

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITÉ de BLIDA 1

Faculté de Technologie

Département de Génie des Procédés



Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de

MASTER EN GENIE CHIMIQUE

Option : Génie catalytique.

Présenté par :

Melle Meriem GHENNA et M. Anes ABDESSEMED

**Etude de l'oxydation photo catalytique de composés
émergents dans l'eau :**

**Utilisation d'un système hybride constitué de deux
réacteurs utilisant deux sources de radiations
différentes (solaire et artificielle)**

Proposé par :

Dr Nadia CHEKIR, UDES/CDER

Encadré par:

Dr Nadia CHEKIR, UDES/CDER

Pr. Rachid ISSAADI, Université de Blida 1

Juin 2015

Dédicace

A MES TRÈS CHÈRES PARENT SAMMY ET NORA ABDESSEMED

Aucune dédicace ne saurait exprimer l'amour, l'estime, le dévouement et le respect que j'ai toujours eu pour vous.

Rien au monde ne vaut les efforts fournis jour et nuit pour mon éducation et mon bien être.

Ce travail est le fruit de vos sacrifices que vous avez consentis pour mon éducation et ma formation

A MES CHÈRES AMI (E)S

Qui m'ont toujours encouragé et soutenu avec leur mots et leurs actes veuillez trouver dans ce modeste travail l'expression de mon affection

Anes

Dédicace

Au Nom de Dieu Clément est Miséricordieux

A ma mère

*Autant de phrases aussi expressives soient-elles ne sauraient montrer le degré d'amour et d'affection que j'éprouve pour toi.
Tu n'as cessé de me soutenir et de m'encourager durant toutes les années de mes études, tu as toujours été présente à mes côtés pour me consoler quand il fallait.
En ce jour mémorable, pour moi ainsi que pour toi, reçoit ce travail en signe de ma vive reconnaissance et ma profonde estime.*

A mon père

*Tu as su te montrer patient, compréhensif et encourageant.
Ta chaleur paternelle a été et sera toujours pour moi d'un grand réconfort.
Alors pour moi ainsi que pour toi, accepte ce modeste travail en signe de reconnaissance en verre toi.*

Ma sœur Iméne et mon frère Mohamed Lamine

Vous m'avait encouragé et soutenu dans mes moments les plus difficiles. Que l'excellence recherchée dans ce travail symbolise la perfection d'un amour, d'une attention, d'un soutien que vous n'avait cessés de me donner aux cours des années passées.

A mon oncle Omar et ma tante Hamida

Vous avez toujours été présents pour les bons conseils. Votre affection et votre soutien m'ont été d'un grand secours au long de ma vie professionnelle et personnelle. Veuillez trouver dans ce modeste travail ma reconnaissance pour tous vos efforts.

A mon fiancé Hilel

*Tu as su toujours me remonter le moral pendant les moments difficiles.
Je t'offre en guise de reconnaissance, ce travail qui, sans ton aide, ta générosité infinie, tes encouragements n'aurait vu le jour.*

Nulla dédicace ne pourrait exprimer mes sentiments et mon profond attachement.

A tout membre de ma famille

Veuillez trouver dans ce modeste travail l'expression de mon affection

A mes chères amies

Soumia DJILANI, Iméne BESSAFA, Zahra MAHBOUBE, Khalida RAFAA, KEDJOUR Asma, Ahlem DJILALI

A tous ceux qui ont cru en ce projet et m'ont encouragé tout au long de cette démarche.

A Mohamed Wassim

Je t'aime mon petit neveu

Meriem

Remerciements

Nous remercions tout d'abord ALLAH le tout puissant de nous avoir donné le courage, la volonté, la santé et la patience de mener à terme ce présent travail.

Le travail de recherche qui a fait l'objet de ce mémoire a été effectué dans le laboratoire «Epuración et Valorisation des Eaux de Rejet EVER» de l'Unité de Développement des Equipements Solaires (UDES/CDER).

Nous exprimons toute notre profonde gratitude, notre profonde reconnaissance et nos sincères remerciements à Dr Nadia CHIKIR, Maître de recherche à l'UDES, pour nous avoir encadré tout le long de notre travail, qui par ses enseignements et ses conseils a été un guide précieux dans l'élaboration de ce mémoire.

Nos remerciements vont également à Dr Djilali TASSALIT, Maître de recherche à l'UDES, qui a suivi nos travaux et nous a fait confiance et nous a apporté l'aide nécessaire, tant sur le plan scientifique que moral.

Il nous est particulièrement agréable d'exprimer notre gratitude et notre reconnaissance au Pr Rachid ISSAADI, Professeur à l'Université de BLIDA d'avoir assuré la codirection de ce travail et de nous avoir accompagné dans nos débuts de recherche. Nous le remercions également pour ses conseils qui nous ont été d'un grand soutien pour mener à bien ce travail.

Nos remerciements vont également au Professeur H.KHALAF et au docteur B. DAMERDJI de l'université de Blida 1 ainsi qu'au Dr D. TASSALIT de l'UDES pour avoir accepté d'examiner ce mémoire et faire partie du jury de soutenance.

Enfin, Nous adressons nos remerciements, à toutes les personnes qui nous ont encouragé et soutenu de près ou de loin durant la réalisation de ce travail. Nous pensons aux membres de l'équipe de laboratoire EVER en particulier Farid, Belkacem, Sarah, Wassila, Sylia, Iyllia, Natasha et Isslem avec qui nous avons passé des moments agréables et surtout pour leurs attitudes personnelles ouvertes, amabilités et amitiés.

Résumé

L'objectif de cette étude est d'appliquer un processus d'oxydation avancée, à savoir, la photo catalyse hétérogène, pour le traitement des eaux contenant des polluants émergents telle que la Tartrazine et le Linuron en utilisant deux semi-conducteurs comme catalyseur à savoir le dioxyde de titane TiO_2 et l'oxyde de zinc ZnO , et de deux sources de lumière: une lampe UV comme rayonnement artificiel et le soleil comme rayonnement naturel. L'influence de plusieurs paramètres a été étudiée afin d'évaluer la performance d'un système hybride combinant les deux sources lumineuses (solaire et artificiel), tel que le pH de la solution, la concentration initiale en polluants, l'intensité et le type de flux lumineux. Pour se rapprocher de la réalité une étude d'un mélange (tartrazine- linuron) avec différents rapports massique a été effectuée. Cette étude a montré que la photo catalyse ($ZnO/UV_{solaire}$) est nettement plus efficace pour la dégradation des polluants organiques étudiés.

Mots clés : techniques d'oxydation avancées, photo catalyse hétérogène, TiO_2 , ZnO , polluants émergents, Linuron, Tartrazine, système hybride.

Abstract

The aim of this study is the application of the Advanced Oxidation Process, namely heterogeneous Photocatalysis, for the treatment of polluted water containing emergent pollutants such as Tartrazine and Linuron using two semi-conductors as catalysts that is Titanium dioxide TiO_2 and Zinc oxide ZnO , and two different kinds of light sources: U.V lamp as an artificial radiance and sun as a natural radiance. The influence of multiple parameters was studied in order to evaluate the Hybrid system performance combining the two light sources (solar and artificial) at the same time, such as pH of the solution, the initial pollutants concentration, the intensity and the luminous flux. To approach reality a study of a mixture between Tartrazine and Linuron with different mass ratios was performed. This study has shown that Photocatalysis using (ZnO/UV_{Solar}) is clearly more efficient for the degradation of these studied organic pollutants.

Key words: advanced oxidation techniques, heterogeneous photocatalysis, TiO_2 , ZnO , emerging pollutants, Linuron, Tartrazine, hybrid system.

ملخص

الهدف من هذه الدراسة هو تطبيق أحد طرق الأكسدة المتقدمة، والمتمثلة في التحفيز الضوئي غير المتجانس، في علاج المياه الملوثة التي تحتوي على ملوثات الناشئة مثل التارتازين واللينورون باستخدام اثنين من أشباه الموصلات كحافز على شكل سرير ثابت والمتمثلين في ثاني أكسيد التيتانيوم وأكسيد الزنك، وذلك باستخدام مصدرين مختلفين من مصادر الضوء، الأول هو مصباح الأشعة فوق البنفسجية بمثابة إشعاع الاصطناعي، والثاني متمثل في أشعة الشمس كمصدر طبيعي. تمت دراسة تأثير عدة عوامل من أجل تقييم أداء النظام الهجين الجامع بين اثنين من مصادر الضوء (الطاقة الشمسية والاصطناعية) في نفس الوقت، وذلك بدراسة درجة الحموضة التركيز الأولي للملوثات، وشدة وتدفق الضوء. لمقاربة الواقع تم إجراء دراسة من خليط بين التارتازين واللينورون مع نسب مختلفة. وقد أظهرت هذه الدراسة أن استخدام (أكسيد الزنك / ف.ب.شمس) أثناء دراسة الملوثات ان هذا النظام هو الأكثر كفاءة لتحلل هذه الملوثات العضوية.

الكلمات الرئيسية: تقنيات الأكسدة المتقدمة، تحفيز ضوئي غير متجانسة، ZnO ، TiO_2 ، والملوثات الناشئة، لينورون، التارتازين، النظام الهجين.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	01
CHAPITRE I : REVUE BIBLIOGRAPHIQUE	
I.1. Pollution de l'eau	03
I.2. Polluants émergents	03
I.3. Pollution des eaux par les pesticides et les colorants	03
I.3.1. Pollution par les pesticides	04
I.3.1.1. Définition des pesticides	04
I.3.1.2. Classification des pesticides	04
I.3.1.3. Toxicité des pesticides	04
I.3.2. Pollution par les colorants	05
I.3.2.1. Définition des colorants	05
I.3.2.2. Classification des colorants	05
I.3.2.3. Toxicité des colorants	06
I.4. Procédés de traitement de la pollution organique	06
I.5. Procédés d'oxydation avancés (POAs)	06
I.6. Photocatalyse hétérogène	08
I.6.1. Principe de la photocatalyse	08
I.6.2. Production des radicaux	09
I.6.3. Facteurs influençant la photocatalyse	09
I.6.3.1. Influence de la concentration du polluant	09
I.6.3.2. Influence de la concentration en catalyseur	10
I.6.3.4. Influence de la structure cristalline du catalyseur	10
I.6.3.5. Influence de la surface spécifique et de la taille des particules	10
I.6.3.6. Influence du flux lumineux	10
I.6.3.7. Influence du pH de la solution	10
I.6.4. Choix du Semi-conducteur	10
I.6.5. Méthodes de Fixation des catalyseurs et le choix du support	11
I.6.5.1. Méthodes de Fixation des catalyseurs	11
I.6.5.2. Choix du support	12
I.7. Réacteurs Chimiques	13
I.7.1. Réacteurs photochimiques conventionnels de laboratoire et industriels	13
I.7.1.1. Réacteurs de laboratoire	13
I.7.1.2. Réacteurs semi-industriels	17
I.8. Sources lumineuses	20
I.8.1. Irradiation solaire	20
I.8.2. Irradiation artificielle	21
I.9. Etats de l'art des travaux antérieurs	22

CHAPITRE II : INSTALLATION EXPERIMENTALE ET METHODES DE MESURE

II.1. Installation expérimentale	27
II.2. Photocatalyseurs	29
II.3. Source d'irradiation	29
II.4. Réactifs chimiques	30
II.5. Méthodes de mesure et d'analyse	30
II.5.1. Concentration de polluants	31
II.5.2. Mesure du pH	

CHAPITRE III : RESULTATS EXPERIMENTAUX ET DISCUSSION

III.A. Réacteur à lit fixe solaire	32
III.A.1. Photodégradation de la tartrazine	32
III.A.1.1. Comparaison entre les différents procédés de dégradation de la tartrazine	32
III.A.1.2. Effet de l'intensité du flux lumineux solaire	33
III.A.1.3. Effet de la concentration initiale en tartrazine	35
III.A.1.4. Effet du pH de la solution	39
III.A.2. Photodégradation du linuron	43
III.A.2.1. Effet de la concentration initiale en linuron	43
III.A.2.2. Effet du pH de la solution	46
III.A.3. Etude de la codégradation des polluants	48
III.B. Réacteur hexagonal U.V.	53
III.B.1. Dégradation de la tartrazine	53
III.B.1.1. Effet du flux lumineux	53
III.B.1.2. Effet de la concentration initiale en polluant	54
III.B.2. Dégradation du linuron	57
III.B.2.1. Comparaison entre les différents procédés de dégradation du linuron	57
III.B.2.2. Effet de la concentration initiale en linuron	58
III.B.3. Etude de la codégradation des polluants	60
III.C. Système hybride	64
III.D. Vérification du modèle de Langmuir–Hinshelwood (L-H)	66
CONCLUSION GENERALE	69
Références Bibliographiques	
Annexes	

