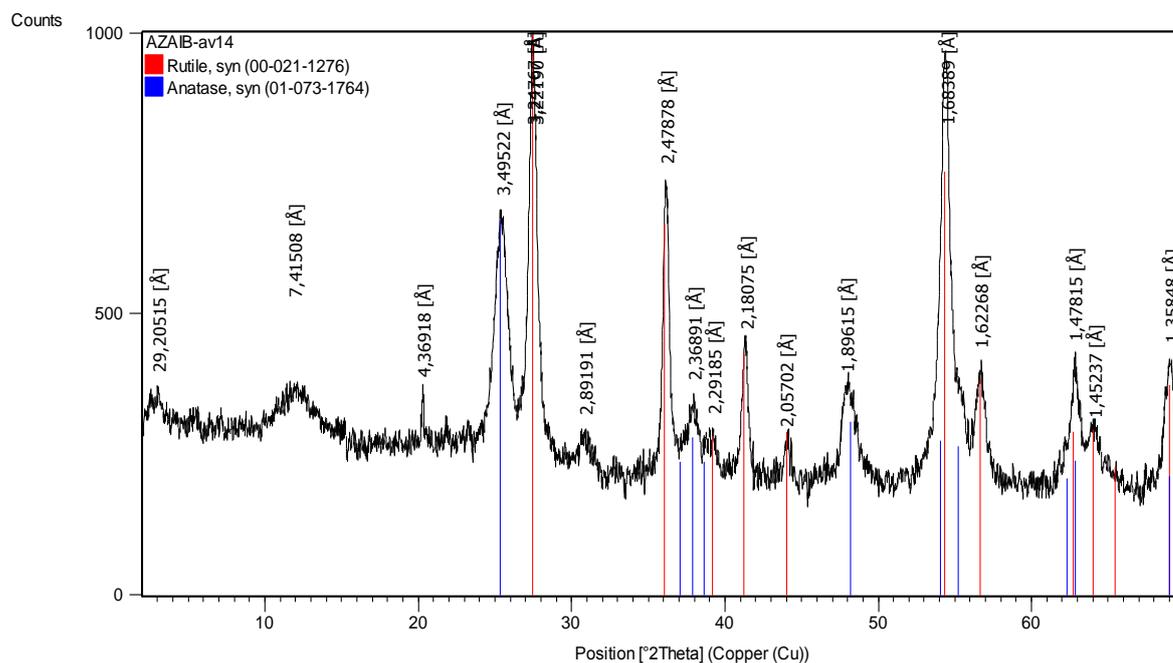


Figure 5.1 : Diffractogramme DRX de TiO₂ calciné a 370°C pendant 1h30min

Le résultat de l'analyse de diffraction des rayons X a indiqué que le catalyseur est une structure mixte entre anatase et rutile obtenue par un

traitement thermique à 370°C pendant une heure et 30 min. Les pics à $2\theta = 25,28 ; 37,05 ; 37,81 ; 38,66 ; 48,05 ; 54 ; 55,08$ ° correspondant la structure d'anatase. Alors que les pics à $2\theta = 27,43 ; 36,08 ; 39,18 ; 41,22 ; 44,10 ; 54,32 ; 56,63$ ° et correspondant la structure de rutile. On peut voir que les intensités de pic d'anatase ont augmenté considérablement et la largeur de pic de diffraction d'anatase est devenue plus étroite avec l'augmentation de la température de traitement thermique.

Des études montrent que pour des synthèses de TiO_2 à partir de l'isopropoxyde de titane, l'apparition du rutile est détectée en spectroscopie Raman à partir de 350°C [95] mais seulement à partir de 500°C par diffraction des rayons X pour un traitement pendant heure, et la température de 300°C semble un choix judicieux pour effectuer les traitements thermiques de la poudre brut de TiO_2 afin d'obtenir la phase anatase pure et éviter la transition anatase/rutile.

5.2.2. Microscopie électronique à balayage

L'image de microscopie électronique à balayage présenté à la Figure 5.2 mette en évidence le fait que la température est d'influence notable sur la forme et sur la taille des agglomérats observés.

La poudre présente des agglomérats sphériques dont une taille moyenne, et de morphologie beaucoup moins uniforme, constitués de structures de quelques dizaines de nanomètres.

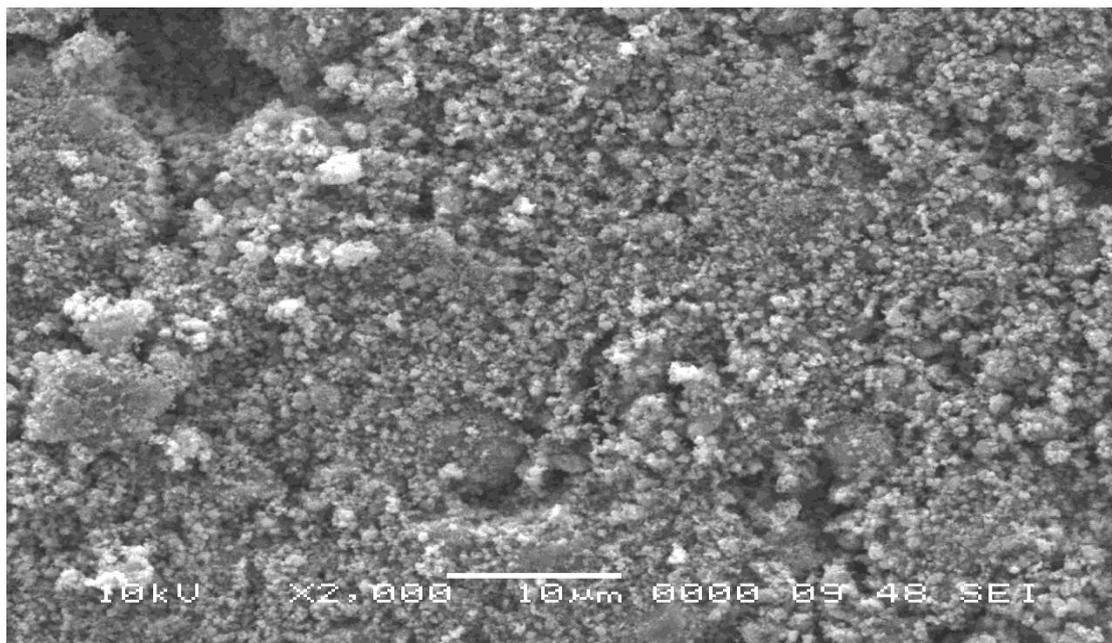


Figure 5.2 : Micrographe MEB de TiO₂ calciné a 370°C pendant 1 h 30 min

5.3. Tests préliminaires

5.3.1. Tests de photolyse

Dans cette partie, la solution aqueuse de colorant R6G est traitée par irradiation UV-visible seul et les résultats du test de photolyse sont présentés sur la figure (5.3).

D'après ces résultats, on remarque qu'il y a une faible réduction de la concentration moins de 9,7% après quatre heures d'irradiation. Ceci peut s'expliquer par le fait que l'irradiation seule est insuffisante à la dégradation de colorant R6G avec un très faible taux de dégradation, ce qui indique aussi que le Rhodamine 6G est une bonne photostabilité sous irradiation de lumière UV.

De ce fait, on doit introduire un catalyseur adéquat afin d'augmenter la vitesse de dégradation.

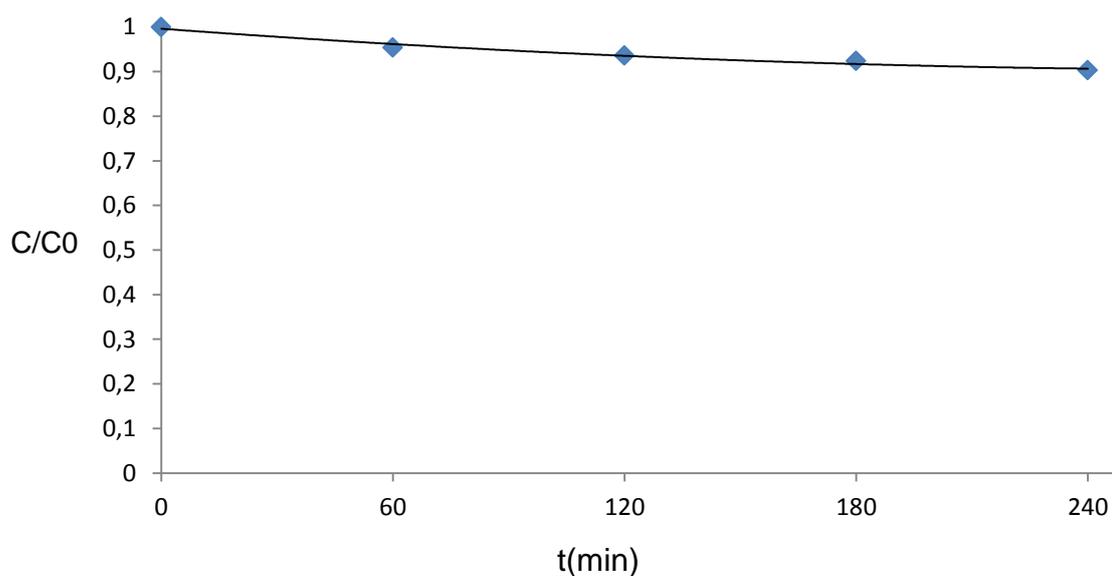


Figure 5.3 : photolyse de Rhodamine 6G (10 mg.L^{-1})

5.3.2. Test d'adsorption

L'adsorption à la surface du catalyseur est une étape initiale indispensable à la photocatalyse, procédé hétérogène nécessitant un contact entre la molécule à dégrader et catalyseur. Les interactions entre le photocatalyseur solide et les molécules organiques en phase aqueuse jouent un rôle très important dans les mécanismes de dégradation photocatalytique.

Dans cette partie, la solution aqueuse de colorant R6G est traitée par TiO_2 et les résultats sont illustrés par la figure (5.4).

D'après les résultats obtenus, on constate que le rendement d'adsorption est faible environ de 29% et on constate que l'équilibre d'adsorption est atteint au bout de 30 min. A partir de ce résultat on peut dire, que le photocatalyseur (adsorption) seul n'arrive pas à dégrader le polluant, donc les rayonnements lumineux sont nécessaires pour aboutir à la dégradation de colorant.

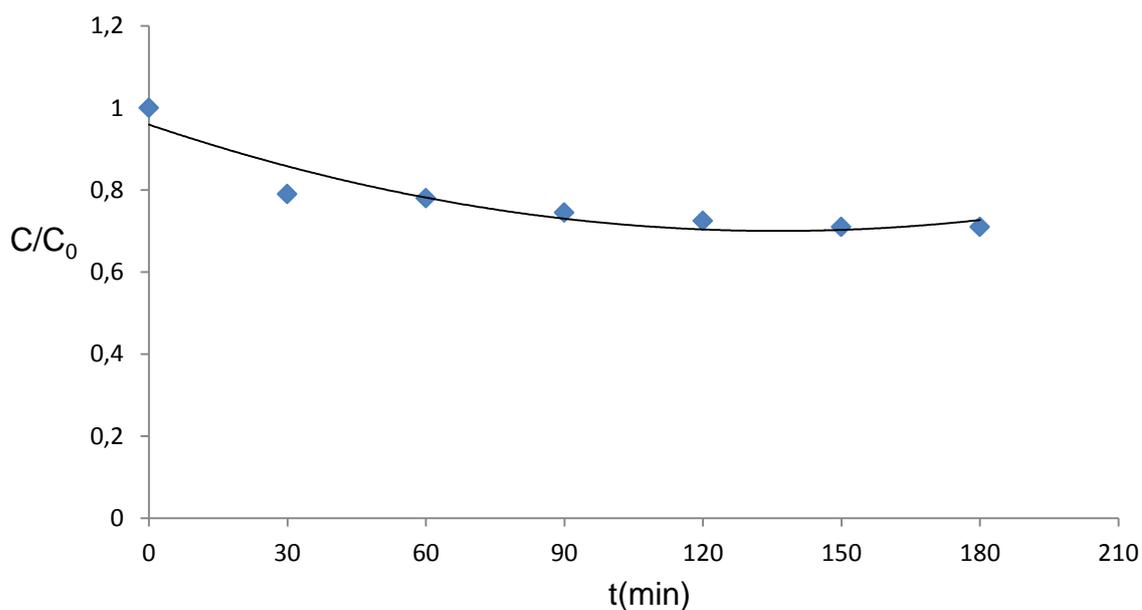


Figure 5.4 : Adsorption du Rhodamine 6G (10 mg.L⁻¹) en présence de TiO₂ (1g.L⁻¹)

5.3.3. Test de photodégradation de colorant Rhodamine 6G

Dans cette partie, la solution aqueuse de colorant est traitée par le catalyseur TiO₂ à différents traitements thermiques sous irradiation UV.

Selon les résultats obtenus et indiqués sur la figure 5.5. Et les résultats des taux de dégradation sont donnés dans le Tableau 5.1. On remarque que les meilleurs rendements sont donnés par le catalyseur calciné au four : 90,2% et de 70% pour une calcination à 370°C pendant 1h : 30min et 2h respectivement.

On peut voir que l'activité photocatalytique de TiO₂ a diminué avec l'augmentation de la température de calcination, et aussi lorsque le temps de calcination est lent. Donc suivant les paramètres expérimentaux (temps, température de synthèse et concentration en réactifs), la phase rutile ou un mélange de phase anatase-rutile est souvent obtenu [96].

Un traitement thermique est généralement utilisé pour améliorer la cristallinité des composés amorphes. Quand TiO₂ est calciné à haute température, la structure cristalline subit des transformations de phase et passe

successivement de l'état amorphe à la forme anatase puis à la structure rutile. La température de chaque transition est étroitement liée à: la méthode de synthèse; la nature du précurseur utilisé et les conditions de calcination.

Tableau 5.1 : Taux de dégradation du R6G par TiO₂

Catalyseur	taux de dégradation %
TiO ₂ (sans calcination)	45,8
TiO ₂ calciné à 370°C pdt 1h :30min	90,2
TiO ₂ calciné à 370°C pdt 2h	70
TiO ₂ calciné à 370°C pdt 3 h	40,4
TiO ₂ calciné à 400W pdt 5 min	54,2
TiO ₂ calciné à 560W pdt 5min	36,4
Degussa P25	92

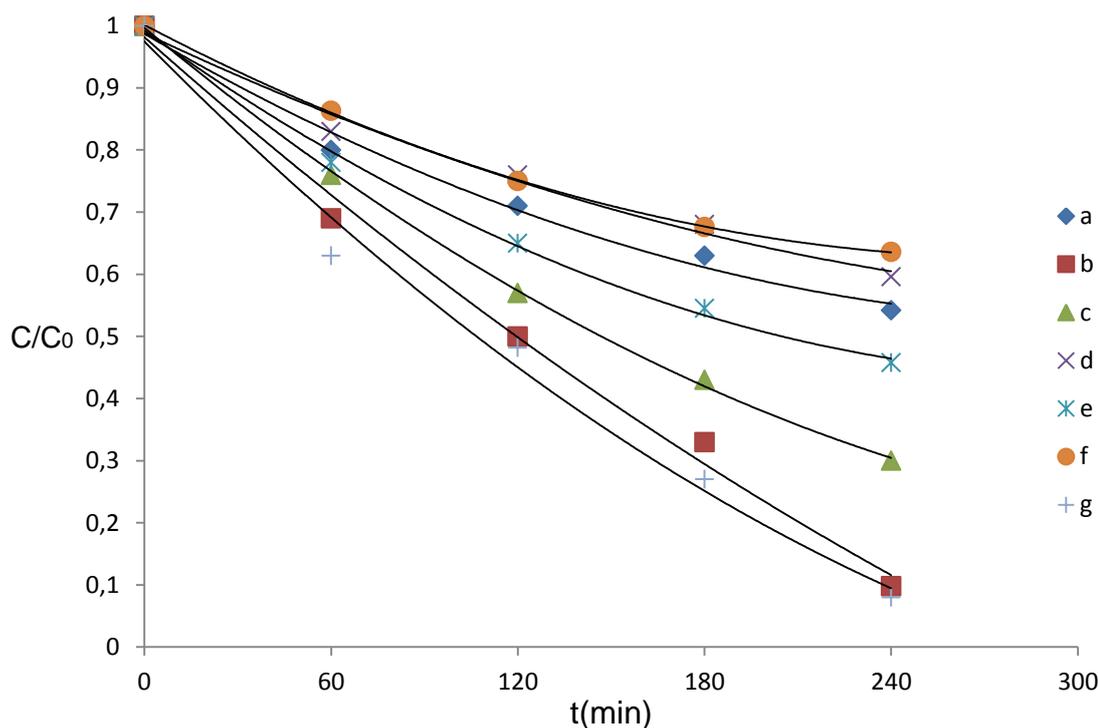


Figure 5.5 : Taux de photodégradation de colorant R6G en fonction du temps : (a) TiO_2 sans calcinations, (b) TiO_2 calciné à 370°C pdt 1h :30min, (c) TiO_2 calciné à 370°C pdt 2 h, (d) TiO_2 calciné à 370°C pdt 3 h, (e) TiO_2 calciné à 400 W pdt 5 min, (f) TiO_2 calciné à 560 W pdt 5 min, (g) Degussa P25

5.4. Effets des paramètres opérationnels sur la dégradation de colorant R6G

5.4.1. Effet de la concentration en catalyseur

Afin de déterminer la masse nécessaire et suffisante de photocatalyseur pour avoir un maximum d'absorbance de photons incidents, nous avons réalisé une série d'expériences avec une concentration constante de colorant Rhodamine6G 10 mg.L^{-1} en faisant varier la masse du catalyseur utilisé TiO_2 de $0,5\text{ g.L}^{-1}$ à 2 g.L^{-1} en suspension et sous irradiation UV-vis pendant 4heures , à pH de solution et à température ambiante.

L'effet de la concentration en catalyseur TiO_2 sur la dégradation de colorant est représenté par la figure 5.6. Ainsi les résultats des taux de dégradation sont donnés dans le tableau 5.2.

Tableau 5.2 : Effet de la concentration en catalyseur sur le taux de dégradation du R6G

Catalyseur [TiO ₂] g/L	taux de dégradation %
0,5	77
1	90,2
1,5	85
2	74,2

D'après ces résultats, on remarque que le taux de dégradation est affecté par la masse du photocatalyseur, celui-ci augmente jusqu'à atteindre un maximum pour une concentration en photocatalyseur égale à 1 g .L⁻¹, puis diminue. Ceci s'explique que l'augmentation de la masse de photocatalyseur au-delà de la valeur relative à l'absorption totale de la lumière tend à diminuer le volume irradié, en masquant une partie de la surface photosensible, diminuant donc l'activité photocatalytique.

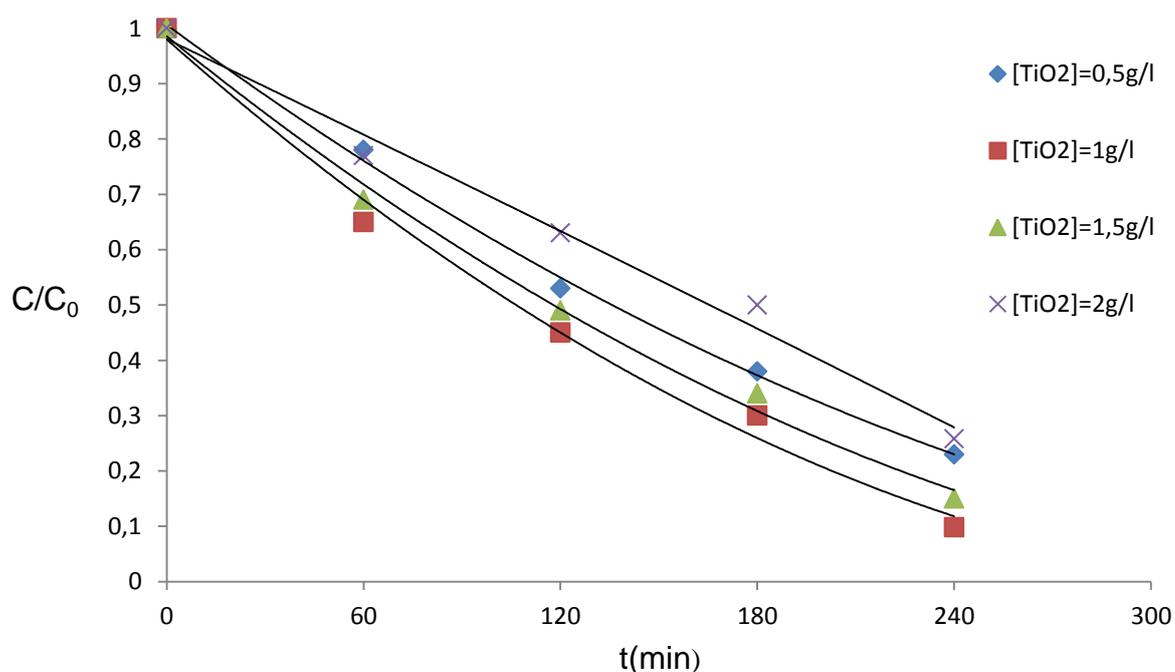


Figure 5.6: Dégradation photocatalytique de la Rhodamine 6G (10 mg.L⁻¹) par TiO₂ à différentes concentrations

5.4.2. Effet de la concentration de colorant

Dans tous les procédés de traitement des eaux, l'effet de la concentration en polluant est d'une importance majeure. Il est donc intéressant d'étudier ce paramètre. Puisque les concentrations caractéristiques en colorants en eau usagée de l'industrie textile est dans la gamme $0.01 - 0.05 \text{ gdm}^{-3}$ [Dai et al., 1996 ; Neppolian et al., 1998 ; Arslan and Akmehmet Balcioglu, 1999 ; Vautier et al., 2001], la décomposition photocatalytique du colorant a été étudiée à trois concentration initiale de 10, 25 et 50 mg.L^{-1} (pH naturel = 6.0) contenant une suspension de TiO_2 de 1 g.L^{-1} et a une température de $20 \text{ }^\circ\text{C}$.

La figure 5.7. Présente l'évolution de disparition du R6G à différentes concentrations en présence de 1 g.L^{-1} de TiO_2 à pH naturel en fonction du temps.

Et les résultats de l'effet de ce paramètre sur le taux de dégradation de colorants sont donnés dans le tableau 5.3 :

Tableau 5.3 : Effet de la concentration en polluant sur le taux de dégradation du R6G

[Colorant R6G]	Taux de dégradation %
10(mg/l)	90,2
25(mg/l)	54
50(mg/l)	37

Comme on le voit, plus que la concentration initiale du colorant augmente, le taux de dégradation également diminue. Ceci s'explique que les radicaux libres disponibles ne sont pas suffisants pour le procédé de photodégradation lorsque le R6G est présent à des niveaux élevés. Cela signifie que l'augmentation de la concentration en colorant diminue également la longueur du chemin du champ photonique traversant la solution colorée. Et ce qu'indique aussi que a des concentrations élevées, les molécules du colorant peuvent absorber une quantité significative de lumière à la place du catalyseur, et ce phénomène réduit

l'efficacité de la réaction photocatalytique car la concentration de radicaux OH^\bullet et $\text{O}_2^{\bullet-}$ diminue [100,101].