LISTE DES SYMBOLE ET DES ABREVIATIONS

Lettres latines

A	Surface irradiée	m ²
C	Concentration	mg/L
C ₀	Concentration initiale	mg/L
C _{CAT}	Concentration en catalyseur	mg/L
C _{TAR}	Concentration en Tartrazine	mg/L
C _{LIN}	Concentration en Linuron	mg/L
k	Constante de vitesse	mg/L.min
K _r	Constante de vitesse réelle de dégradation	mg.L ⁻¹ .min
K	Constante d'équilibre d'adsorption	L/mg
k _{app}	Constante apparente de vitesse	min ⁻¹
r	Vitesse de dégradation	mg/L.mn
R ²	Coefficient de régression linéaire	--
R	Rapport massique	--
t	Temps	Min
t _{1/2}	Temps de demi-réaction	Min
V	Volume du réacteur	mL
X	Taux de dégradation	%

Lettres grecques

λ	Longueur d'onde	Nm
---	-----------------	----

Abréviations

Bc	Bande de conduction
Bv	Bande de valence
CAT	Catalyseur
POA	Procédés d'Oxydation Avancés
Sc	Semi-conducteur
TAR	Tartrazine
LIN	Linuron
UV	Ultra-Violets
UDES	Unité de Développement d'Equipements Solaire

LISTE DES FIGURES

CHAPITRE I : REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

Figure I.1: Application des techniques de traitement des eaux usées selon leurs teneurs en DCO.	07
Figure I.2: Principe de la photocatalyse.	08
Figure I.3: Position des bandes de différents SC utilisés pour la photocatalyse et les potentiels de réduction des couples.	11
Figure I.4: Réacteur annulaire.	14
Figure I.5: Réacteur à multi- lampes.	14
Figure I.6: Réacteur annulaire avec garnissage de fibres de verre.	15
Figure I.7: Réacteur annulaire garni d'un lit de billes de verre.	16
Figure I.8: Réacteur spirale.	16
Figure I.9: Réacteur à fibres optiques.	17
Figure I.10: Collecteur à forte concentration photonique.	18
Figure I.11: Schéma d'un collecteur solaire parabolique.	18
Figure I.12 : Photo réacteur à lit fixe.	19
Figure I.13 : Photo réacteur à lit fixe -type cascade.	19
Figure I.14: Photo réacteur à faible concentration photonique.	20
Figure I.15: Spectre solaire.	21

CHAPITRE II : INSTALLATION EXPERIMENTALE ET METHODES DE MESURE

Figure II.1 : Schéma du photo réacteur hexagonal.	27
Figure II.2: Schéma de l'installation expérimentale.	28
Figure II.3: Evolution temporelle du flux lumineux durant une journée ensoleillée typique à l'UDES.	29
Figure II.4 : Distribution spectrale de la lampe Philips PL-L 24W/10/4P.	30
Figure II.5: Spectre UV de la tartrazine et du linuron.	31

CHAPITRE III : RESULTATS EXPERIMENTAUX ET DISCUSSION

Figure III.1: Evolution temporelle de la concentration réduite de la tartrazine pour différents procédés (TiO ₂ /UV Solaire). C _{TAR} =10 mg.L ⁻¹ , C _{TiO2} = 0,3mg/cm ² ; pH libre.	33
Figure III.2: Evolution temporelle de la concentration réduite de la tartrazine pour différents flux solaire (TiO ₂ /UV Solaire). C _{TAR} =10 mg.L ⁻¹ ; C _{TiO2} = 0,3 mg/cm ² .	34
Figure III.3: Evolution temporelle du flux solaire.	35
Figure III.4: Evolution temporelle de la concentration réduite pour différentes concentrations initiales en tartrazine (TiO ₂ /UV Solaire). C _{TiO2} =0 ,3 mg/cm ² ; Q =60 mL/s ; pH libre.	36

Figure III.5: Evolution temporelle de la concentration réduite pour différentes concentrations initiales en tartrazine (ZnO /UV Solaire), $C_{ZnO}=0,3 \text{ mg/cm}^2$; $Q=60 \text{ mL/s}$;pH libre.	36
Figure III.6: Evolution temporelle de $-\ln(C/C_0)$ pour différentes concentrations en tartrazine (TiO ₂ /UV Solaire). $C_{TiO_2}= 0.3\text{mg /cm}^2$, $Q=60\text{mL/s}$, $Q= 8L$, pH libre.	38
Figure III.7: Evolution temporelle de $-\ln(C/C_0)$ pour différentes concentrations en Tartrazine (TiO ₂ /UV Solaire). $C_{ZnO}= 0.3\text{mg /cm}^2$, $Q= 60 \text{ mL/s}$, $Q= 8L$, pH libre.	38
Figure III.8 : Evolution de la constante apparente de vitesse en fonction de la concentration en tartrazine. $C_{CAT}= 0,3 \text{ mg/cm}^2$; $Q=60 \text{ mL/s}$; pH libre.	39
Figure III.9: Evolution du pH d'une solution de tartrazine en fonction du temps. $C_{TAR}=10 \text{ mg/L}$; $C_{TiO_2}=0,3 \text{ mg/cm}^2$; $Q=60 \text{ mL/s}$.	40
Figure III.10: Evolution temporelle de la concentration réduite de la tartrazine pour différents pH. (TiO ₂ /UV solaire). $C_{TAR}=10 \text{ mg/L}$; $C_{TiO_2}=0,3 \text{ mg/cm}^2$; $Q=60 \text{ mL/s}$.	41
Figure III.11: Evolution temporelle de la concentration réduite de la tartrazine pour différents pH. (ZnO/UV solaire). $C_{TAR}=10 \text{ mg/L}$; $C_{ZnO}=0,3 \text{ mg/cm}^2$; $Q=60 \text{ mL/s}$	41
Figure III.12: Évaluation de la constante apparente de vitesse pour différents pH en présence des deux types de catalyseurs (TiO ₂ et ZnO). $C_{TAR}=10 \text{ mg/L}$; $C_{CAT}= 0,3\text{mg/cm}^2$.	42
Figure III.13: Evolution temporelle de la concentration réduite de linuron pour différents concentrations initiales en polluant (TiO ₂ /UV Solaire). $C_{TiO_2}=0,3 \text{ mg/cm}^2$; $Q=60 \text{ mL/s}$; pH libre.	44
Figure III.14: Evolution temporelle de la concentration réduite de linuron pour différents concentrations initiales en polluant (ZnO /UV Solaire). $C_{ZnO}= 0,3 \text{ mg/cm}^2$; $Q=60 \text{ mL/s}$; pH libre.	44
Figure III.15: Evolution de la constante apparente de vitesse en fonction de la concentration initiale en linuron (TiO ₂ , ZnO /UV Solaire). $C_{CAT}= 0,3 \text{ mg/cm}^2$; $Q=60 \text{ mL/s}$; pH libre.	45
Figure III.16: Evolution du pH d'une solution de linuron en fonction du temps. $C_{LIN}=10 \text{ mg/L}$; $C_{ZnO}=0,3 \text{ mg/cm}^2$; $Q=60 \text{ mL/s}$.	46
Figure III.17: Evolution temporelle de la concentration réduite de linuron pour différents pH. (TiO ₂ /UV Solaire). $C_{LIN}=10 \text{ mg/L}$; $C_{TiO_2}= 0,3 \text{ mg/cm}^2$; $Q=60 \text{ mL/s}$.	47
Figure III.18: Evolution temporelle de la concentration réduite de linuron pour différents pH. (ZnO/UV Solaire). $C_{LIN}=10 \text{ mg/L}$; $C_{ZnO}= 0,3 \text{ mg/cm}^2$; $Q=60 \text{ mL/s}$.	47
Figure III.19: Évaluation de la constante apparente de vitesse pour différents pH pour les deux types de catalyseurs (TiO ₂ et ZnO). $C_{LIN}=10 \text{ mg/L}$; $C_{CAT}= 0,3 \text{ mg/m}^2$; $Q=60 \text{ mL/s}$.	48

Figure.III.20 : Evolution temporelle de la concentration réduite de la tartrazine et du linuron pour différents rapports massiques pour les deux types de catalyseurs (TiO ₂ et ZnO) sous une irradiation solaire.	51
Figure .III.21: Evolution temporelle de la concentration réduite en tartrazine pour les différents types d'irradiation utilisés. C _{TAR} =10 mg/L ; C _{TiO2} =0.55mg/cm ² ;Q= 60ml/s; pH libre.	53
Figure.III.22: Evolution temporelle de la concentration réduite de la tartrazine pour 1 et 3 lampes U.V. (TiO ₂ /UV lampe). C _{TAR} =10 mg/L ; C _{TiO2} =0.55mg/cm ² ;Q= 60ml/s; pH libre.	54
Figure III.23 : Evolution temporelle de la concentration réduite de la tartrazine pour différentes concentrations initiales en polluant (TiO ₂ /UV lampe). C _{TiO2} = 0,55 mg/cm ² ;Q =60 mL/s; pH libre.	55
Figure III.24 : Evolution temporelle de la concentration réduite de la tartrazine pour différentes concentrations initiales en polluant (ZnO /UV lampe). C _{ZnO} =0,55 mg/cm ² ; Q =60 mL/s; pH libre.	55
Figure III.25 : Evolution de la constante apparente de vitesse en fonction de la concentration initiale en tartrazine (TiO ₂ , ZnO /UV lampe). C _{CAT} =0,55 mg/cm ² ; Q =60 mL/s; pH libre.	56
Figure III.26 : Evolution temporelle de la concentration réduite du linuron pour différents procédés (ZnO /UV lampe).C _{TAR} =10 mg/L, C _{ZnO} = 0,3 mg/m ² ; pH libre.	57
Figure III.27: Evolution temporelle de la concentration réduite du linuron pour différentes concentrations initiales en polluant (TiO ₂ /UV lampe). C _{TiO2} =0,55 mg/cm ² ;Q =60 mL/s; pH libre.	58
Figure III.28: Evolution temporelle de la concentration réduite du linuron pour différentes concentrations initiales en polluant (ZnO /UV lampe). C _{ZnO} = 0,55mg/cm ² ; Q =60 mL/s; pH libre.	59
Figure III.29: Evolution de la constante apparente de vitesse en fonction de la concentration initiale en linuron (TiO ₂ et ZnO /UV lampe). C _{CAT} = 0,55 mg/cm ² ; Q =60 mL/s ; pH libre.	60
Figure.III.30: Evolution temporelle de la concentration réduite de la tartrazine et du linuron pour différents rapports massiques pour les deux catalyseurs (TiO ₂ et ZnO) sous une irradiation UV artificiel.	62
Figure III.31 : Evolution temporelle de la concentration réduite de la tartrazine et du linuron pour le système hybride en présence du TiO ₂ comme catalyseur.	64
Figure III.32: Evolution temporelle de la concentration réduite de la tartrazine et du linuron pour le système hybride en présence du ZnO comme catalyseur.	65
figure III.33 : Application du modèle de Langmuir-Hinshelwood pour la tartrazine	67
figure III.34 : Application du modèle de Langmuir-Hinshelwood pour le linuron.	67

LISTE DES TABLEAUX

CHAPITRE I : REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

Tableau I.1: Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante. 05

Tableau I.2: Classification des procédés d'oxydation avancés. 07

CHAPITRE III : RESULTATS EXPERIMENTAUX ET DISCUSSION

Tableau III.1: Valeurs des constantes de vitesse, vitesse initiale et temps de demi-réactions pour différents flux solaires (TiO₂/UV Solaire). 35

Tableau III.2: Valeurs des constantes cinétiques, vitesses initiales et les temps de demi-réaction pour différentes concentrations en tartrazine 39

Tableau III.3 : Valeurs des constantes cinétiques, vitesses initiales et les temps de demi-réaction pour différents pH. 42

Tableau III.4: Valeurs des constantes cinétiques, vitesses initiales et les temps de demi-réaction pour différentes concentrations en linuron. 45

Tableau III.5: Valeurs des constantes cinétiques, vitesses initiales et les temps de demi-réaction pour différents pH. 48

Tableau III.6: Différentes solutions étudiées au cours de la codégradation. 49

Tableau.III.7: Valeurs des constantes cinétiques, temps de demi-réaction et vitesses initiales de la tartrazine et du linuron pour les différents rapports massiques étudiés. 52

Tableau III.8 : Valeurs des constantes cinétiques, vitesses initiales et les temps de demi-réaction pour différentes concentrations en tartrazine. 56

Tableau III.9: Valeurs des constantes cinétiques, vitesses initiales et les temps de demi-réaction pour différentes concentrations en linuron. 59

Tableau.III.10 :Valeurs des constantes cinétiques, temps de demi-réaction et vitesses initiales de la tartrazine et du linuron pour les différents rapports massiques. 63

Tableau III.11 :Valeurs des constantes cinétiques, temps de demi-réaction et vitesses initiales de la tartrazine et du linuron dans un système hybride pour un rapport R= 1. 65

Tableau III.12 : Constantes cinétiques de réaction et d'adsorption de la tartrazine et du linuron à partir du modèle de Langmuir-Hinshelwood. 67

Introduction générale

INTRODUCTION GENERALE

Avec l'industrialisation du monde moderne, la fragilité de l'environnement est devenue un constat mondial matérialisée par le réchauffement climatique et la raréfaction des ressources naturelles dont l'eau et l'énergie. L'Algérie étant un pays semi-aride, enregistrera un déficit en eau d'1 milliard de m³ d'ici l'an 2025. Il est donc clair que l'Algérie comme la plupart des pays africains enregistre d'un côté, un manque énorme en ressources au moment même où les besoins augmentent et d'un autre côté, le volume d'eau mobilisable est en diminution. Ceci est dû aux différents problèmes naturels ou humains qui touchent les sites susceptibles de capter les eaux. Faisant face à cette situation, le gouvernement Algérien à l'instar des autres pays, a mis en place plusieurs programmes d'action dans le domaine de la préservation des ressources hydriques.

Dans certaines régions agricoles et industrielles du pays, de nombreux produits chimiques tels que les produits phytosanitaires ou les colorants industriel, se manifestent en apportant avec eux un danger critique qui menace non seulement la faune et la flore mais aussi la santé de l'être humain à cause de leur forte toxicité et leur persistance dans l'environnement. Ceci dit, l'importance du traitement des rejets susceptibles de polluer directement ou indirectement les eaux devient de plus en plus majeure. Le gouvernement Algérien mobilise un immense programme dans l'intention de diminuer le danger dû au manque des réserves en eau. En effet, pour traiter ces substances, différentes stations de traitement des eaux ont été installées. Malheureusement ces dernières ne peuvent pas éliminer des molécules fortement récalcitrantes. Il est donc primordial de développer de nouvelles techniques plus performantes, moins coûteuse et faiblement consommatrices d'énergie dans une conception de développement durable.

A la fin du 20^{ème} siècle et durant ces dernières années, de nouvelles techniques sont apparues parmi lesquelles on citera les procédés d'oxydation avancés (POAs). Les POAs les plus efficaces sont ceux qui conduisent à la formation de radicaux hydroxyles OH^{*}, qui ont un pouvoir oxydant très fort. C'est le cas de la photo catalyse hétérogène, objet de notre étude. Elle a pour but d'oxyder totalement les polluants organiques en CO₂ et H₂O sous l'effet de l'activation d'un semi-conducteur par la lumière Ultraviolette permettent ainsi la dégradation des polluants biorécalcitrants. Aujourd'hui, la photocatalyse se présente comme une technologie prometteuse, donnant lieu à des recherches et des applications dans le monde entier en offrant une multitude d'avantages par rapport à d'autres technologies tout en respectant l'environnement.

La présente étude a pour objectif l'utilisation de nouveaux réacteurs et montrer l'efficacité de la photocatalyse hétérogène pour l'élimination de polluants organiques difficilement biodégradables. L'originalité de ce travail est d'évaluer l'efficacité d'un système hybride utilisant à la fois les deux sources d'irradiation, solaire et artificielle, afin de pouvoir assurer un traitement en continu : sous le soleil le jour et sous les lampes U.V la nuit. Dans ce contexte, l'étude a porté sur la dégradation photo catalytique de deux polluants organiques émergents: la tartrazine comme produit industriel et le linuron comme produit phytosanitaire. Cette étude a été menée au niveau de l'Unité de

Développement des Equipements Solaire (UDES) à BouI-smail dans la Wilaya de Tipaza en Algérie en fixant plusieurs objectifs qui sont :

- ❖ La conception et la réalisation d'un nouveau type de réacteur pour le traitement des eaux polluées;
- ❖ L'étude cinétique de dégradation des polluants sélectionnés (tartrazine et linuron) afin d'optimiser les conditions opératoires pour une meilleure dégradation;
- ❖ L'étude de l'efficacité de l'utilisation des rayonnements solaires et artificiels pour le traitement photocatalytique de ces polluants;
- ❖ L'étude de l'efficacité de la fixation des deux catalyseurs utilisés (TiO_2 et ZnO) pour l'oxydation des molécules organiques.

Ce travail a été structuré en trois chapitres principaux, le premier chapitre sera consacré à une étude bibliographique concernant principalement les produits émergents (colorants industriels et produits phytosanitaires) et leur impact sur l'environnement, les procédés d'oxydation avancés (POAs), ainsi que les photoréacteurs utilisés dans les applications photocatalytiques, le deuxième chapitre, est consacré à la description de l'installation expérimentale et des méthodes d'analyse.

Le troisième chapitre regroupera les résultats expérimentaux, leurs exploitations et leurs interprétations. Il présente l'étude de la photocatalyse d'une solution aqueuse sous deux sources d'irradiation : le soleil comme source de rayonnement naturel et des lampes U.V. comme source de rayonnement artificiel toute en optimisant des conditions opératoires telles que la concentration en polluant, le pH de la solution, l'intensité lumineuse, etc... Enfin, le mémoire se terminera par une conclusion générale.

Chapitre I:

Revue Bibliographique

I.1. Pollution de l'eau

L'eau est vitale pour l'Homme. De nombreuses études ont été menées afin de caractériser cette ressource [1]. L'utilisation intensive des engrais, pesticides et herbicides, les rejets des effluents industriels (même faiblement concentrés en produits toxiques) ainsi que le stockage des déchets ménagers (décharges municipales) sont les principales sources de contamination de ces eaux de surface et des nappes phréatiques. La liste des polluants est longue et les signes de la pollution de l'eau sont de plus en plus évidents. La pollution de l'eau peut avoir diverses origines [2] parmi les quelles vient l'industrie en tête de liste avec ses sous-produits (produits chimiques et d'hydrocarbures). Ensuite, vient l'agriculture avec l'utilisation excessive de produits chimiques telle que les pesticides qui finissent soit dans les nappes phréatiques soit dans les cours d'eau par ruissellement. De plus, l'automobile dont les rejets d'hydrocarbures (carburant imbrulés, huile, etc.) finissent dans les cours d'eau s'ils ne sont pas captés et recyclés correctement, se présente comme source très dangereuse de pollution des eaux dans tout l'environnement terrestre.

I.2. Polluants émergents

La pollution des eaux par des rejets de substances toxiques et non biodégradables sans passer par un procédé de traitement au préalable représente un sérieux problème pour l'environnement, la santé et pour notre écosystème en générale. En effet ces substances se manifestent en faible quantités avec une tendance à une bioaccumulation qui est la cause principale de la forte toxicité malgré de faibles concentrations dans les rejets; aboutissent toujours dans les nappes phréatiques qui sont la base de la vie sur terre. Ces polluants résistent fortement à l'autoépuration à cause de leur persistance et leur grande résistance à la dégradation naturelle. On appellera ces micropolluants organiques d'origine industrielle (colorants par exemple) ou agricole (pesticides) les «polluants émergents»

Le terme «polluant émergent» est aujourd'hui largement répandu et permet de désigner une partie du nombre grandissant de substances chimiques utilisées dans la vie courante et dans des applications industrielles, agricoles, sanitaires, etc... Cette note représente les substances encore peu étudiées, de leur présence en milieu aqueux (eau de surface et eau marine) à leur capacité de transfert dans les eaux souterraines en passant par leur toxicité sanitaire ou environnementale.

I.3. Pollution des eaux par les pesticides et les colorants

L'homme synthétise de plus en plus de nouvelles molécules chimiques : il s'agit essentiellement de colorants, produits phytosanitaires et de médicaments. Suite à leurs utilisations, ces substances se retrouvent dans le milieu aquatique et peuvent perturber les équilibres naturels. En effet, ces molécules peuvent avoir un rôle de perturbateurs hormonaux ou être cancérigènes, mutagènes ou encore toxiques pour la reproduction. Ces produits font l'objet d'une surveillance particulière, car ils présentent un risque pour l'environnement mais aussi pour la santé publique. De plus, les spécialistes ne maîtrisent

pas encore tout à fait le devenir de ces molécules dans le milieu naturel et l'ensemble des effets sur les organismes vivants.

I.3.1. Pollution par les pesticides

I.3.1.1. Définition des pesticides

Le terme pesticide est un terme composé qui inclut tous les produits chimiques qui sont utilisés pour contrôler ou tuer des parasites [3]. Le nom officiel des pesticides est « produits agro-pharmaceutiques » (Afnor) ou « phytopharmaceutiques » (directive 91/414/CEE du 15 juillet 1991 et article L. 253-1 du code rural), Le plus employé par la profession est « produits phytosanitaires ». L'Europe distingue ces produits, d'usage spécifiquement agricole et destinés à protéger les végétaux ou à contrôler leur développement, de ceux employés pour détruire, repousser ou neutraliser les espèces indésirables en dehors d'un contexte de protection des plantes. Les juristes, les toxicologues, les vétérinaires et les médecins préfèrent parler de produits antiparasitaires à usage agricole. La presse et le grand public ont adopté le nom anglais de pesticides (du mot « pest » : ravageur) [4].

I.3.1.2. Classification des pesticides

Les deux grandes classifications employées sont fonction des propriétés chimiques et biologiques de la substance active majoritaire : il s'agit respectivement de la classification chimique et de la classification biologique [5].

a. Classification chimique

Dans cette classification, les pesticides sont regroupés en fonction de leurs caractéristiques chimiques. On distingue tout d'abord les pesticides inorganiques, les pesticides organométalliques et les pesticides organiques. Les principales familles chimiques sont données dans le tableau A.I.1 (Annexe I) avec quelques exemples de molécules.

b. Classification biologique

Dans la classification biologique, les pesticides sont regroupés en fonction de la nature des organismes vivants visés. Différents groupes biologiques sont indiqués dans le tableau A.I.2 (Annexe I), les principaux étant les herbicides, les insecticides et les fongicides.

I.3.1.3. Toxicité des pesticides

En dépit de leur sélectivité et mode d'action spécifique, les pesticides exercent leur nocivité envers les organismes involontairement exposés, suite à la contamination de l'environnement et de la chaîne alimentaire. Ils sont cytotoxiques, neurotoxiques, embryotoxiques, mutagènes, tératogènes ou carcinogènes. Ils exercent leur action toxique par génotoxicité directe, ils peuvent donc subir une activation métabolique et former des intermédiaires électrophiles capables d'interagir avec les acides nucléiques; ou par d'autres moyens indirects tel que le stress oxydatif, l'inhibition de la communication intercellulaire, la formation de récepteurs activés ou autres [6].

I.3.2. Pollution par les colorants

I.3.2.1. Définition des colorants

Les matières colorantes sont un assemblage de groupes chromophores, auxochromes et déstructurés aromatiques conjugués (cycles benzéniques, anthracène, perylène, etc...). Ces groupements sont capables de transformer la lumière blanche dans le spectre visible (de 380 à 750 nm), en lumière colorée par réflexion sur un corps ou par transmission ou diffusion [7]. Les grands domaines d'application des colorants sont les suivants (*Crepyet et .al, 2004*) [8]:

- ❖ Industrie textile de la fourrure, du cuir (textile à usage vestimentaire, de décoration, de bâtiment, de transport, textile à usage médicale ...);
- ❖ Industrie de matières plastiques (pigments);
- ❖ Industrie pharmaceutique (colorants);
- ❖ Industrie des cosmétiques;
- ❖ Industrie agroalimentaire (colorants alimentaires);
- ❖ Diverses industries utilisées pour des carburants et des huiles;
- ❖ Imprimerie (encre, papier).

I.3.2.2. Classification des colorants

Les colorants consistent en un assemblage de groupes chromophores (groupes aromatiques conjugués (liaison π), comportant des liaisons non liantes (électron n) ou des complexes de métaux de transition), auxochromes et de structures aromatiques conjugués (cycles benzéniques, anthracène, perylène, etc.). Lorsque le nombre de noyaux aromatiques augmente, la conjugaison des doubles liaisons s'accroît et le système conjugué s'élargit. L'énergie des liaisons π diminue tandis que l'activité des électrons π ou n augmente et produit un déplacement vers les grandes longueurs d'onde. De même, lorsqu'un groupe auxochrome donneur d'électrons (amino, hydroxy, alkoxy, ...) est placé sur un système aromatique conjugué, ce groupe se joint à la conjugaison du système p, la molécule absorbe dans les grandes longueurs d'onde et donne des couleurs plus foncées. Les chromophores et auxochromes habituels sont résumés dans le tableau I.1. [8].