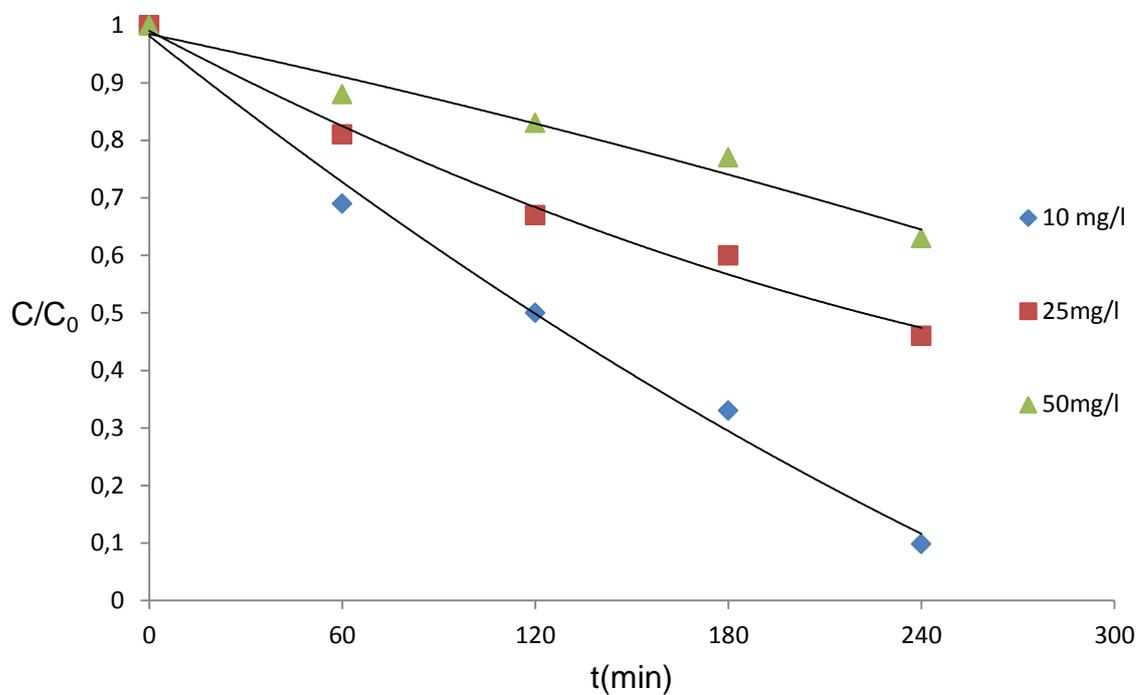


Figure 5.7: Dégradation photocatalytique de la Rhodamine 6G par TiO_2 (1g.L⁻¹) à différents concentrations du polluant

5.4.3. Influence du pH

L'influence du pH sur les cinétiques de dégradation du R6G par photocatalyse a été étudiée à trois différents pH (3, 5,7, et 9). Le pH initial des solutions irradiées est ajusté par ajouter de HNO_3 (1N) ou de NaOH (1N).

Les irradiations ont été réalisées par des solutions de concentration initiale de Rhodamine 6G de 10 mg.L⁻¹ et en présence de 1g.L⁻¹ de TiO_2 sous un flux lumineux constant ($P=125 \text{ Wm}^{-2}$).

Les résultats obtenus sont représentés sur la figure 5.8. Et les résultats de l'effet de ce paramètre sur le taux de dégradation de colorants sont donnés dans le tableau 5.4.

Tableau 5.4 : Effet du pH sur le taux de dégradation du R6G

pH	Taux de dégradation %
3	61
5,7	90,2
9	98,3

D'après les résultats obtenus, on remarque que la photodégradation est favorisée à pH basique (pH=9) et défavorisée à pH acide (pH=3). On peut considérer que sa vitesse baisse avec la diminution du pH. Ceci s'explique que l'effet de pH est directement corrélé avec l'état d'ionisation de la surface du catalyseur.

En milieu basique $\text{pH} > 6.3$, une forte adsorption du colorant sur les particules de TiO_2 est observée et qui est due, probablement à l'attraction électrostatique de la charge négative de TiO_2 (TiO^-) et la charge positive du colorant. Cependant, la vitesse de la photodégradation diminue avec la diminution du pH ($\text{pH} < 6.3$) ; cette diminution peut être expliquée par la répulsion des charges entre les charges positives du catalyseur et les charges positives partielles localisées sur la molécule.

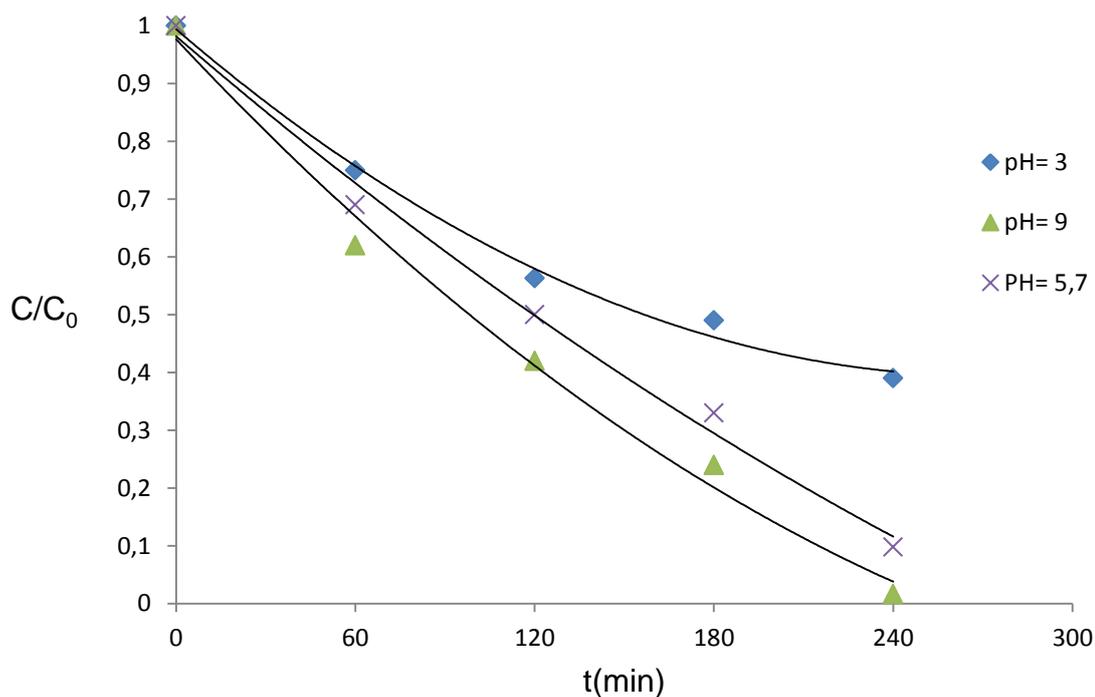


Figure 5.8: Dégradation photocatalytique du Rhodamine 6G (10 mg.L^{-1}) par TiO_2 (1 g.L^{-1}) à différents pH du solution : 3, 5,7 et 9

5.5. Etude de la dégradation du Rhodamine 6G par voie sonochimique

5.5.1. Sonolyse du colorant Rhodamine 6G

Avant d'étudier les couplages catalyse ou photocatalyse avec l'ultrason, nous avons étudié la dégradation R6G par l'ultrason seul.

Une solution aqueuse de R6G à 10 mg.L^{-1} a été soumise à une irradiation ultrasonore à une fréquence de 20 kHz pour une puissance acoustique de 30 W.

Le graphe 5.9 indique la dégradation de colorant sous ultrason 20 kHz. Au bout de 240 min de dégradation photocatalytique la concentration résiduelle en colorant égale à 6 mg.L^{-1} .

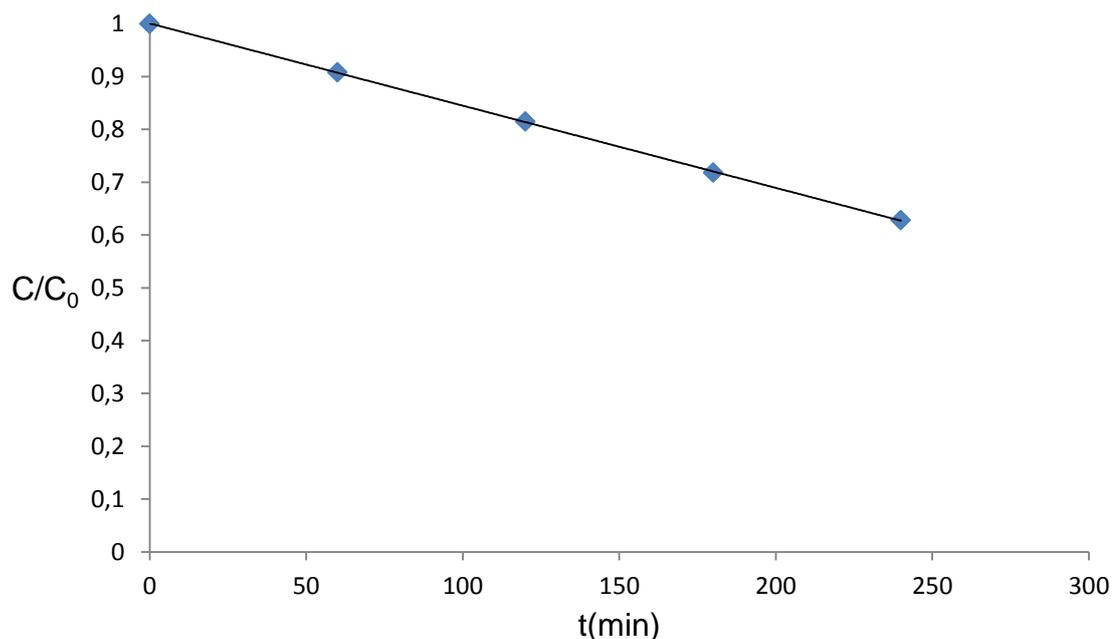


Figure 5.9: Dégradation du Rhodamine 6G (10 mg.L⁻¹) par sonolyse

5.5.2. Sonocatalyse du colorant R6G

La sonocatalyse est un procédé d'oxydation correspondant au couplage d'ultrason avec un catalyseur. Dans le cadre de ce travail, nous avons étudié la dégradation du R6G en utilisant le TiO₂ comme catalyseur afin d'améliorer l'efficacité du traitement par l'ultrason.

Une solution de R6G à 10 mg/l en présence de TiO₂ à 1 g.L⁻¹ a été soumise à une irradiation ultrasonore à une fréquence (20 kHz) et pour une puissance acoustiques (30 W).

La figure 5.10 représente la dégradation du colorant Rhodamine 6G sous ultrason (20 kHz) et en présence du catalyseur à 1 g.L⁻¹ sans irradiation UV-visible.

Nous remarquons que l'apport de particule en solution a beaucoup amélioré le processus de dégradation par rapport à ultrason seul.

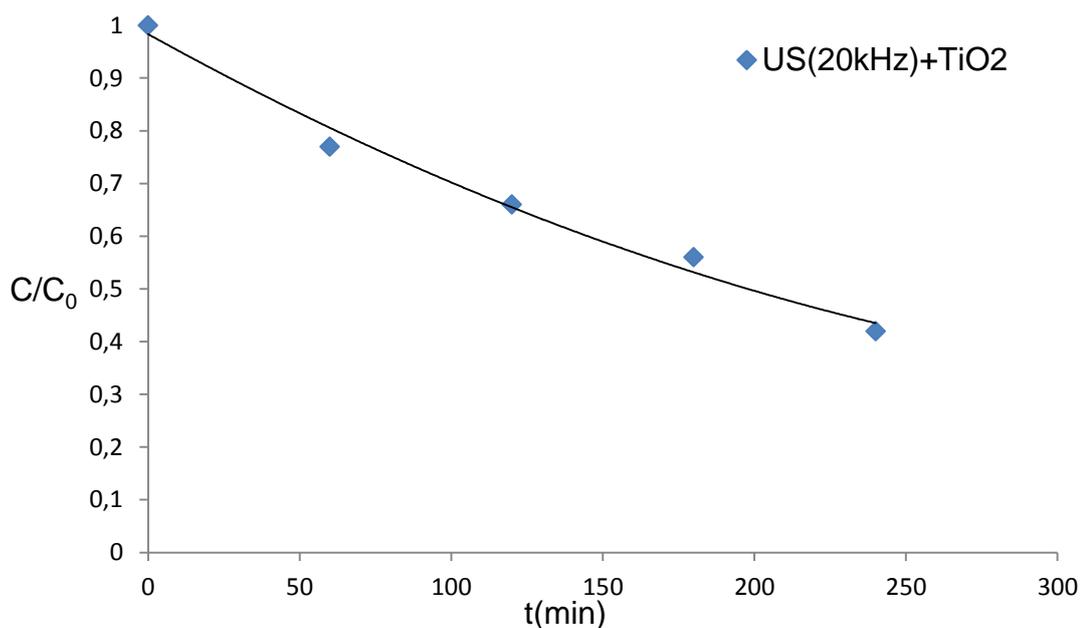


Figure 5.10: Dégradation du Rhodamine6G (10 mg.L⁻¹) par sonocatalyse

5.5.3. La sono-photocatalyse du colorant Rhodamine 6G

Un volume de 200 ml de R6G 10 mg.L⁻¹ est soumis successivement à différentes irradiations : au ultrason seul (20 kHz), au UV-visible pour la photocatalyse en présence de TiO₂ (1 g.L⁻¹) puis au couplage ultrason/ photocatalyse. Les résultats sont donnés sur la figure 5.11.

Ces expériences ont été effectuées pour comparer l'efficacité de sonocatalyse, la photocatalyse et la sonophotocatalyse. Au début, la dégradation du R6G (concentration initiale 10 ppm) a été étudiée avec l'utilisation individuel de différents procédés d'oxydation sonochimique et photochimique.

La solution a été soniquée pendant 240 min et le degré de dégradation est élevé à 56% comme le montre dans la figure 5.11, et il est presque le même degré 53% pour l'oxydation photocatalytique.

Et dans le cas de procédé sonophotocatalyse, la dégradation a été atteinte 81%, on peut dire que la synergie d'irradiation d'ultrason et les rayonnements UV ont une meilleure efficacité par rapport à l'irradiation UV et irradiation ultrasoniques seules.

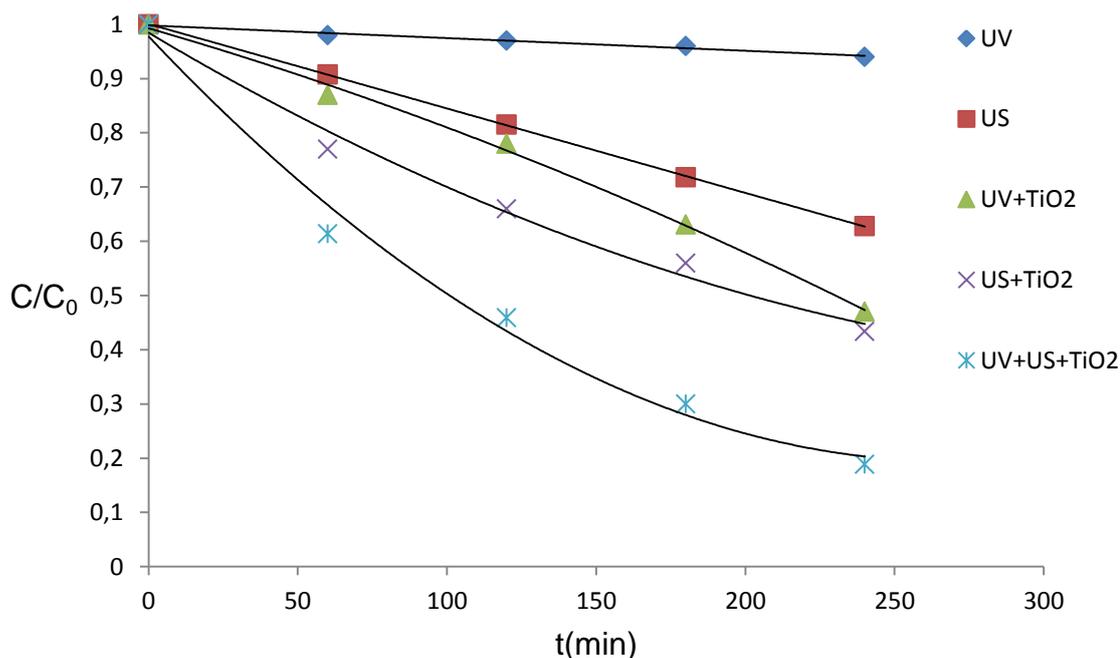


Figure 5.11 : Evolution de la concentration normalisée du Rhodamine 6G en fonction du temps pour différents procédés (US à 20 kHz et 30W, 250 W/m², pH=5,7, T=20°C, [R6G]₀=10 mg.L⁻¹)

A partir de ces résultats expérimentaux obtenus, le tableau 5.5 représente les constantes cinétiques apparentes (pour chaque procédé) calculées à partir des pentes des droites $\ln(C/C_0)$ en fonction du temps, les cinétiques trouvées sont toutes des cinétiques apparentes d'ordre 1.

Tableau 5.5: Constantes cinétiques apparentes relatives à la sonolyse, photolyse, sonocatalyse, photocatalyse et sonophotocatalyse du R6G

	US	UV	US+TiO ₂	UV+TiO ₂	US+UV+TiO ₂
K _{app} (min ⁻¹)	0,0019	0,0002	0,0033	0,0031	0,0068
R ²	0,995	0,981	0,990	0,960	0,997
% décoloration	37,2	6	56	53	81

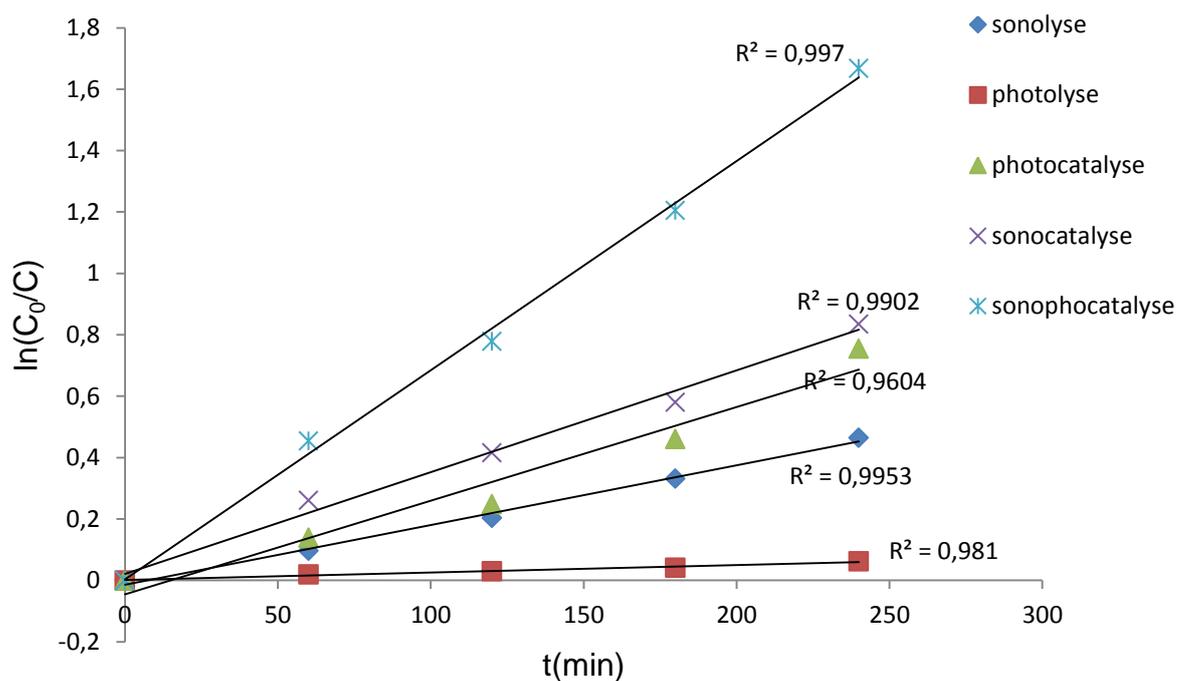


Figure 5.12 : Cinétique de dégradation du Rhodamine 6G par sonolyse, photolyse, photocatalyse, sonocatalyse et sonophotocatalyse

5.5.4. Effet de l'influence de quelques paramètres sur la sono-photodégradation de colorant R6G

5.5.4.1. Effet de concentration du catalyseur TiO_2

L'étude de la sono-photodégradation du colorant à 20 kHz pour différentes charges en TiO_2 a montré qu'au fur à mesure de l'augmentation de la masse du solide en solution le taux de dégradation augmente (figure 5.13).

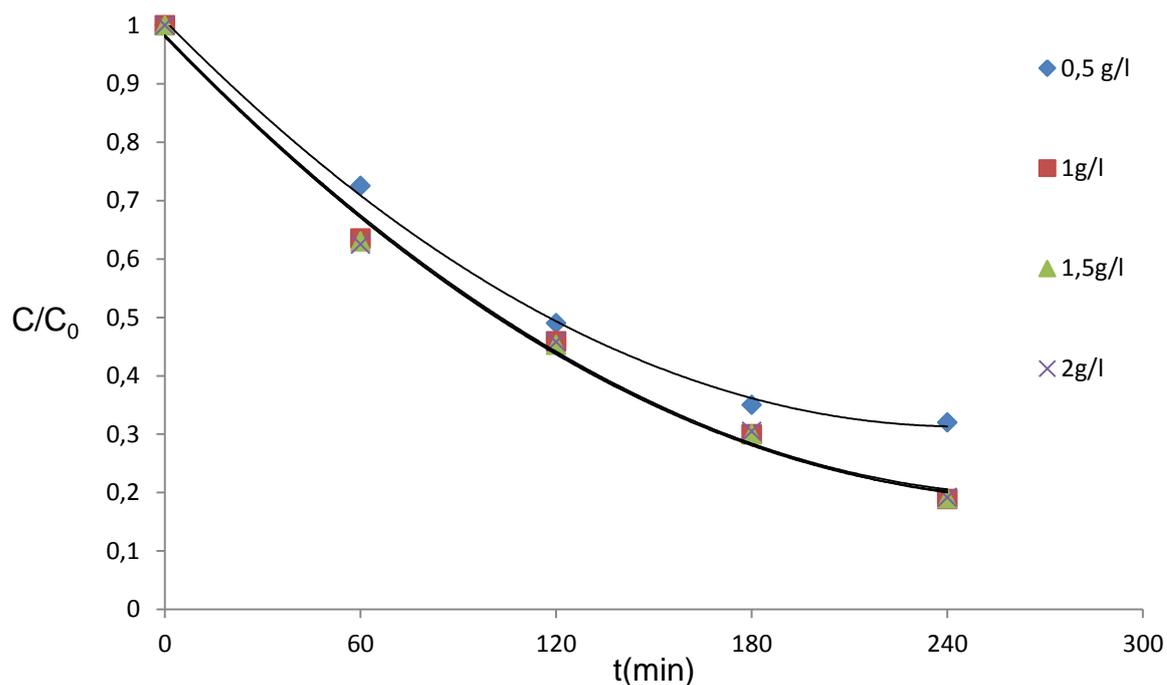


Figure 5.13 : Sono-photodégradation sous 20 kHz du Rhodamine 6G (10 mg.L^{-1}) en fonction de la charge de TiO_2

Nous avons également tracé l'évolution des constantes de dégradation de pseudo premier ordre, déterminées à partir du graphe (5.14) en fonction de la charge de TiO_2 en solution. La courbe montre que le taux de dégradation augmente jusqu'à une valeur maximale de charge égale à $2 \approx 1 \text{ g.L}^{-1}$. La présence des particules en solution aide à la formation de bulles de cavitations qui après implosion, génèrent les radicaux libres responsables de la dégradation sonochimique du colorant.