Tableau I.1: Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante.

Groupes Chromophores	Groupes auxochromes
Azo(-N = N-)	Amino(NH ₂)
Nitroso(-NO ou -N - OH)	Méthylamino(-NHCH ₃)
Carbonyl(-C = C -)	Diméthylamino(-N(CH ₃) ₂)
Vinyl(-NO ₂ ou = NO - OH)	Hydroxyl(- OH)
Sulfure > C = S)	Alkoxy(-OR)

La classification la plus importante pour les colorants est la classification faite selon leur constitution chimique (colorants azoïques, anthraquinoniques, indigoïdes, etc...) Ce classement repose sur la nature du groupe chromophore comme le montre le tableau A.I.3 ou selon le domaine d'application (voir Annexe I).

I.3.2.3. Toxicité des colorants

La toxicité des différents types de colorants (mortalité, effet mutagénique et cancérigène) a été étudiée aussi bien sur des organismes aquatiques (poisson, algue, bactéries, etc...) que sur les mammifères. En outre, des recherches ont été effectuées pour étudier l'effet des colorants sur l'activité des bactéries aérobies et anaérobies dans des systèmes de traitement des eaux résiduaires. Ces études ont été portées sur divers colorants commerciaux et ont démontré que les colorants basiques, et plus particulièrement ceux de la famille de triphénylméthane sont les plus toxiques. Par ailleurs, les poissons semblent être relativement sensibles aux colorants acides. Par conséquent, la chance de la mortalité humaine due à la toxicité aiguë de colorant est probablement très basse. Cependant, il faut sensibiliser l'être humain quant à l'utilisation de certains colorants. En effet, il a été prouvé que quelques colorants dispersés peuvent causer des réactions allergiques, dermatologiques, etc... L'augmentation du nombre de cancers de la vessie observés chez des ouvriers de l'industrie textile, est reliée à leurs expositions prolongées aux colorants azoïques [9].

I.4. Procédés de traitement de la pollution organique

Les méthodes de traitement des eaux usées sont diverses et peuvent être biologique physique ou chimique [9]. Dans la littérature, les techniques chimiques sont généralement appliquées pour le traitement des composés organiques dangereux présents en faibles concentrations ; en prétraitement avant des procédés biologiques, pour le traitement d'eaux usées chargées de constituants résistants aux méthodes de biodégradation et en post-traitement pour réduire la toxicité aquatique [10]. En effet, cette technique est basée sur l'oxydation directe ou indirecte des polluants organiques par des espèces fortement oxydantes comme l'O₃, H₂O₂, O₂, OH[•]... Ces espèces chimiques sont capables de dégrader jusqu'au stade de la minéralisation les composés organiques. Ainsi l'oxydation chimique se révèle un procédé efficace de traitement des polluants organiques [11]. Divers procédés ont été alors utilisés pour le traitement des polluants organiques, parmi lesquelles viennent les procédés d'oxydation avancés (POAs) qui sont de nos jours les procédés les plus étudiés et utilisés.

I.5. Procédés d'oxydation avancés (POAs)

Parmi les progrès les plus récents dans le traitement de l'eau, les procédés d'oxydation avancés (POAs) sont des solutions permettant la minéralisation en milieu aqueux de molécules organiques toxiques pour l'écosystème [12]. Les POAs sont définis par *Glaze et al.* [12] comme des alternatives très intéressantes pour la dégradation des polluants organiques non biodégradables par les procédés biologiques de traitements. Ces POAs sont basés sur la génération et l'utilisation d'un puissant oxydant, le radical hydroxyle (OH[•]) [13] qui peut être produit par des procédés photochimiques et non photochimiques représentés dans le tableau I.2 [13].

Tableau I.2: Classification des procédés d'oxydation avancés.

Procédés non-photochimiques	Procédés photochimiques
Oxydation électrochimique	Photolyse de l'eau (UV/H ₂ O)
Electro-Fenton	Photolyse du peroxyde d'hydrogène (UV/H ₂ O ₂)
Sonolyse	Photolyse de l'Ozone (UV/O ₃)
Radiolyse	UV/H ₂ O ₂ /O ₃
Peroxonation (O ₃ /H ₂ O ₂)	Photocatalyse hétérogène
Procédé de Fenton (Fe ²⁺ /H ₂ O ₂)	Photo-Fenton (Fe ²⁺ /H ₂ O ₂ /UV)

Les POAs sont très efficaces pour la dégradation des polluants organiques récalcitrants. Ils sont complémentaires aux techniques habituelles. Cependant, dans le cas de fortes concentrations en carbone organique totale ou dans le cas des rejets dont la demande chimique en oxygène DCO est supérieure à 5 g/L (Figure I.1), il devient peu intéressant d'utiliser ces POAs. Ces procédés présentent plusieurs avantages [13,14] :

- ❖ Permettent de transformer des polluants réfractaires en produits biodégradables qui peuvent être traités par la suite par des méthodes de traitements biologiques moins coûteuses;
- ❖ Assurent une minéralisation complète de la majorité des polluants en CO₂ et H₂O;
- ❖ Consomment moins d'énergie que d'autres méthodes telle que l'incinération;
- ❖ Evitent l'emploi de désinfectants et d'oxydants comme le chlore dont les résidus peuvent avoir des effets néfastes sur la santé.

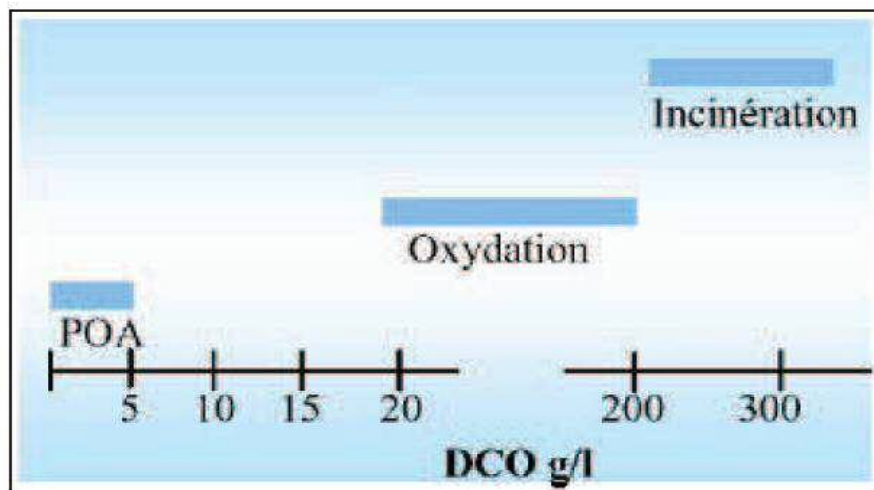


Figure I.1: Application des techniques de traitement des eaux usées selon leurs teneurs en DCO [15].

Parmi les procédés d'oxydation avancés, la photocatalyse apparaît comme une méthode très sélective pour ce type d'application, elle permet en effet de parvenir à l'oxydation complète de la plupart des polluants organiques.

I.6. Photocatalyse hétérogène

La photocatalyse est l'action d'une substance nommée «photocatalyseur» qui augmente sous l'action de la lumière, la vitesse d'une réaction chimique thermodynamiquement possible sans intervenir dans le bilan de la réaction. La photocatalyse est une technique d'oxydation avancée émergente qui trouve de nombreux domaines d'application, la purification de l'air ou de l'eau ou pour les applications autonettoyantes [16].

I.6.1. Principe de la photocatalyse

La photocatalyse repose sur l'absorption, par un photocatalyseur généralement semi-conducteur, d'une radiation lumineuse d'énergie supérieure ou égale à l'énergie (E_g) de sa bande interdite (différence d'énergie entre la bande de valence «BV ou dernière bande totalement ou partiellement occupée par des électrons dans la théorie des bandes » et la bande de conduction « BC ou première bande non occupée par des électrons »). Cette absorption d'énergie entraîne le passage d'électrons de la bande de valence dans la bande de conduction (figure I.2) créant des lacunes électroniques, communément appelées «trous» (h^+) dans la bande de valence. En d'autres mots : en utilisant l'énergie lumineuse, l'eau et l'oxygène de l'air, les photocatalyseurs engendrent, par oxydoréduction, la formation de molécules très réactives (en général des radicaux libres), capables de décomposer certaines substances, organiques et inorganiques parfois nocives, présentes dans divers milieux (air, eau, surfaces) en composés inoffensifs [16].

En photocatalyse, plusieurs étapes sont nécessaires pour permettre le déroulement des réactions hétérogènes sur la surface du solide. Il s'agit successivement [17] :

- ❖ Du transfert et diffusion des réactifs vers la surface ;
- ❖ De l'adsorption de ces réactifs;
- ❖ De la réaction en phase adsorbée;
- ❖ De la désorption des produits;
- ❖ De la migration des produits hors de la zone interfaciale.

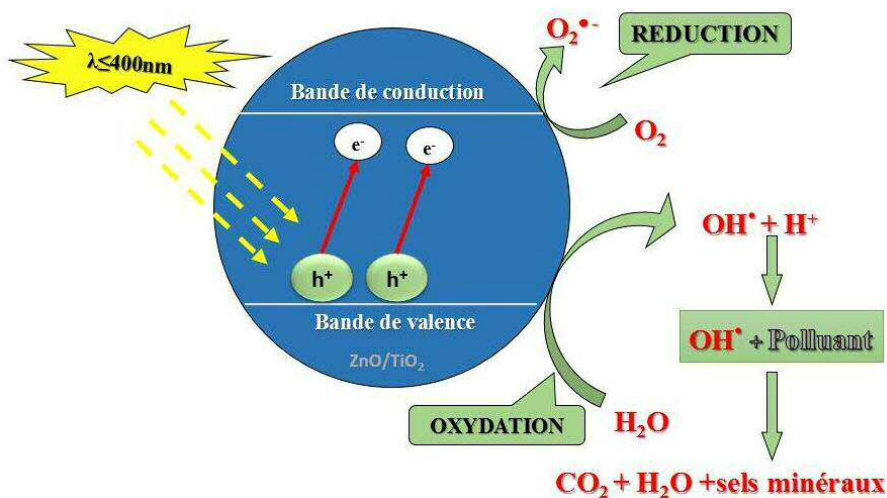
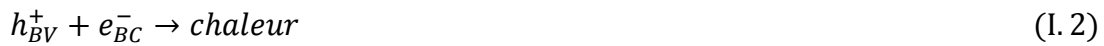


Figure I.2: principe de la photocatalyse

I.6.2. Production des radicaux

Lors de l'irradiation d'un semi-conducteur par la lumière ultraviolette (U.V.), les électrons de la bande de valence se déplacent de la bande de conduction (charge mobile e^-) en libérant dans la bande de valence des lacunes positivement chargées (charge mobile h^+). Ces charges libres peuvent migrer vers la surface ou se recombiner en générant de la chaleur [18] :



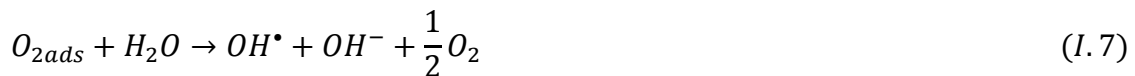
Après leur transfert vers la surface, les charges mobiles (e^- , h^+) peuvent réagir avec les différentes espèces adsorbées (OH^-_{ads} , H_2O_{ads} , O_{2ads} , polluant...). Les trous h^+ réagissent avec des donneurs d'électrons tels que l'eau, les anions OH^- adsorbés et les produits organiques R adsorbés à la surface du semi-conducteur en formant des radicaux hydroxyles (OH^\bullet) et R^\bullet .



Les trous h^+ peuvent également réagir avec des groupements OH constituant la terminaison du réseau cristallin du catalyseur. *Turchi et Ollis* [19] soutiennent qu'il existe une chimisorption dissociative de l'eau à la surface du cristal. Cette chimisorption peut entraîner une oxydation des groupements hydroxyles sur le réseau cristallin en produisant des radicaux. Les électrons réagissent avec des accepteurs d'électrons tels que le dioxygène (O_2). Cette réaction limite la recombinaison des charges :



Les anions peroxydes formés peuvent conduire à la formation des radicaux OH^\bullet :



I.6.3. Facteurs influençant la photocatalyse

Les principaux facteurs influençant la photocatalyse hétérogène sont: La concentration initiale du polluant, la concentration en catalyseur, le flux lumineux, la structure cristalline du catalyseur, la taille des particules, la composition aqueuse, l'oxygène dissous et le pH du milieu [13].

I.6.3.1. Influence de la concentration du polluant

Généralement, la cinétique de dégradation d'un composé suit le modèle de Langmuir Hinshelwood confirmant le caractère hétérogène du système photocatalytique [20]. Ce modèle permet d'évaluer la vitesse de dégradation d'un polluant organique à différentes concentrations. Ce modèle a été développé à l'origine pour décrire des

réactions hétérogènes en phase gazeuse [21]. Il a été employé par la suite pour la première fois par *Ollis* [22] pour décrire des réactions liquide-solide.