La figure 5.14 représenté l'évolution des constantes de dégradation. On obtient des droites de bonne linéarité avec des bons coefficients de corrélation supérieur à 0,99 pour les concentrations (1, 1.5 et 2 g.L^{-1} de TiO_2) et confirment une cinétique de premier ordre apparent.

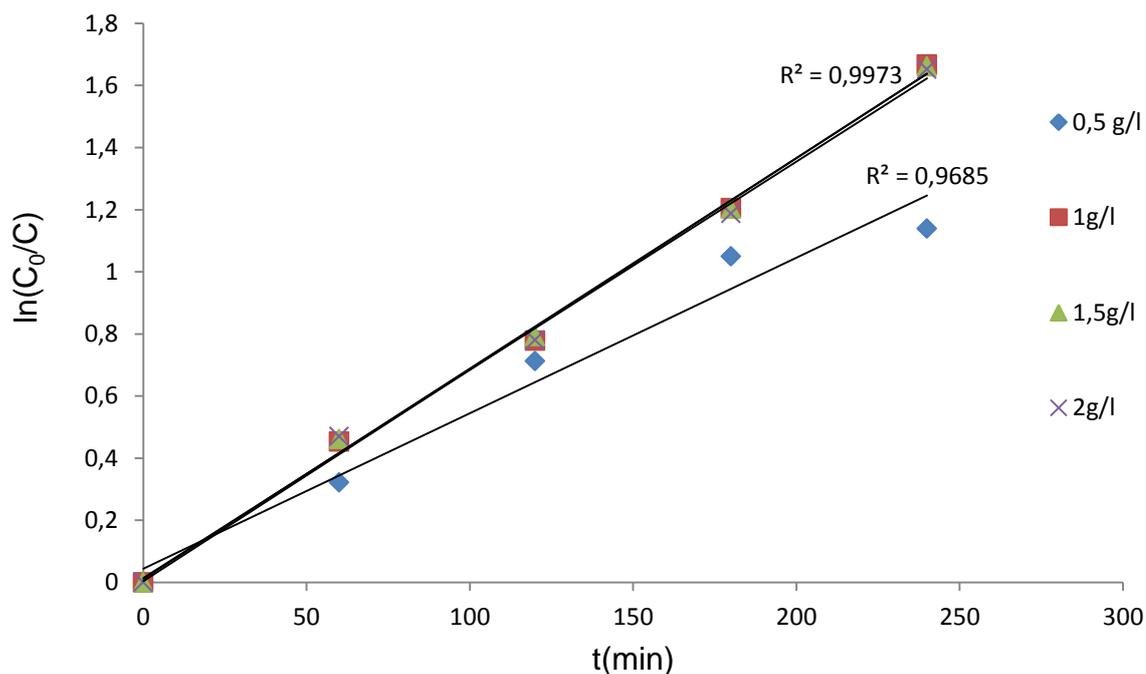


Figure 5.14 : Cinétique de sono-photodégradation de colorant R6G à différentes concentration de TiO_2

D'après les résultats représentés dans le tableau (5.6), il est bien clair que la constante cinétique augmente avec l'augmentation de la concentration initiale de catalyseur jusqu'à une valeur maximum égale $1 \approx 2\text{g.L}^{-1}$

Tableau 5.6 : Constantes de vitesse de dégradation de R6G par différentes concentrations de catalyseur TiO_2

	K_{app} (min^{-1})	R^2	% décoloration
$[\text{TiO}_2]$ (0,5g/l)	0,005	0,968	32
$[\text{TiO}_2]$ (1g/l)	0,0068	0,997	81,1
$[\text{TiO}_2]$ (1,5g/l)	0,0068	0,997	81
$[\text{TiO}_2]$ (2g/l)	0,0067	0,996	80,8

5.5.4.2. Effet de la concentration du colorant

L'effet de la concentration initiale de R6G sur l'oxydation sono-photocatalytique du R6G a été étudié, dans les mêmes conditions opératoires que précédemment. L'évolution de dégradation du R6G par sono-photocatalyse en suspension aqueuse est représentée sur la figure 5.15.

Les résultats exposés montrent que l'efficacité de décoloration de RG6 était inversement proportionnelle à sa concentration initiale. Comme résulte, l'augmentation de la concentration du colorant initial de 10 à 50 mg.L⁻¹ a conduit à la diminution de la décoloration sono-photocatalytique.

Cet effet négatif peut-être à cause des raisons suivantes:

- Le nombre de molécules de colorant adsorbés sur la surface du catalyseur augmente avec l'augmentation de la concentration de colorant.
- A une concentration de colorant élevée, une quantité implorante de lumière UV résultant de l'irradiation ultrasonique, peut être absorbée par les molécules de colorant plutôt que par les particules de catalyseur et qui réduit l'efficacité de la réaction catalytique.
- La génération des radicaux $\cdot\text{OH}$ sur la surface de catalyseur est probablement réduite puisque les sites actifs sur la surface du catalyseur sont occupés par les ions de colorant.

Avec l'augmentation de la concentration de colorant, le nombre des radicaux hydroxyles nécessaires pour la décoloration des molécules de colorant augmente. Cependant, la formation de radicaux hydroxyles reste constante pour un dosage donné de catalyseur, le temps et l'intensité d'irradiation. Les résultats ont clairement illustré que le processus de dégradation sono-photocatalytique promet à faible concentration de polluant.

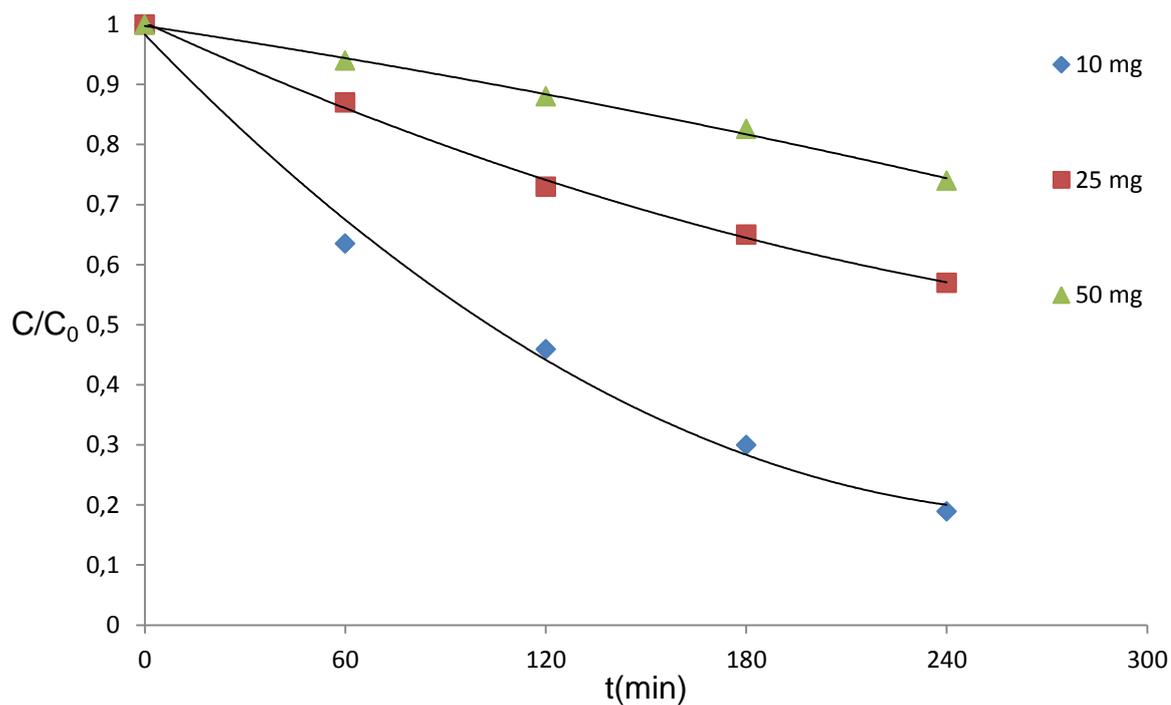


Figure 5.15 : Sono-photodégradation sous 20 kHz du Rhodamine 6G par TiO_2 (1 g.L^{-1}) à différents concentrations du polluant

La figure 5.16 est représentée, l'évolution des constantes de dégradation. On obtient des droites de bonne linéarité avec des bons coefficients de corrélation et confirment une cinétique de premier ordre.

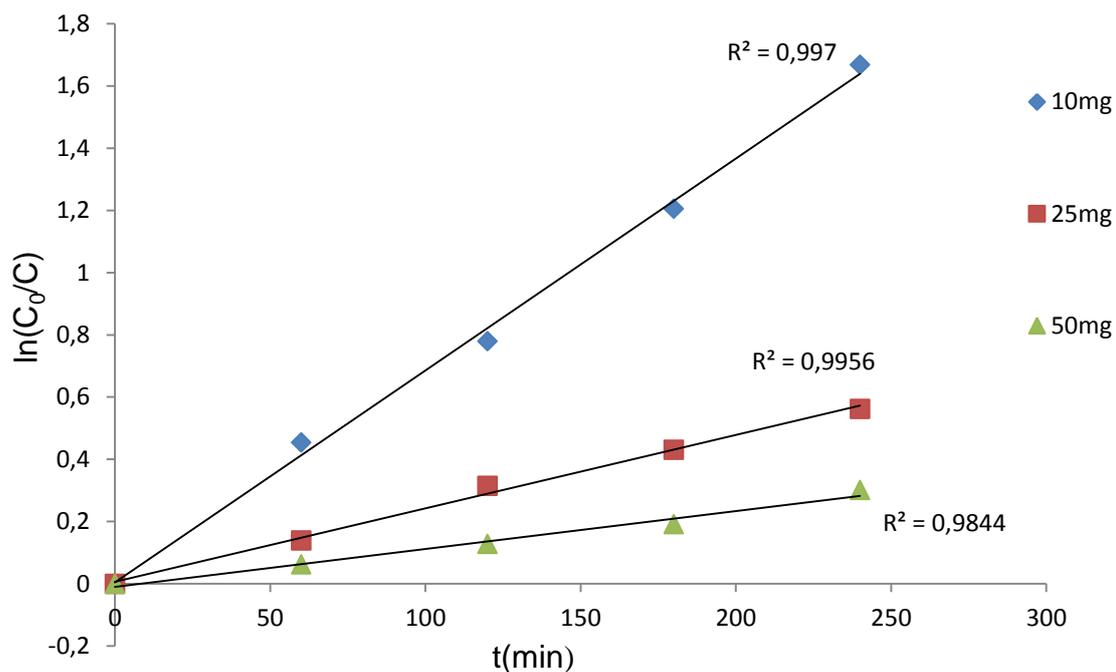


Figure 5.16 : Cinétique de sono-photodégradation de colorant R6G à différentes concentrations du polluant

D'après le tableau 5.7, on voit bien que les valeurs de la constante de vitesse de sono-photocatalyse de la Rhodamine 6G sont inversement proportionnelles aux concentrations initiales du R6G. La dégradation du R6G suit une cinétique d'ordre apparent 1 par rapport à la concentration en R6G pour les concentrations les plus importantes avec des constantes apparentes qui diminuent lorsque la concentration initiale augmente.

Tableau 5.7 : Constante de vitesse de dégradation par différentes concentrations de polluant

	K_{app} (min^{-1})	R^2	% décoloration
[R6G]= 10mg/l	0,0068	0,997	81,1
[R6G]= 25mg/l	0,0024	0,995	43,0
[R6G]= 50mg/l	0,0012	0,984	26,0

5.5.4.3. Effet du pH

Afin d'étudier l'effet du pH de la solution sur le taux de dégradation de colorant. Une comparaison entre les taux de dégradation du R6G à différents pH (pH de solution, 3 et 9) est montrée dans la figure 5.17.

Les résultats montrent clairement que la dégradation a été favorisée au milieu basique et a diminué au milieu acide. par exemple le taux de dégradation de RG6 après 240 min était de 57,9%, 81,1% et 95,6% à pH 3, 5.7 et 9, respectivement.

L'interprétation des effets du pH sur l'efficacité de photodégradation de R6G est un problème complexe lié aux états d'ionisation de la surface du catalyseur et le substrat, ainsi que la vitesse de formation de radicaux et d'autres espèces réactives dans le mélange de réaction.

Gogate et Pandit ont signalés que le pH du milieu influe sur l'interaction électrostatique entre la surface du catalyseur et du polluant organique.

Le point de charge zéro (pzc) de TiO_2 P25 est signalé à être 6,3. Ainsi, la surface de TiO_2 est chargée positivement dans des milieux acides ($\text{pH} < 6,3$), alors qu'il est chargé négativement dans des milieux basiques ($\text{pH} > 6,3$).]. Pour cette raison, l'interaction attractive avec des cations est plus fort à des valeurs de pH plus élevées ($\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}}$), mais à un pH inférieur, les forces d'interactions sont répulsive.

La diminution de la dégradation enregistrée à $\text{pH} = 3$ et $\text{pH} = 5,7$ pourrait être attribuée à l'interaction répulsive entre la même charge de RG6 et la surface de TiO_2 . La dégradation maximale a été observée à $\text{pH} = 9$, lorsque les sites RG6 a chargé positivement alors que la surface du catalyseur est de charge négative.

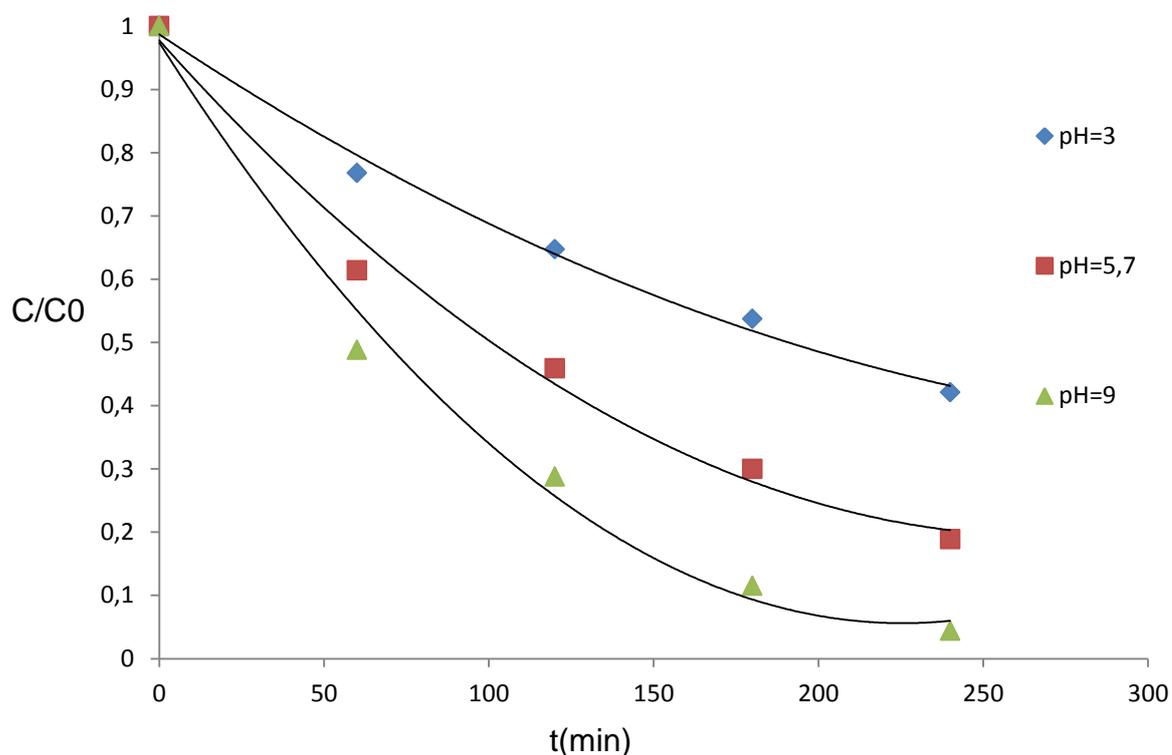


Figure 5.17 : Sono-photodégradation sous 20 kHz du Rhodamine 6G par TiO_2 (1 g.L^{-1}) à différents pH

L'évolution des vitesses initiales de dégradation reportées sur la figure 5.18 en fonction du pH, indique que ce dernier, joue un rôle important dans la cinétique de dégradation de colorant R6G. Les résultats obtenus dans ces conditions opératoires indiquent que la dégradation de ce colorant par les radicaux hydroxyles, générés par réaction sono-photocatalytique assistée, progresse plus rapidement dans le milieu basique.

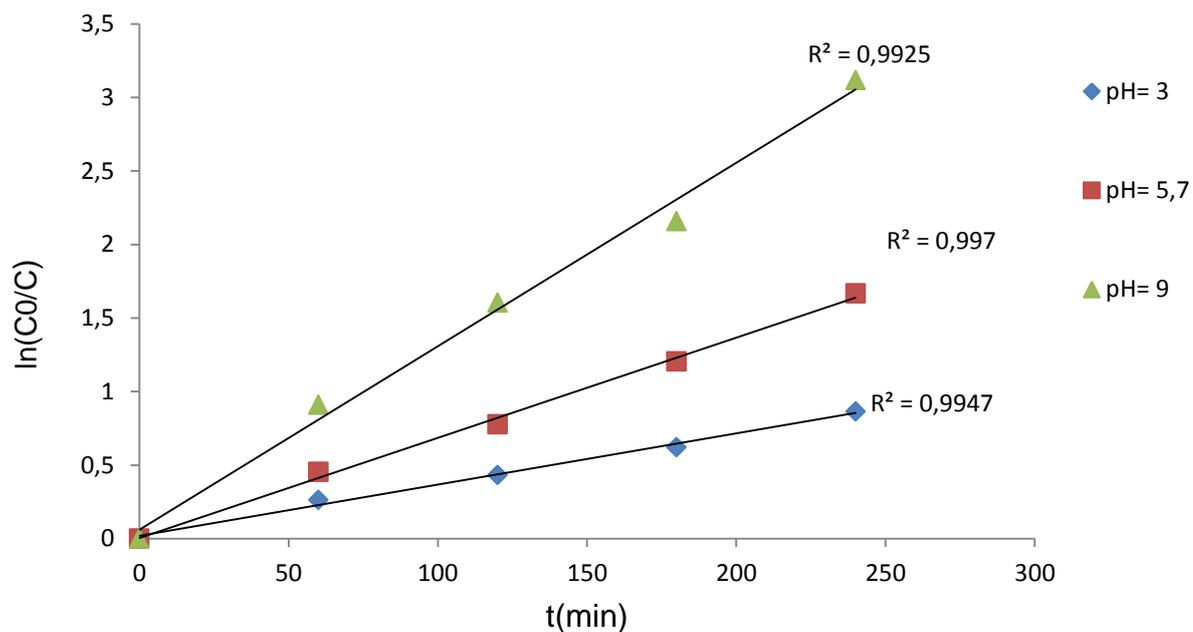


Figure 5.18 : Cinétique de sono-photodégradation du Rhodamine 6G à différents pH

Et les résultats de l'effet de ce paramètre sur les constantes de vitesse apparente K_{app} le taux dégradation de colorant sont donnés dans le tableau 5.8

Tableau 5.8 : Constantes de vitesse de dégradation de R6G par TiO_2 a différents pH.

	K_{app} (min^{-1})	R^2	% décoloration
pH= 3	0,0035	0,994	57,9
pH= 5,7	0,0068	0,997	81,1
pH= 9	0,0125	0,992	95,6

CONCLUSION GENERALE

L'application des procédés d'oxydation avancés (POA_s) dans le domaine de traitement des eaux constitue une technologie intéressante et fait l'objet d'un intérêt croissant ces dernières années. Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à la dégradation du Rhodamine 6G.

Cette étude, a eu pour objectif d'étudier l'effet synergétique de l'ultrason sur l'activité photocatalytique de TiO₂ dans la dégradation d'un colorant synthétique dans l'eau.

Un montage a été réalisé au laboratoire, le dispositif a montré qu'il est possible d'éliminer un tel polluant de cette façon. En effet, au bout de quatre heures d'irradiation, tout le colorant est presque disparaît du milieu réactionnel.

Le travail présenté dans ce mémoire comporte deux volets, Le premier s'est axé sur la synthèse du photocatalyseur TiO₂ et le deuxième volet nous nous sommes intéressés à la dégradation photocatalytique et sonophotocatalytique de colorant Rhodamine 6G par TiO₂.

Dans la première partie, nous nous sommes intéressés qu'à la synthèse de TiO₂ en milieu hydrothermal à partir d'isopropoxyde de titane en réacteur fermé et on a étudié l'effet de la température et le temps de traitement thermique sur les propriétés structurales de dioxyde de titane.

Les analyses par diffraction des rayons X montrent que l'échantillon non recuit est amorphe et après un traitement thermique, à la température de 370°C, l'échantillon cristallise dans une structure anatase et la proportion de rutil est fonction du temps et de la température du traitement thermique.

Dans la deuxième partie de notre étude, nous nous sommes intéressés à l'étude de la dégradation de colorant par photocatalyse et sonophotocatalyse.

Les tests d'adsorption et de photolyse ont donnés des résultats faibles, ce qui nécessite le recoure à un catalyseur adéquat avec l'intégration des rayonnements UV-vis, irradiation ultrasonore afin d'activer la vitesse de dégradation.

❖ Dégradation photocatalytique de R6G

L'objectif de cette partie de notre étude était d'approfondir l'étude cinétique de la transformation photocatalytique de colorant R6G; toutefois, pour mener à bien cette recherche, nous avons dû prendre en compte non seulement le facteur temps, mais également certains paramètres opératoires dont l'impact est de première importance. Il s'agit ici de la concentration de colorant, concentration de TiO_2 et le pH de la solution.