I.6.3.2. Influence de la concentration en catalyseur

La concentration optimale en catalyseur dépend des conditions expérimentales et de la géométrie du photoréacteur. *Herrmann* [20] a reporté que la vitesse initiale de dégradation d'une grande variété de matières organiques, en utilisant un photoréacteur statique ou dynamique, est directement proportionnelle à la concentration du catalyseur à faible concentration puis devient indépendante de la concentration du ce dernier (TiO_2). Un optimum est atteint correspondant à l'absorption complète des photons par le TiO_2 . Pour des grandes concentrations en catalyseur, la solution devient opaque et un effet d'écran apparaît empêchant la pénétration de la lumière au centre du réacteur et par conséquent affecte le rendement photocatalytique de la réaction.

I.6.3.4. Influence de la structure cristalline du catalyseur

Le rendement photocatalytique du catalyseur varie considérablement en fonction de sa structure cristalline [13].

I.6.3.5. Influence de la surface spécifique et de la taille des particules

La taille des particules qui est inversement proportionnelle à sa surface spécifique possède une importance primordiale dans le rendement photocatalytique. La diminution de la taille des particules est suggérée diminuer la probabilité de recombinaison des paires électrons trous (e^-/h^+) [23].

I.6.3.6. Influence du flux lumineux

Plusieurs auteurs [20,24] ont montré que la dégradation photocatalytique est proportionnelle au flux lumineux, ce qui confirme le caractère photo-induit de l'activation du processus catalytique. En effet, pour un flux lumineux inférieur à 20 mW/cm^2 , la vitesse de réaction est proportionnelle au flux lumineux, indiquant qu'une valeur trop élevée du flux lumineux entraîne une augmentation du taux de recombinaison des paires électron-trou (e^-/h^+). Aux intensités élevées, la vitesse de réaction est constante.

I.6.3.7. Influence du pH de la solution

Le pH est un paramètre important dans les réactions photocatalytiques, parce qu'il influe, d'une part, sur la charge du catalyseur et, d'autre part, sur les espèces présentes dans les composés à oxyder (forme dissociée ou forme moléculaire).

I.6.4. Choix du Semi-conducteur

Pour qu'un semi-conducteur excité par la lumière puisse sensibiliser une réaction de dégradation photocatalytique, le potentiel redox des lacunes h^+ de la bande de valence photogénérées doit être suffisamment positif pour conduire à la formation des radicaux OH^\bullet adsorbés, et le potentiel redox de la bande de conduction des électrons doit être suffisamment négatif pour pouvoir réduire l'oxygène adsorbé.

La figure I.3 présente les positions des bandes des différents semi-conducteurs et les potentiels redox des couples $H_2O/OH\cdot$ et O_2/H_2O [25]. Cette figure montre que le dioxyde de titane et l'oxyde de Zinc ont les propriétés qui leurs permettent de former des radicaux $OH\cdot$ et de réduire l'oxygène.

Mills et al. [26] ont fait des tests de dégradation photocatalytique du pentachlorophénol sur différents semi-conducteurs et ils les ont classé par efficacité photocatalytique selon l'ordre décroissant suivant: $TiO_2 > ZnO > CdS > WO_3 > SnO_2$.

Notre choix se porte donc sur le TiO_2 et le ZnO comme semi-conducteurs du fait de leurs grandes activités photocatalytiques. Le TiO_2 est le meilleur catalyseur pour l'application en photocatalyse, cependant la largeur de sa bande interdite (3,2 eV) exige une excitation par une longueur d'onde d'environ 380 nm. Pour le l'oxyde de zinc (ZnO), son activité est proche de celle du dioxyde de titane, et par conséquent ils présentent presque les mêmes propriétés photocatalytiques.

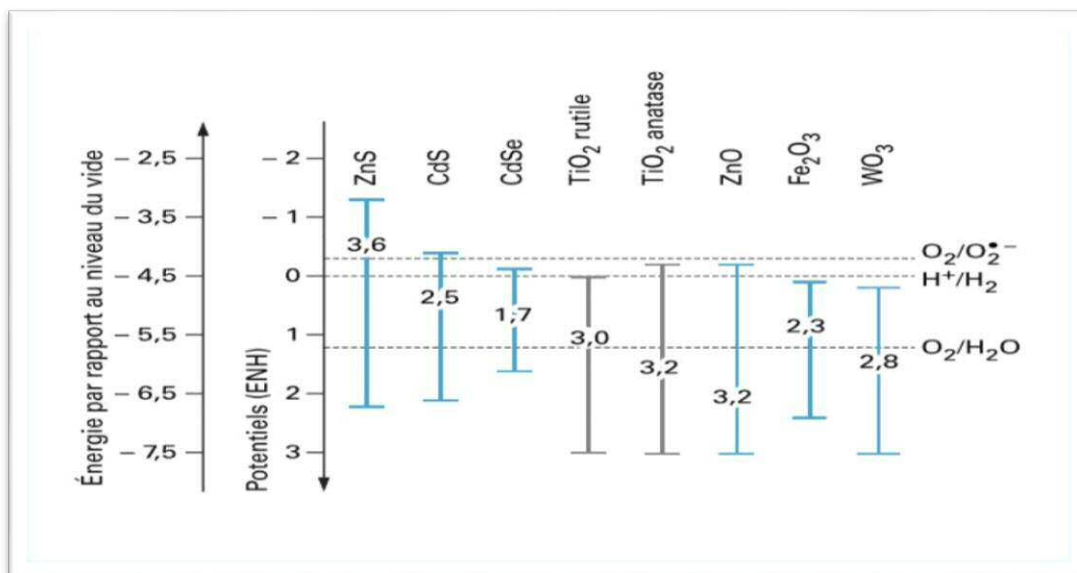


Figure I.3: Position des bandes de différents SC utilisés pour la photocatalyse et les potentiels de réduction des couples.

I.6.5. Méthodes de fixation des catalyseurs et choix du support

I.6.5.1. Méthodes de fixation des catalyseurs

Ces méthodes consistent à fixer le catalyseur dont les propriétés physico-chimiques sont parfaitement déterminées, directement sur le support. Le procédé général pour la formation de ces oxydes métalliques, soit sur des structures autosupportées ou supportées par couche, peut se résumer comme suit [27]:

1. Hydrolyse contrôlée du précurseur ;
2. Condensation pour former des liaisons M-O-M où M est le métal central ;
3. Polycondensation avec formation de particules colloïdales (sub-micromètre), par formation de liaisons multiples M-O-M. La taille des particules est contrôlée en fonction du pH et du rapport eau/alcoolate ;

4. Gélification par formation de structures tridimensionnelles, avec liaisons et propriétés déterminées par la taille des particules et la dispersion du gel ;
5. Modelage ou dépôt sur support ;
6. Déshydratation et densification par traitement thermique, jusqu'à 1700°C avec quelques céramiques.

L'utilisation de cette méthode de synthèse ne permet pas de connaître précisément les liaisons support/catalyseur. Des interactions électrostatiques sont probables mais il est également possible que des liaisons chimiques faibles se créent.

En général, pour déposer un film de TiO₂ et/ou ZnO, le procédé sol-gel a été adopté. Une variante de cette méthode consiste à hydrolyser la solution alcoolique colloïdale par un mélange eau/alcool en milieu acide. Le support est immergé directement dans le sol. Le photocatalyseur est alors fixé par gélification, évaporation et traitement thermique.

I.6.5.2. Choix du support

a. Supports en verre

Un des premiers matériaux utilisés comme support est le simple réacteur en verre, probablement à cause de la grande simplicité à coller les catalyseurs comme le TiO₂ et le ZnO à la surface du verre. D'après *Zeltner et al.* [28]. L'adhésion forte entre le TiO₂ et le Pyrex peut être attribuée à quelques liaisons réalisées entre les particules de catalyseur et le verre durant le processus de traitement thermique. Le support en verre peut également être un tube ou un réacteur tubulaire sur lequel on fixe le catalyseur. L'irradiation peut se faire à l'intérieur d'un second tube dans le réacteur ou à l'extérieur du réacteur [29].

b. Supports autres que le verre

Pour obtenir une bonne efficacité photocatalytique il est nécessaire d'avoir une grande surface de contact entre la molécule à dégrader et le photocatalyseur. Cette dernière peut être obtenue en fixant le catalyseur sur un support à très grande surface spécifique. Plusieurs possibilités sont offertes pour obtenir des surfaces spécifiques importantes. *Tennakone et al.* [30] ont utilisé un film de polyéthylène comme support de TiO₂. Deux cas ont été étudiés: le dépôt de catalyseur à la surface du film et l'incorporation du TiO₂ dans le film. Dans ces deux cas, ces auteurs ont observé une bonne activité photocatalytique pour la dégradation d'une solution de phénol. Toutefois, le polymère est également dégradé par le TiO₂ même si la cinétique de dégradation est très lente.

Shimizu et al. [31] ont utilisé l'argile (saponite, mica et montmorillonite) comme support de TiO₂. Le matériau final possède une surface spécifique comprise entre 300 et 400 m²/g suivant l'argile de départ.

Hsien et al. [32] ont utilisé des zéolithes (NaY et Na mordenite). La surface spécifique des matériaux obtenus est comprise entre 200 et 800 m²/g suivant la quantité de TiO₂ ajouté. Ces auteurs ont observé un déplacement de la bande GAP de 3,0 à 3,3 eV

suivant la quantité de TiO_2 à la surface de la zéolithe. Ces composés ont permis la dégradation du benzène et du phénol.

Pour *Shimizu* et *Hsien* l'activité photocatalytique des composés est inférieure à l'activité photocatalytique du TiO_2 P25 initial. Toutefois, l'élimination du polluant est plus rapide pour le catalyseur supporté du fait de l'adsorption de celui-ci à la surface du support. D'autres auteurs ont travaillé sur l'utilisation de zéolithes [33] de monolithiques [34,35] et d'hydroxyapatites [36,37] comme support de TiO_2 .

I.7. Réacteurs Chimiques

L'objectif d'un photoréacteur est avant tout de mettre en contact les réactifs avec la source lumineuse tout en assurant un mélange efficace des réactifs. Pour cela, les chercheurs ont développé différents types de photoréacteurs dans le but d'améliorer l'efficacité du traitement [38].

I.7.1. Réacteurs photochimiques conventionnels de laboratoire et industriels

Nous décrivons dans cette partie quelques réacteurs classiquement utilisés en photochimie, que ce soit pour la synthèse préparative ou encore dans le traitement des eaux. De manière générale, deux technologies principales se démarquent [39]:

❖ D'une part les photoréacteurs où la source est plongée directement dans le milieu réactionnel; c'est le cas des photoréacteurs à immersion. Dans cette configuration, tout le flux lumineux de la lampe est intégralement distribué dans le volume réactionnel. Pour cette raison, cette configuration est bien optimisée vis-à-vis de l'éclairage du réacteur. Néanmoins, l'incorporation de la lampe dans le fluide réactionnel peut avoir une influence sur l'efficacité de mélange dans le réacteur du fait de l'encombrement spatial de la lampe ;

❖ D'autre part les photoréacteurs où la source lumineuse se situe à l'extérieur du milieu réactionnel. Cette configuration est intéressante car la présence de la lampe n'a pas d'effets sur les phénomènes hydrodynamiques à l'intérieur du réacteur. En revanche, tout le flux lumineux de la lampe n'est pas distribué dans le volume du réacteur et le placement de la lampe vis-à-vis du réacteur doit être soigneusement étudié afin d'optimiser l'éclairage de ce dernier. Souvent, des réflecteurs sont utilisés pour réfléchir une partie de la lumière vers le réacteur.

I.7.1.1. Réacteurs de laboratoire

Plusieurs réacteurs ont fait l'objet de travaux de recherche. Les formes les plus courantes des photoréacteurs sont les suivantes :

a. Réacteurs avec catalyseur en suspension

Ces réacteurs sont très performants du fait de la grande surface de contact entre le catalyseur et l'eau polluée. Cependant les problèmes de séparation du catalyseur et de l'eau en fin de traitement n'ont pas été résolus. Nous citons ci-dessous quelques exemples.

❖ **Réacteur annulaire:** La zone de réaction est délimitée par deux cylindres coaxiaux. La lampe est placée dans l'axe de symétrie. Ce réacteur présente l'avantage de bien utiliser la lumière émise par la lampe. On peut ajuster la concentration du catalyseur afin que toute cette lumière soit répartie de façon optimale dans le réacteur et entièrement absorbée par la suspension. Cette configuration a été utilisée pour étudier la photodégradation du phénol sur un pilote d'une capacité de 15 litres [40].

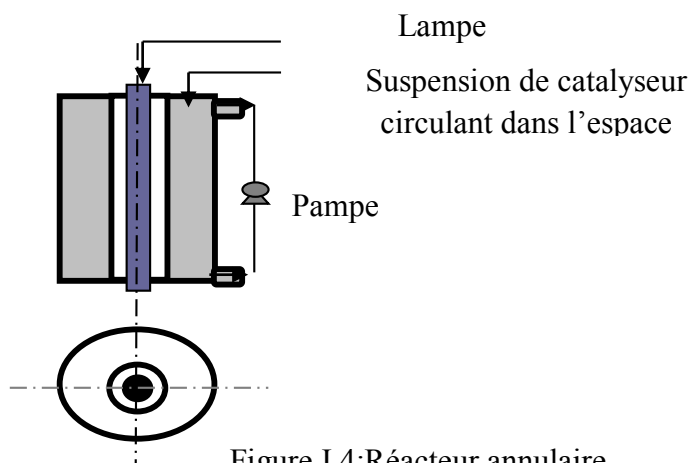


Figure I.4: Réacteur annulaire.

❖ **Réacteur entouré de lampes :** Le réacteur est cylindrique, entouré de plusieurs lampes. Généralement les surfaces réfléchissantes sont paraboliques et les lampes sont placées au centre. Ce réacteur a été utilisé entre autres pour étudier la physico-chimie des réactions de dégradation photocatalytique du dichloroéthane [41].

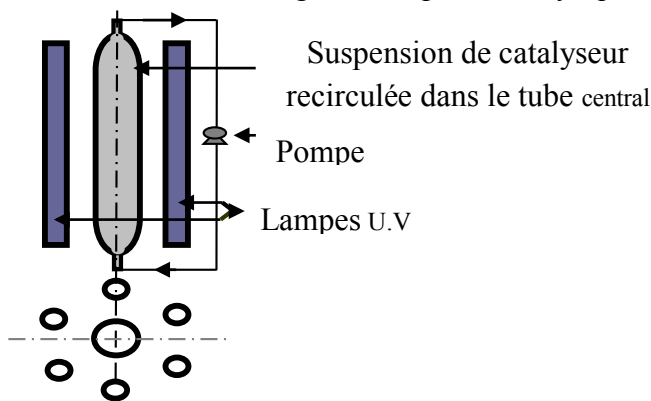


Figure I.5: Réacteur à multi- lampes.

❖ **Réacteur fermé :** La plus simple et la plus courante des configurations reste un simple bécot muni d'un système d'agitation pour maintenir le catalyseur en suspension et utilisant comme source lumineuse des lampes situées à l'extérieur. Ces réacteurs de laboratoire servent le plus souvent à étudier des mécanismes réactionnels. Nous pouvons citer en particulier le réacteur utilisé par *pichat* [42] ou *Pouyet* [43] qui est constitué d'un récipient cylindrique muni d'une agitation magnétique, dans le fond du réacteur est découpée une fenêtre optique devant laquelle sont placées différentes sources optiques.

b. Réacteurs à lit fixe

Immobiliser le catalyseur sur un support permet de résoudre le problème de séparation du catalyseur et de l'eau a traitée qui se posait avec les configurations précédentes. Différents réacteurs à catalyseur supporté ont été suggérés, et le seul problème majeur est de bien fixer le film de catalyseur sur le support approprié. De nombreuses configurations ont été envisagées, nous mentionnons ci dessous quelques formes.

❖ **Réacteur annulaire avec garnissage de fibres de verre :** Ce réacteur est bien conçu en ce qui concerne la répartition de l'énergie lumineuse (lampe centrale et garnissage pas trop opaque) ainsi que la surface de contact entre le catalyseur supporté et l'eau polluée (support tridimensionnel très replié). Cependant, un problème se pose quant à la résistance du catalyseur supporté et à l'adhérence entre le support et le dépôt. Les fibres de verre étant très cassantes, le catalyseur doit pouvoir s'en détacher facilement. De plus, le garnissage doit entraîner une perte de charge importante, surtout dans le cas de plusieurs réacteurs en série. Ce type de réacteur est commercialisé par Matrix Photocatalytic, principalement pour une utilisation domestique et pour le traitement de petits et moyens débits. Le constructeur indique une durée de vie du catalyseur supporté de l'ordre de 5000 heures [44].

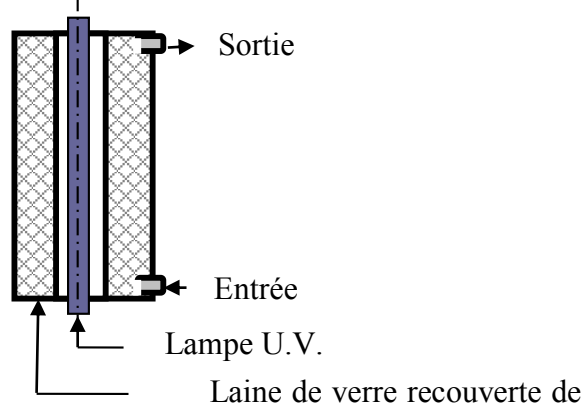


Figure I.6 : Réacteur annulaire avec garnissage de fibres de verre.

❖ **Réacteur annulaire garni d'un lit de billes de verre :** L'espace interannulaire est rempli d'un lit de billes de verre de 12 mm de diamètre sur lesquelles est déposé le catalyseur. La surface de contact ainsi obtenue est assez importante mais contrairement au cas précédent, la lumière ne peut sans doute pas traverser toute l'épaisseur du lit catalytique. Ainsi, la partie interne serait éclairée et même surexposée alors que la partie externe ne sera pas irradiée et donc inactive. De plus, les frottements répétés entre les billes induisent une attrition importante et une détérioration rapide du catalyseur supporté. On peut également craindre, comme précédemment que la perte de charge soit importante [45].

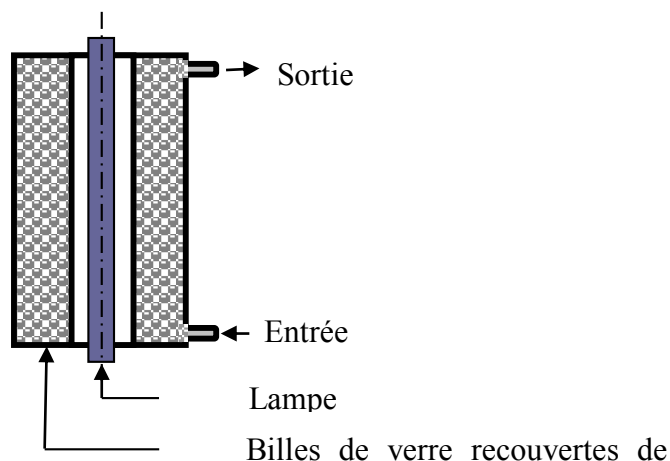


Figure I.7 : Réacteur annulaire garni d'un lit de billes de verre

❖ **Réacteur spirale ou hélicoïdal** : Ce réacteur est constitué d'un tube en pyrex enroulé en spirale jointive autour d'une lampe U.V. Le catalyseur a été déposé sur les parois internes du tube. Dans cette configuration, la lumière émise par la lampe est utilisée de façon optimale, comme dans le cas d'un réacteur annulaire. L'aire de contact catalyseur-solution est grande et le système est bien compact. Les performances de ce réacteur sont très bonnes. Ce réacteur paraît trop fragile, en cas de rupture de la spirale, la sécurité n'est pas assurée (contact du liquide avec les lampes), le réacteur est mal adapté à une utilisation intensive et au traitement des débits moyens et élevés [46].

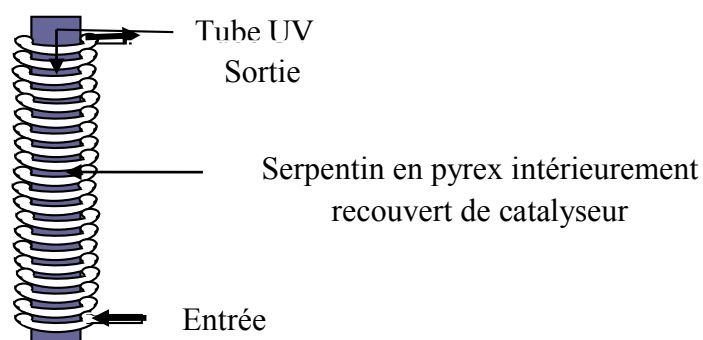


Figure I.8: Réacteur spirale.

❖ **Réacteur à plateau** : Ce système, conçu pour des applications solaires, est constitué d'un plateau incliné recouvert de catalyseur sur lequel l'eau à traiter s'écoule en film mince. Une gouttière perforée assure une distribution homogène du liquide qui est ensuite collecté par un déversoir après avoir ruisselé sur le plateau. Cette configuration est intéressante mais il n'est pas toujours possible de développer de grandes surfaces planes et il y a un risque d'avoir un problème d'encombrement [47].

❖ **Réacteur à fibre optique** : Dans ce type de réacteur, l'irradiation est assurée par des fibres optiques de silice transparentes aux rayons ultraviolets. Elles sont couvertes de TiO_2 après avoir été débarrassées de leur gaine protectrice. En utilisant ce système, on limite la perte d'énergie lumineuse. Cependant, ce système se caractérise par la fragilité des fibres optiques et la faible adhérence du TiO_2 sur ces fibres [48]. Ces prototypes correspondent souvent à des essais de faisabilité et sont utiles pour tester au laboratoire

l'influence de certains paramètres, ou d'élucider les aspects mécaniques ou physico-chimiques des réactions de photodégradation catalytique [49]. Ils ont été choisis pour leur facilité de mise en œuvre à l'échelle du laboratoire et pour effectuer des études ponctuelles bien précises.

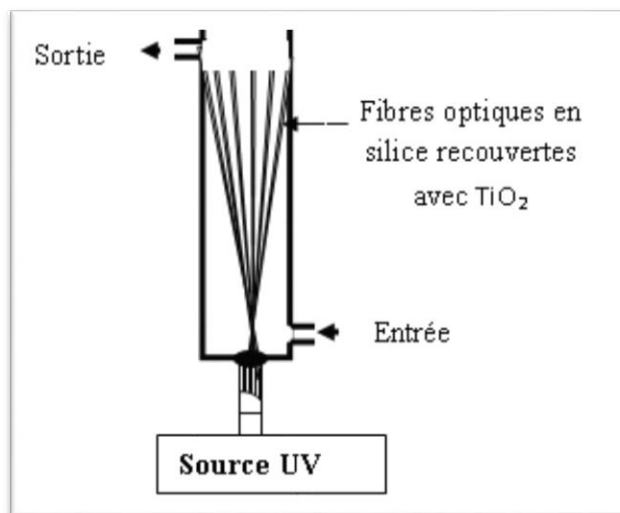


Figure I.9 : Réacteur à fibres optiques.

1.7.1.2. Réacteurs semi-industriels

La génération artificielle de photon UV, pour la dégradation de polluants aqueux, est l'élément le plus coûteux en énergie, lors du fonctionnement d'unités de traitement photocatalytique. Le soleil peut être utilisé comme source gratuite d'énergie lumineuse.

Traditionnellement, les technologies concentrant les rayons solaires sont classés selon le degré de concentration qu'elles atteignent [50]. Le rapport de concentration (CR) est le rapport entre la surface de captage des radiations et la surface du circuit de passage de l'eau. Ce coefficient est directement lié à la température de fonctionnement.

En accord avec ces critères, on peut regrouper les collecteurs en trois grandes catégories :

- ❖ Photoréacteurs non- concentrateurs ou à basse température (moins de 150 °C) ;
- ❖ Photoréacteurs à moyenne concentration ou à moyenne température (150 à 400 °C);
- ❖ Photoréacteurs à forte concentration ou à haute température (plus de 400 °C).