Concernant l'effet de la concentration de colorant Rhodamine 6G, les expérimentations réalisées dans le domaine choisi (10, 25 et 50 mg.L^{-1}) en solutions aqueuses, ont permis de dégager deux observations principales :

- la constante de vitesse est inversement proportionnelle à la concentration initiale de R6G.
- le modèle de Langmuir-Hinshelwood est bien adapté pour décrire la cinétique de disparition de ce colorant.

En outre, nous avons pu montrer que le pH de la solution présente un impact important sur la constante de vitesse ; un maximum est observé pour les valeurs de pH basique (pH=9).

Quant à l'influence de la masse du catalyseur, elle est nettement mise en évidence dans le domaine de concentrations élevées de TiO_2 . En effet, la constante de vitesse augmente avec la teneur du catalyseur jusqu'à une limite (1 g.L^{-1}) qui correspond probablement à la saturation de l'absorbance photonique du catalyseur.

❖ Dégradation de R6G par sonophotocatalyse

Dans nos conditions opératoires, le couplage photocatalyse/ultrason (sonophotocatalyse) à 20 kHz et à puissance 30 W a montré une augmentation de la dégradation du polluant. Cette amélioration ne peut pas être considérée comme un réel effet synergique d'ultrason sur la photocatalyse mais plutôt comme un léger effet additionnel de l'oxydation du R6G par les deux procédés. L'effet bénéfique d'ultrason à basse fréquence est attribuée soit à la formation de radicaux $\cdot\text{OH}$ supplémentaires issus de la décomposition du peroxyde d'hydrogène à la surface des particules du photocatalyseur qui ne sont pas soumises à la cavitation ultrasonore, soit à un effet mécanique en réduisant la taille des particules et l'augmentation du transport de masse.

Le classement des procédés au point de vue rendement cinétique est le suivant:

Sonophotocatalyse > sonocatalyse > photocatalyse > Sonolyse > photolyse

L'étude cinétique a montré que ce composé disparaît de la solution aqueuse selon une cinétique apparente d'ordre un, quelque soit le procédé utilisé. Cela facilite la comparaison entre les techniques employées séparément ou simultanément.

Enfin sur le plan pratique, les résultats obtenus au cours de cette étude indiquent que le procédé photocatalytique et sonophotocatalytique peuvent constituer une technique intéressante pour la dépollution des eaux. Néanmoins, il reste à étudier d'autres conditions opératoires intéressantes telles que l'effet de: la fréquence et la puissance ultrasonore, l'intensité de source lumineuse, les ions en solution,..., car ce procédé et son développement dans le traitement des eaux a un avenir prometteur, vu l'accroissement des industries, la diversité et la complexité de ces rejets.

REFERENCES

1. Bekouche, S., "Etude de la dégradation photocatalytique et de l'adsorption sur TiO₂ P25. Influence de la présence des métaux lourds et des ultrasons" Thèse de doctorat, Université Mentouri Constantine (2012).
2. ZIDANI, L., "Etude de la dégradation de quatre colorants azoïques par photocatalyse – comparaison avec d'autres procédés d'oxydation avancés", Mémoire de magistère, Université de Batna, (2011).
3. Zollinger, H., Color chemistry, Syntheses, properties and applications of organic dyes and pigments. VCH, 1987.
4. Cooper, P., Colour in dye stuff effluent, the society of dyers and colourists, Oxford: Aden Press, 1995.
5. Encyclopédie UNIVERSALIS, Les colorants, 2003.
6. Capon, M., Courilleu V., Valette C., Chimie des couleurs et des odeurs, Nantes, Culture et technique, 1999.
7. Pagga, U., Brown D., The degradation of dyestuffs: Part II Behaviour of dyestuffs in aerobic biodegradation tests, Chemosphere 15 (1986) 479–491.
8. Guivarch E.Z., "Traitement des polluants organiques en milieu aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancé "Electro-Fenton": application à la minéralisation des colorants synthétiques", Thèse de doctorat, Université de Marne-la-Vallée, 2004.
9. Needles H.L., "Textile fibers, dyes, finishes, and processes", Noyes Publications, New Jersey, 1986.

10. Donzé J.J., Colorants textiles, Techniques de l'Ingénieur, K 350 , 2008.
11. Broome J.R., Callaham M.F., Heitz J.R., "Xanthene Dye-sensitized Photooxidation in the Black Imported Fire Ant, *Solenopsis richteri*". Environ. Entomol. 4 (1975) 883-886.
12. Callaham M.F., Broome J.R., Lindig O.H., Heitz J.R., "Dye-sensitized Photooxidation Reactions in the Boll Weevil, *Anthonomus grandis*". Environ. Entomol. 4 (1975) 837-841.
13. Fairbrother T.E., Essig H.W., Combs R.L., Heitz J.R., "Toxic Effects of Rose Bengal and Erythrosin B on Three Life Stages of the Face Fly, *Musca autumnalis*" Environ. Entomol.10 (1981) 506-510.
14. Carpenter T.L., Respicio N.C., Heitz J.R., "Acute Light-dependent Toxicity of Free-acid Formulations of Xanthene Dyes to Larval *Culex pipiens quinquefasciatus* Say". Environ. Entomol. 13 (1984) 1366-1370.
15. NAIDJA L., " Elimination du colorant orange II en solution aqueuse par voie photochimique et par adsorption ", Mémoire de magistère, Université Mentouri de Constantine,(02 Décembre 2010).
16. Burg J.G., Webb J.D., Knapp F.W., Cantor A.H., "Field and Laboratory Efficacy Studies of Erythrosin B for *Musca domestica* and *Drosophila robusta*" Econ. Entomol. 82 (1989) 171-174.
17. Hawkins J.A.,: Heitz J.R. and K.R. "Proceedings of a Symposium sponsored by the Division of agrochemicals at the 192nd meeting of the ACS",7-12 September 1986, at Anaheim, CA. USA. Washington DC, pp. 1-339.

18. Hawkins J.A., Healey M.C., Johnson-Delivorias M.H., Heitz J.R, "the effect of erythrosin B on infective larvae of bovinegastrointestinal nematodes", *Parasitol.* 16(1984) 35-41.
19. Rochat J., Dermenge P., Rerat J.C, "Toxicologic study of a fluorescent tracer: rhodamine B", *Toxicological European Research* 1 (1978) 23-26.
20. Jain R., Mathur M., Sikarwar S., Mittal A., "Removal of the hazardous dye rhodamine B through photocatalytic and adsorption treatments", *Journal of Environmental Management* 85 (2007) 956-964.
21. Koprivanac N., Bosanac G., Grabaric Z., Papic S.. "Treatment of wastewater from dye industry", *Environmental Technology* 14 (1993) 385-390.
22. Tan B.H., Teng T.T., Omar A.K.M, "Removal of dyes and industrial dye wastes by magnesium chloride", *Water Research* 34 (2000).597-601.
23. Crini G., Bado P.M., "Traitement et épuration des eaux industrielles polluées". Presses Universitaires de Franche-Comté, 2007.
24. Gaid A., "Traitement des eaux usées résiduares", *Techniques de l'Ingénieur*, C 5 220v2, 2008.
25. Andreozzi R., Caprio V, Insola A., Marotta R. "Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery". *Catal. Today*, (1999). 53, 51-59.
26. Pétrier C., Francony A., "Ultrasonic waste-water treatment: incidence of ultrasonic frequency on the rate of phenol and carbon tetrachloride degradation", *Ultrasonics Sonochemistry*, Volume 4, Issue 4, (1997), 295-300.

27. Serpone N.; Salinaro, "Terminology, relative photonic efficiencies and quantum yields in heterogeneous photocatalysis. Part I: suggested protocol, A". *Pure Appl. Chem* (1999), 71, 303.
28. Mills A., Hunte, S. L. "An overview of semiconductor photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology A*", Chemistry, Volume 108, issue 1, 1997.
29. Huchon, R., "Activité photocatalytique de catalyseurs déposés sur différents supports ("médiats"). Application à la conception d'un photocatalyseur pilot", thèse de doctorat, Université Claude Bernard-Lyon1, (25 avril 2002).
30. Piscopo, A. "Contribution à l'étude de la photocatalyse hétérogène pour le traitement de l'eau". Thèse, Metz, (2002).
31. Yamazaki, S.; Matsunaga, S.; Hori, K. "Photocatalytic degradation of trichloroethylene in water using TiO₂ pellets". *Water Research* (2001), 35, 1022-8.
32. Tanaka, K.; Capule, M. F. V.; Hisanaga, T. "Effect of crystallinity of TiO₂ on its photocatalytic action". *Chemical Physics Letter* (1991), 187, 73-76.
33. Inel, Y.; Okte, A. N. "Photocatalytic Degradation of Malonic Acid in Aqueous Suspensions of Titanium Dioxide: An Initial Kinetic Investigation of CO₂ Photogeneration", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 96, 175-180.
34. Rothenberg, G.; Moser, J.; Gratzel, M.; Serpone, N.; Sharma, D. K. "Charge carrier trapping and recombination dynamics in small semiconductor particles", *Journal of American Chemical Society* 1985, 107 (26), 8054-8059.

35. Henderson M. A., Epling W. S., Perkins C. L., Peden C. H., Diebold U., "Interaction of molecular oxygen with the vacuum-annealed TiO₂ (110) surface : molecular and dissociative channels" ,Journal of Physical Chemistry, (1999), 103, 5328-5337
36. Konovalova T., Kispert L., Konovalov V., "Surface modification of TiO₂ nanoparticles with carotenoids. EPR study", Journal of Physical Chemistry, (1999), 103, 4672-4677.
37. Malato S. Solar detoxification, chapitre 4, Edition de l'UNESCO, (2002).
38. Fernandez-Ibanez P., Nieves F.J. de las, Malato S., "Titanium Dioxide/Electrolyte Solution Interface: Electron Transfer Phenomena ". Journal of Colloid and Interface Science, (2000), 227(2), 510-516.
39. Augugliaro V., Palmisano L., Schiavello M., Sclafani A., Marchese L., Martra G. and Miano F. "Photocatalytic degradation of nitrophenols in aqueous titanium dioxide dispersion". Appl. Cata I(1991),69, 323-340.
40. Chu W. et Wong C.C. "The photocatalytic degradation of dicamba in TiO₂ suspensions with the help of hydrogen peroxide by different near UV irradiations". Water research, (2004). 38, 1037-1043.
41. Haque M. M and Muneer M. "Heterogeneous photocatalysed degradation of a herbicide derivative, isoproturon in aqueous suspension of titanium dioxide". J. Environ. Management, (2003), 69, 169-176.
42. Wong C.C. et Chu W.. "The direct photolysis and photocatalytic degradation of alachlor at different TiO₂ and UV sources". Chemosphere (2003) 50 (7), 981-987.

43. Florence, B. "Synthèse et caractérisation couches minces et membranes photocatalytiques et food, drug, and cosmetic colour and other azo, triphenylmethane and xanthene dyes". *Mutation Research/Reviews in genetic toxicology*, 198, 98, 2, 101-243.
44. Dionysiou D., Suidan M. T., Bekou E., Baudin I., Laine J.-M." Effect of ionic strength and hydrogen peroxide on the photocatalytic degradation of 4-chlorobenzoic acid in water". *Applied Catalysis B: Environ.* (2000), 26, 153-171.
45. Herrmann J.-M. "Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants". *Catalysis Today*, (1999). 53 (1), 115-129.
46. Parra S., Olivero J., Pulgarin C.." Relationships between physicochemical properties and photoreactivity of four biorecalcitrant phenylurea herbicides in aqueous TiO₂ suspension". *Appl. Catal. B: Environ* (2002). 36, 75-85.
47. Mills A., Bavies R. H., Worsley D.. "Water purification by semiconductor photocatalysis". *Chem. Soc.Rev.* (1993), 22, 417-425.
48. Pareek, V. K., Adesina. A. A. (2004). "Light Intensity Distribution in a Photocatalytic Reactor using Finite Volume". *AIChE J.*, 50, 1273-1288.
49. Kaneko, M.; Okura, I." *Photocatalysis – Science and Technology*", Springer Berlin Heidelberg, (2002).
50. Gao L., Zhang, Q. *Scripta Mater*, (2001), 44, 1195.
51. Schindler K. M., Kunst M. "Charge-carrier dynamics in titania powders", *Journal of Physical Chemistry*, (1990), 94(21), 8222-8226.

52. Znaidi L., Seraphimova R., Bocquet J., Justin C., Pommier C., "A semi-continuous process for the synthesis of nanosize TiO₂ powders and their use as photocatalysts", *Materials Research Bulletin*, (2001), 36, 811-825.
53. Tamura H., Katayama N., Furuichi R., "Modeling of ion-exchange reactions on metals oxides with the Frumkin isotherm", *Environmental Science and Technology*, (1996), 30 (4), 1198-1204.
54. Labib,I, "Etude de la cinétique de dégradation photocatalytique de quelques colorants synthétiques", *Memoire de Magister*, Université Saad Dahlab, Blida, (juin 2006)
55. Tanaka K., Capule M. F. V., Hisanaga T." Effect of Crystallinity of TiO₂ on its photocatalytic action". *Chem. Phys. Letters*, (1991). 187 (1-2), 73-76.
56. Sclafani A., Palmisano L., Schiavello M. "Influence of the Preparation Methods of TiO₂, on the Photocatalytic Degradation of Phenol in Aqueous Dispersion". *J. Phys. Chem* (1990), 94, 829-832.
57. Rajeshwar K. "Photoelectrochemistry and the environment". *Journal of Applied Electrochemistry*, (1995). 25 (12), 1067-1082.
58. Stefchev P., Blaskov V., Machova M., Vitanov P., Kozhukharov V. "Synthesis and characterization of high dispersed TiO₂", *International Journal of Inorganic Materials*, (2001). 3, 531-536.
59. Kang M., Lee S.Y., Chung C.H., Cho S.M., Hang G.Y., Kim B.W., Yoon K.J. "Characterization of a TiO₂ photocatalyst synthesized by the solvothermal method and its catalytic performance for CHCl₃ decomposition". *Photochem. Photobiol., A : Chemistry*, (2001). 144, 185-191.

60. Baolong Z., Baishun C., Keyu S., Shangjin H., Xiaodong L., Zongjie D., Kelian Y. "Preparation and characterization of nanocrystal grain TiO₂ porous microspheres". *Applied Catalysis B: Environmental*, (2003). 40, 253-258.
61. Racault C., Langlais F., Naslain R. "Solid-state synthesis and characterization of the ternary phase Ti₃SiC₂". *Journal of materials Science* (1994). 29, 3384-3392.
62. Kominami H., Kumato H., Kera Y., Ohtani B. "Immobilization of highly active titanium (IV) oxide particles: A novel strategy of preparation of transparent photocatalytic coatings". *Applied Catalysis B: Environ.* (2001). 30, 329-335.
63. Sivakumar S., Krishna Pillay P., Mukundan P., Warriar K.G.K. "Sol-gel synthesis of nanosized anatase from titanyl sulfate", *Materials letters* (2002). 57 (2), 330-335.
64. Raghavacharya C., "Colour removal from industrial effluents-a comparative review of available technologies", *Chemical Engineering World* 32 (1997) 53-54.
65. Mason T.J., Lorimer J.P, "Applied sonochemistry: use of power ultrasound in chemistry and Processing", Wiley VCH Verlag GmbH Weinheim, (2002).
66. Suslick K.S., Fang M., Hyeon T., "Sonochemical synthesis of iron colloids", *Journal of the American Chemical Society* 118 (1996) 11960-11961.
67. Mark G., Schuchmann H.P., Von Sonntag C., "Formation of peroxyxynitrite by sonication of aerated water", *Journal of the American Chemical Society* 122 (2000) 3781-3782.

68. Goela M., Hongqianga H., Mujumdarb A.S., Ray M.B., "Sonochemical decomposition of volatile and non-volatile organic compounds - a comparative study", *Water Research* 38 (2004) 4247-4261.
69. Pétrier C., Lamy M.F., Francony A., Benahcene A., David B., "Sonochemical degradation of phenol in dilute aqueous solutions: comparison of the reaction rates at 20 and 487 kHz", *Journal of Physical Chemistry* 98 (1994) 10514-10520.
70. Liang J., Komarov S., Hayashi N., Kasai E., "Recent trends in the decomposition of chlorinated aromatic hydrocarbons by ultrasound irradiation and Fenton's reagent", *Journal of Material Cycles and Waste Management* 9 (2007) 47-55.
71. Hua I., Hoffmann M., "Kinetics and mechanism of the sonolytic degradation of CCl₄: intermediates and byproducts", *Environmental Science and Technology* 30 (1996) 864-871.
72. Nagata Y., Nakagawa M., Okuno H., Mizukoshi Y., Yim B., Maeda Y., "Sonochemical degradation of chlorophenols in water", *Ultrasonics Sonochemistry* 7 (2000) 115-120.
73. Jiang Y., Pétrier C., Waite T.D., "Kinetics and mechanisms of ultrasonic degradation of volatile chlorinated aromatics in aqueous solutions", *Ultrasonics Sonochemistry* 9 (2002) 317-323.
74. Tang W. Z., "Physicochemical treatment of hazardous wastes", CRC Press, New York, 2005.
75. Jiang Y., Pétrier C., Waite T.D., "Effect of pH on the ultrasonic degradation of ionic aromatic compounds in aqueous solution", *Ultrasonics Sonochemistry* 9 (2002) 163-168.

76. Guoa Z., Feng R., Li J, Zheng Z., "Degradation of 2,4-dinitrophenol by combining sonolysis and different additives", *Journal of Hazardous Materials* 158 (2008) 164-169.
77. Moumeni, O., "Traitement sonochimique des eaux contaminées par le vert de malachite", thèse de doctorat, Université Badji Mokhtar, Annaba, (2013)
78. Draye M., Estager J., Malacria M., Goddard J., Ollivier C., "Sonochimie organique", *Techniques de l'ingénieur*, K 1 233–12.
79. Hamdaoui O., " Contribution à l'étude et la modélisation des phénomènes d'adsorption-désorption de composés organiques sur charbon actif en grain en l'absence et en présence d'ultrasons ", Thèse de doctorat de l'Université Badji Mokhtar-Annaba et de l'Université de Savoie.
80. Fröbe Z., Fingler S., Drevenkar V., Juracic M.. "Sorption behaviour of some chlorophenols in natural sorbents. 1. Validity of the partition model for sorption of phenolates". *The Science of the Total Environment* 155 (1994) 199-213.
81. Wild S.R., Harrard S.J., Jones K.C.. "Chlorophenols in digested U. K. sewage sludges". *Water Research* 27 (1993) 1527-1534.
82. Chang B.V., Chen K.S., Yuan S.Y.. "Dechlorination of the 2,4,6-trichlorophenol by an anaerobic mixed culture". *Chemosphere* 31 (1995) 3803-3811.
83. Kjeldsen P., Kjolholt J., Schultz B., Christensen T.H., Tjell J.C.. "Sorption and degradation of chlorophenols, nitrophenols and organophosphorus pesticides in subsoil under landfills". *Journal of Contaminant Hydrology* 6 (1990) 165-184.
84. Plévert L. (1997). *Sciences et avenir*, fev., 50.

85. Suslik K. S. "The Chemical Effect of Ultrasound". *Science American*, (1989). 80-83.
86. Lorimer J. P., Maçon T. J., "Sonochemistry, part 1: the physical aspects". *Chem. Soc.Rev*(1987., 16, 239-274.
87. Ince N.H, Tezcanli G, Belen R.K., Apikyan I.G." Ultrasound as a catalyzer of aqueous reaction systems: the state of the art and environmental applications". *Applied catalysis B: environ.* (2001). 29, 167-176.
88. Makino K., Mossoba M., Riesz P., Chemical effects of ultrasound on aqueous solutions. Evidence for hydroxyl and hydrogen free radicals by spin trapping". *J. Am. Chem. Soc* (1982).. 104, 12, 3537-3539.
89. Riesz P., Kondo T. "Free radical formation induced by ultrasound and its biological implications". *Free Radical Biology & Medicine*, (1992). 13, 247-270.
90. Henglein A. "Sonochemistry: Historical developments and modern aspects". *Ultrasonics*, (1987), 25, 6-16.
91. Hart E. J., Henglein A., "Sonochemistry of aqueous solutions: hydrogen-oxygen combustion in cavitation bubbles". *J. Phys.Chem*(1987)., 91, 3654-3656.
92. Serpone N., Terzian R., Hidaka H., Pelizzetti E., "Ultrasonic induced dehalogenation and oxidation of 2-,3- and 4-chlorophenol in air-equilibrated aqueous media. Similarities with irradiated semiconductor particulates". *J. Phys. Chem.* (1994), 98, 2634-2640.
93. Mason T. J.. *Sonochemistry*, New York : Oxford Science Publications,, (1999)ISBN: 0 19 850371 7.

94. Damardji, B., " Mise en oeuvre de procédé de dégradation photocatalytique en phase hétérogène dans l'élimination de colorants organique" Thèse de doctorat de l'Université de Blida1 (2011).
95. Ma, W. Lu. Z., Zhang. M., "Investigation of structural transformations in nanophase titanium dioxide by Raman spectroscopy," *Applied Physics A : Materials Science and Processing* 66, 621 (1998).
96. Catherine P. " Synthèses de nanocristaux de TiO₂ anatase à distribution de taille contrôlée. Influence de la taille des cristallites sur le spectre Raman et étude des propriétés de surface", *Material chemistry, Université de Bourgogne*, 2006.
97. Dai S., Song W., Zhuang Y. and Yan H., "Biotechnical treatment of wastewater containing azo dyes". In: *Proceedings of the 4th Mainland-Taiwan Environmental Technology Seminar, Vol. 1*(1996) pp. 407-411.
98. Neppolian B., Sakthivel S., Arabindoo B., Palanichamy M. and Murugesan V., "Photocatalytic degradation of textile dye commonly used in cotton fabrics". *Stud. Surf. Sci. Catal*, 113 (1998) 329-335.
99. Arslan I. and Akmeahmet Balcioglu I., "Degradation of commercial reactive dyestuffs by heterogenous and homogenous advanced oxidation processes: a comparative study". *Dyes and Pigments*, 43 (1999) 95-108.
100. Vautier M., Guillard C. and Hermann J.M., "Photocatalytic degradation of dyes in water: case study of Indigo and Indigo Carmine", *J. of catalysis* 201 (2001) 46-59.
101. Habibi M., Talebian H, Jong-Ha N, Choi, "The effect of annealing on photocatalytic properties of nanostructured titanium dioxide thin films", *J. Dyes and Pigments* 73, 103-110, (2007).

102. Konstantinou I.K, Albanis T.A., "TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations A review ", Applied Catalysis B: Environmenta (2004).I 49,1–14.
103. Gogate P.R., Pandit A.B., "A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions". Adv. Environ. Res. (2004), 8,501-551.