Cette classification ne convient pas à la conception de réacteurs photocatalytiques solaires, où la température est un facteur secondaire, le principal facteur étant la quantité de radiations accumulées [51]. En effet, une température excessive peut être défavorable à l'adsorption des substances à traiter sur le catalyseur, le processus étant spontanément exothermique. Par conséquent, les technologies utilisées jusqu'à maintenant pour le traitement des eaux usées se basent sur les deux premières catégories.

a. Photoréacteur avec Collecteurs solaires paraboliques et à fort oncentrateur en auge parabolique

Les rayons solaires sont collectés et concentrés de 30 à 50 fois par un miroir parabolique (Figure I.10), puis dirigés vers un tube en verre où circule l'effluent en écoulement de type piston. La solution à traiter est irradiée par ce flux lumineux concentré. C'est avec des réacteurs de ce type qu'ont été installées les premières unités grandeur nature de traitement photocatalytique solaire à Almeria (Espagne) et à Albuquerque (USA). L'inconvénient de ce type de réacteurs est que seule la lumière solaire directe frappant le miroir parabolique est utilisée, alors que la lumière diffuse reste inutilisée. De plus l'utilisation de systèmes optiques (miroirs, réflecteurs) entraîne une perte d'une partie de l'intensité lumineuse. Le catalyseur peut être employé en suspension dans l'effluent à traiter ou supporté sur un barreau placé à l'intérieur du tube de verre [52]



Figure I.10: Collecteur à forte concentration photonique

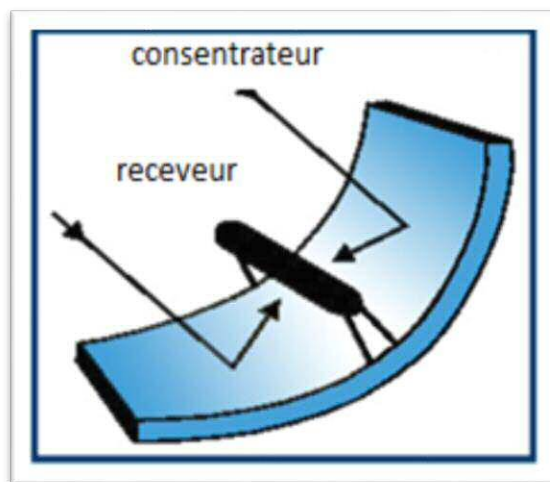


Figure I.11: Schéma d'un collecteur solaire parabolique.

b. Photoréacteur à lit fixe et à flux ruisselant (PLFFR)

C'est l'un des premiers réacteurs, non concentrateur à avoir été développé [53]. Il peut utiliser les photons UV, provenant de la lumière directe ou diffuse. Le PLFFR est constitué d'une plaque inclinée, plane ou en escalier, à la surface de laquelle, ruisselle une mince lame d'eau à traiter. Le catalyseur est supporté sur la plaque, et éclairé par rayonnement solaire ou artificiel. Il peut opérer à temps couvert, même si l'efficacité du système se voit réduite par rapport à des conditions ensoleillées. Ce type de réacteur est en général plus efficace que les systèmes concentrateurs, car la totalité du rayonnement lumineux est utilisé pour activer le catalyseur. De plus, son coût de mise en place est faible. Il convient aux populations économiquement faible et ayant du soleil en abondance durant toute l'année.

Un exemple de photoréacteur type cascades est montré sur la figure I.13. Il s'agit d'un photoréacteur solaire à l'échelle pré-industrielle ou pilote qui a été développé à la plate-forme solaire d'Almería en Espagne. Il se compose d'un escalier de 21 marches en acier inoxydable, recouvert par une vitre en Pyrex (transparente aux UV) afin de limiter l'évaporation de l'eau. Le photoréacteur, d'une surface captante de 1 m², est monté sur un support fixe incliné à la latitude du lieu de l'installation [52,54].



Figure I.12 : Photoreacteur à lit fixe.



Figure I.13 : Photoreacteur à lit fixe
- type cascade.

c. Photoreacteur à faible concentration photonique ou Compound Parabolic Collector Reactor (CPCR)

Le fonctionnement du CPCR est similaire au PTR. Il est formé de tubes de verre dans lesquels l'effluent à traiter est en écoulement piston. La différence entre ces deux systèmes se situe au niveau du collecteur solaire. Un PTR possède un miroir parabolique ayant le tube de verre dans sa ligne focale. Seule la lumière perpendiculaire au réacteur est utilisée pour l'activation du photocatalyseur. Le collecteur d'un CPCR consiste en deux miroirs semi-circulaires mis côte à côte, prolongés sur leur bord externe par une extension parabolique dont la ligne focale se situe à la connexion des deux demi-cercles, là où se trouve le tube de verre où a lieu la réaction photocatalytique. Grâce à cette géométrie particulière, la lumière venant de toutes les directions et frappant le collecteur est redirigée vers le tube. La lumière n'est quasiment pas concentrée mais toute la lumière diffuse, ou directe, peut être utilisée pour activer le catalyseur [55]. Le catalyseur peut être employé en suspension dans l'effluent à traiter ou en supporté sur un support placé à l'intérieur du tube de verre.



Figure I.14:Photoreacteur à faible concentration photonique.

Le développement de réacteurs photocatalytiques de taille pilote ou industrielle apparaît être aujourd'hui une problématique essentielle en vue du développement commercial de la photocatalyse. C'est une technique d'oxydation avancée possédant de nombreux atouts, mais encore sous-utilisée du fait de sa relative confidentialité. Le développement de prototypes efficaces permettrait la mise en place de pilotes directement sur sites industriels pour assurer le traitement d'effluents pollués. C'est dans cette optique que le traitement de deux types d'effluents potentiellement intéressants à dégrader par photocatalyse en raison de leur faible biodégradabilité a été envisagé [52].

I.8. Sources lumineuses

Il existe différents types de sources lumineuses dont le spectre d'émission, la puissance et la géométrie sont variables. Ce qui permet de choisir la source la mieux adaptée à la réaction considérée. Les sources lumineuses les plus utilisées en photocatalyse sont : la lumière solaire (naturelle) et la lumière créée par des lampes (artificielles).

I.8.1. Irradiation solaire

Le soleil est une source inépuisable d'énergie. C'est un énorme réacteur qui envoie en moyenne à la surface de la Terre $1,5 \cdot 10^{18}$ kWh par an, ce qui représente approximativement 28 000 fois la consommation mondiale annuelle. Les radiations hors de l'atmosphère ont une longueur d'onde comprise entre 200 et 50 000 nm qui est réduite entre 300 et 3000 nm lorsqu'elles atteignent la surface, du fait de l'absorption par les différents composés atmosphériques (ozone, oxygène, dioxyde de carbone, ...). Les radiations qui atteignent la terre sans être absorbées ou dispersées sont appelées radiations directes. Les radiations qui atteignent la terre en étant dispersées sont appelées radiations diffuses, et la somme des deux représente la radiation globale [56].

La photocatalyse hétérogène repose sur l'irradiation d'un semi-conducteur par un rayonnement U.V. Le rayonnement U.V. possède plus de propriétés quantiques que le rayonnement visible ou infrarouge. La lumière ultraviolette est généralement scindée en trois parties suivant les effets qu'elle produit. Ainsi on a [56]:

- ❖ La région UV-A (315 – 400 nm), qui est le type de rayonnement le moins nuisible. On l'appelle souvent lumière noire, elle est utilisée pour exciter des matériaux fluorescents pour émettre une lumière visible, qui apparaît dans le noir. C'est le domaine de rayonnement le plus utilisé en photocatalyse. En effet c'est dans ce domaine qu'absorbe le semi-conducteur.
- ❖ La région UV-B (280 – 315 nm) est typiquement la plus destructrice, parce que l'énergie du rayonnement est suffisante pour créer des dommages aux tissus biologiques. Ce domaine de rayonnement est connu pour provoquer des cancers. Il peut être complètement absorbé par l'atmosphère.
- ❖ La région UV-C (100 – 280 nm) est complètement absorbée par l'air. Quand les photons UV-C entrent en collision avec de l'oxygène de l'air, le transfert d'énergie est suffisant pour former de l'ozone. Les lampes UV-C sont utilisées pour le traitement de l'eau car le rayonnement permet de tuer les bactéries.

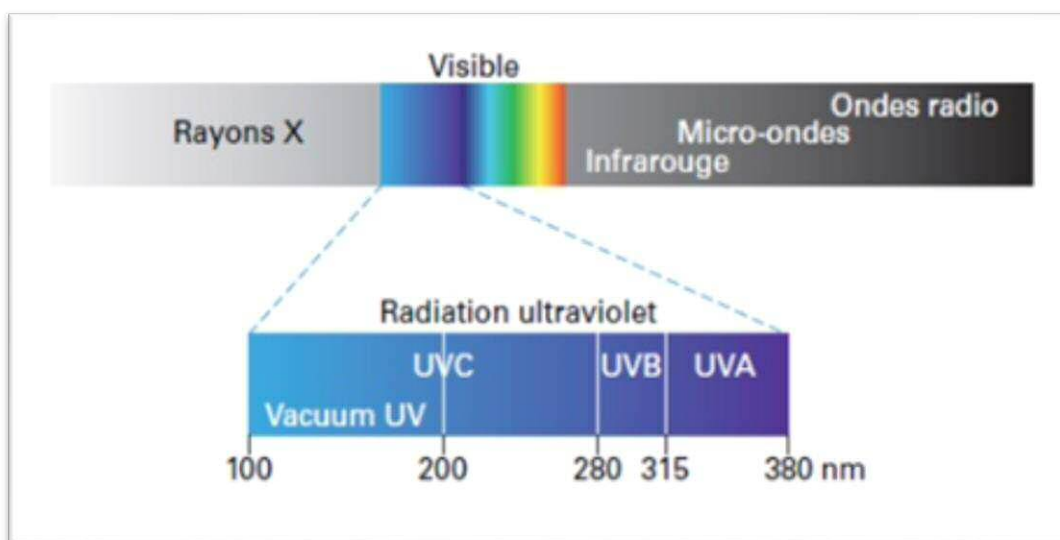


Figure I. 15 : Spectre solaire.

I.8.2. Irradiation artificielle

Les sources artificielles d'irradiation sont nombreuses et variées. Différentes lampes ont été utilisées en photocatalyse. Elles permettent la production des radiations pour différents domaines de longueur d'onde. Le choix d'une lampe se fait suivant l'énergie de réaction requise dans le processus. En 1997, *Augugliaro et al.* [57] ont relevé quatre types de sources de radiation :

- ❖ Les lampes à arc: l'émission est obtenue par un gaz activé par collisions avec des électrons accélérés par une décharge électrique. Le gaz activé est en général du mercure et/ou du xénon;

- ❖ Les lampes fluorescentes: l'émission est obtenue par l'excitation de substances fluorescentes, déposées dans un cylindre, par décharge électrique réalisée dans le gaz à l'intérieur du cylindre. Généralement, ces lampes émettent dans la région visible, mais

certaines lampes aux actinides ont une émission dans le proche U.V. Il est évident que le spectre d'émission dépend de la nature de la substance fluorescente utilisée. La puissance de ces lampes est relativement faible, environ 150 W ;

❖ Les lampes incandescentes: l'émission est obtenue par chauffage à très haute température d'un filament, de nature variable, par circulation d'un courant électrique ;

❖ Les lasers: ils sont fréquemment utilisés en photochimie et dans bien d'autres domaines. Ils produisent des radiations cohérentes et de très fortes intensités.

Cependant, il convient de noter que les lampes à arc ainsi que les lampes fluorescentes sont les plus utilisées [58,59]. En effet, en utilisant le mercure ou le xénon, le spectre d'émission est très proche du spectre solaire. De plus, ces lampes émettent peu de chaleur par rapport aux autres lampes (incandescence et laser).

I.9. Etats de l'art des travaux antérieurs

Depuis 1972 ou *Fujishima et Honda* [60] ont démontré la décomposition de l'eau par photocatalyse, plusieurs chercheurs ont étudié ce procédé où ils ont montré l'efficacité de cette technique qui a été appliquée pour la dégradation de divers polluants comme les pesticides et les colorants.

En 2014, *Chayene et al.* [61] ont synthétisé 3 catalyseurs: Zn_2SnO_4 , $ZnAl_2O_4$, $ZnFe_2O_4$ afin de tester leur activité photocatalytique pour la dégradation du phénol. Une quantité de 0,15 g de chaque catalyseur a été testée pour la dégradation d'une solution aqueuse de phénol de concentration initiale égale à 20 mg/L, après 240 min d'irradiation, ils ont constaté que la dégradation était moins de 5 % en utilisant $ZnFe_2O_4$ et que l'activité photocatalytique du $ZnAl_2O_4$ était quasiment nulle contrairement au Zn_2SnO_4 qui a une activité photocatalytique assez intéressante, le rendement d'abattement était de 98% au bout de 240min. La minéralisation du phénol a atteint 80% au bout de 360min d'irradiation.

Wang et al. [62] ont synthétisé en 2014, $MoS_2/Bi_2O_2CO_3$ par une méthode hydrothermique simple à 200 C° pendant 2h avec l'addition de MoS_2 à la suspension du précurseur $Bi_2O_2CO_3$, le catalyseur obtenu avait une meilleure activité photocatalytique que celle du $Bi_2O_2CO_3$ pour la dégradation du rhodamine B sous irradiation UV. La quantité de MoS_2 ajoutée a été variée de 0,2 à 2% en poids, la meilleure efficacité du $MoS_2/Bi_2O_2CO_3$ a été enregistrée pour une quantité de 0,5% de MoS_2 .

En 2014, *Ferrari-Lima et al.* [63] ont synthétisé un mélange TiO_2/ZnO et $N-TiO_2/ZnO$ par la méthode sol - gel, la calcination a été effectuée sous deux températures 380 et 500°C pour chaque catalyseur, ces derniers ont été utilisés pour la dégradation du benzène, toluène et du xylène (BTX). Le catalyseur le plus efficace était $N-TiO_2/ZnO$ calciné à 500°C avec un rendement de 80% après 120 min d'irradiation.

JinxiaShu et al. [64] en 2014 ont préparé un catalyseur $AgCl/Ag$ afin de l'utiliser pour la photodégradation de quatre polluants organiques récalcitrants (méthylorange, bleu de méthylène, rhodamine B, 4-nitrophenol) sous irradiation UV et solaire, tout d'abord ils ont évalué son activité photocatalytique en le comparant avec le TiO_2 commercial (Degussa, P25). A cet effet, ils ont utilisé 100 mg de chaque catalyseur pour la

photodégradation de l'orange de méthyle (10mg/L) sous irradiation UV. Le rendement d'abattement obtenu est de 95% en utilisant AgCl/Ag, alors qu'il ne dépasse pas les 5% pour le TiO₂.

En 2013, *Filipe et al.* [65] ont étudié la persistance du thirame (fongicide) dans les eaux à traiter. La solution du thirame a été irradiée par un simulateur solaire. A une concentration initiale du thirame de 2 mg/L, le temps de demi-réaction était de 28 minutes et la cinétique de la réaction est de pseudo-premier ordre.

En 2013, *Khalfaoui-Boutoumiet al.* [66] ont synthétisé et caractérisé un nouveau catalyseur (TiO₂-Mt/PTP-SDS). Son activité a été testée sur la dégradation de la Rhodamine 6G(R6G) avec plusieurs procédés, sous simulateur de rayonnement solaire à 400W/m², sonocatalyse à 500kHz (30W) et la sono-photocatalyse. Les résultats cinétiques ont donné des taux de dégradation important et en particulier avec le procédé de sono-photocatalyse

En 2013, *NiyazAMir et al.* [67] ont montré l'efficacité du TiO₂ pour la photodégradation d'un insecticide (Thiamethoxam), la cinétique de dégradation est d'ordre 1, elle est influencée par un certain nombre de paramètres à savoir la concentration initiale du Thiamethoxam, le pH du milieu, la concentration du TiO₂ et l'ajout d'accepteur d'électron qui augmente notablement la photodégradation. Ils ont aussi déterminé les produits intermédiaires en utilisant la GC-MS.

En 2013 *KashifNaeem et al.* [68] ont étudié la photodégradation du phénol et du 4-chlorophenol dans une suspension aqueuse de TiO₂ sous irradiation UV ainsi que l'effet de différents supports (AC, SiO₂, ZSM-5) mixer physiquement avec le TiO₂, ils ont constaté que l'utilisation de ces supports augmente la photodégradation du phénol et du 4-chlorophenol (4-CP), le meilleur rendement a été obtenu en utilisant le support AC, 87.6% pour le phénol et 89.7% pour le 4-chlorophenol après 120 min d'irradiation.

En 2013 N.A. *Ramos-Delgado et al.* [69] ont synthétisé le TiO₂ et le WO₃/TiO₂ avec deux pourcentages différents de WO₃ (2 et 5%) par la méthode sol gel, puis ils les ont utilisés pour la photodégradation d'un pesticide malathion sous irradiation solaire. Le WO₃/TiO₂ (2%) a la meilleure activité photocatalytique avec un taux de minéralisation de 76% en 300 min comparativement à WO₃/TiO₂ (5%) et le TiO₂ qui ont une minéralisation de 28 et 47 % respectivement.

En 2012 *Vincenzo et al.* [70] ont étudié les mécanismes d'oxydation photocatalytique hétérogène en présence de TiO₂ pour la conversion des composés organiques aliphatiques et aromatiques. L'objectif était de clarifier les étapes de la photo-oxydation des différentes classes de composés et de les relier avec les propriétés du catalyseur et les conditions expérimentales utilisées. Les résultats obtenus par ces chercheurs ont montré que la photodégradation était totale et ont confirmé que non seulement le trou photogénéré mais également les radicaux OH[•] étaient impliqués dans l'oxydation des substrats.

En 2012, *Ortega-Liébana et al.* [71] ont comparé la dégradation Photocatalytique de 3-chloropyridine par photocatalyse hétérogène en présence du TiO₂ et homogène (photo-Fenton) en employant deux sources d'irradiation lumineuse (UV, simulateur solaire). Une minéralisation complète a été obtenue dans les deux cas bien que les temps

exigés dans le processus de photo-Fenton étaient 5 fois moins important. Les résultats trouvés à l'échelle de laboratoire (20 mL de solution) ont été extrapolés avec succès à une plus grande échelle (30 L) démontrant de ce fait la validité de la méthode pour le traitement des eaux polluées.

En 2012, l'étude de *Yelda et al.* [72] sur la dégradation photo catalytique de céfazoline a été effectuée dans des suspensions aqueuses du dioxyde de titane seul ou dopé par l'azote en présence d'irradiation U.V. et la lumière du soleil. Le dioxyde de titane dopé avec différentes teneurs en azote a été préparé par le procédé d'imprégnation à voie humide. Un rendement de 53% a été obtenu au bout de 60 min de temps pour la dégradation de la céfazoline en utilisant le système U.V./TiO₂. Une plus grande activité photo catalytique pour la dégradation de ce polluant a été obtenue dans le cas de N-TiO₂, soit une élimination de 76% au bout de 50 min. Le TiO₂ dopé par l'azote a montré également une importante activité photo catalytique sous irradiation par les rayons solaires, une dégradation de 80% de céfazoline a été obtenue dans seulement 30 min.

En 2011, *Oller et al.* [73] ont effectué une recherche combinant les POAs (comme une étape de prétraitement ou de post-traitement) et des technologies de bioremédiation pour la décontamination d'un large éventail d'eaux usées industrielles, synthétiques et réelles. Un accent particulier a été également mis sur des études récentes et des systèmes combinés à grande échelle dans les pays méditerranéens développés pour le traitement des eaux usées non biodégradables et leurs réutilisations. L'évaluation globale du travail a été faite sur la cinétique de dégradation et sur la modélisation du réacteur du procédé combiné, et aussi le mécanisme de dégradation des contaminants primaires et les espèces intermédiaires. En outre, un meilleur modèle économique a été développé pour estimer le coût de ce procédé combiné afin d'étudier des eaux de caractéristiques différentes.

En 2011, *Bernabeu et al.* [74] ont étudié l'eau prélevée à la sortie d'une station de traitement des eaux usées au sud-est de l'Espagne par photo catalyse solaire en présence de TiO₂. Une analyse préliminaire a révélé la présence de quantités importantes de neuf polluants émergents: triméthoprim, l'ofloxacine, l'enrofloxacin, la clarithromycine, l'acétaminophène, le diclofénac, la caféine, la carbamazépine et le thiabendazole; et des traces de deux autres polluants ont été détectées, à savoir l'acétamipride et l'érythromycine. L'irradiation de l'effluent en présence de TiO₂ conduit à une élimination significative de tous ces polluants émergents. En plus de cela, les pourcentages d'élimination des bactéries fécales sont proches de 100%.

En 2011, *Tassalit et al.* [75] ont mené une étude afin d'évaluer l'efficacité de la dégradation de la tylosine par les radicaux hydroxyles OH^{*} en milieu aqueux en utilisant une suspension de TiO₂ (Degussa P-25) sous une lumière UV a (365 nm). Un taux d'élimination de 97% a été obtenu au bout de 60 minutes avec une vitesse d'écoulement et une concentration de catalyseur égale à 3.78 ml/s et 0.05 g/l respectivement. Ces auteurs ont trouvé également que la vitesse de la photodégradation augmente avec la diminution de la concentration de tylosine de 30 à 5 mg/L. cette dégradation suit la cinétique de pseudo premier ordre et le modèle de Langmuir-Hinshelwood est bien respecté.

En 2010, **Tomasević et al.** [76] ont étudié la dégradation par Photo-Fenton du méthomyl dans l'eau en utilisant la zéolite Fe-ZSM et le montmorillonite d'AlFe-pillared comme catalyseurs sous l'irradiation d'une lampe d'halogène. Les résultats ont prouvé que la minéralisation a mené à la formation des ions de sulfate, de nitrate et d'ammonium. La disparition complète de 16,22 mg/L de pesticide pur et une élimination de 100% et de 80% COT s'est produite à moins de 4 h en utilisant 5 g/L et 1g/L de zéolite Fe-ZSM-5, respectivement. Le Fe-ZSM-5 s'est avéré un meilleur catalyseur.

En 2010, **RAO et al.** [77] ont étudié l'influence du peroxyde d'oxygène H₂O₂ sur la photodégradation du linuron avec le TiO₂ P25 en suspension et sous irradiation de la lumière visible à 419 nm. L'élimination passe de 10% à 100% par simple ajout de H₂O₂ après 3 heures d'irradiation. La photo catalyse par TiO₂ en présence de H₂O₂ sous irradiation UV peut être optimisée par ajustement de la dose de TiO₂ la concentration initiale du H₂O₂ et le pH initiale du système. Le taux d'élimination du linuron augmente avec l'augmentation de la dose de TiO₂, la concentration initiale du H₂O₂, n'a pas montrer une influence significative sur la vitesse de réaction, le pH neutre a été jugé favorable pour la photo dégradation.

En 2009, **Le Vinh Hoang**[78], a étudié la dégradation de trois composés organiques à savoir le chloro-4phénol, le nitro-4 phénol et l'acide succinique par plusieurs procédés d'oxydation avancés (couplage H₂O₂/UV, couplage O₃/H₂O₂, ozonation catalytique, irradiation par UV et photocatalyse), il a constaté d'après les résultats obtenus lors de son étude que le procédé UV/H₂O₂ est le procédé d'oxydation avancé le moins consommateur d'énergie et le meilleur procédé pour la minéralisation des polluants récalcitrants qui persistent dans l'environnement.

En 2009, **Ouidri et al.**[79] ont testé la photo-oxydation du Toluène en utilisant le TiO₂/Mont et le TiO₂ P25 Degussa comme photo catalyseurs. Le TiO₂-montmorillonite a montré une activité supérieure à celle du TiO₂ P25, cela est dû probablement à la différence de leurs surfaces spécifiques et à la nature hydrophobique du TiO₂/Mont. Les taux d'abattement obtenus au bout de 60 min de traitement sont 48% et 27% pour le TiO₂/Mont et le TiO₂ P25 respectivement.

En 2009, **Damardji et al.** [80], ont préparé un photo catalyseur (TiO₂/Mont) par deux méthodes différentes, l'une par Micro-ondes pendant 10 minute à 700W et l'autre par méthode conventionnelle au four à 673 °K. L'analyse par DRX a montré la présence de 100% d'anatase et un taux de cristallinité un peu plus grand obtenu par la méthode de micro-onde. Des essais préliminaires sur la dégradation du Rouge Solophenyle 3BL ont montré que le taux d'adsorption était de 1,4 à 3 fois plus grand pour le catalyseur préparé par micro-onde que celui préparé par la méthode conventionnelle et le TiO₂Degussa P25. Ces mêmes auteurs **Damardji et al.**[81], ont testé l'efficacité du catalyseur TiO₂/Mont préparé par micro-onde pour la photo dégradation du Solophenyle Rouge 3BL (un colorant azoïque). Ils ont remarqué que le pH de la solution a une influence importante sur la dégradation de ce colorant où la constante de vitesse de dégradation passe de 0,0006 à 0,0966 min⁻¹ pour des pH allant de 2,5 à 11 respectivement.

En 2008, **Rezalaet al.**[82] ont étudié les Ti-PILC comme photocatalyseurs pour l'oxygénation sélective pour différents alkyl-aromatiques, l'opération s'est produite en utilisant l'oxygène (O₂) comme oxydant sur des rayonnements proches de l'UV. Ils ont

essayé de trouver les conditions de réaction appropriée, avec une sélectivité allant jusqu'à 90% qui est supérieure à celle obtenue avec du TiO₂ P25 Degussa.

En 2008, *Laoufi et al.* [83] ont évalué l'efficacité de l'oxydation photo catalytique du phénol en présence d'une suspension de dioxyde de titane (TiO₂ P25) dans un réacteur hélicoïdale, et sous différentes conditions opératoires (concentration initiale en phénol, concentration du catalyseur, pH, puissance de la lampe). Ils ont constaté que la cinétique de dégradation du phénol était du pseudo-premier ordre et que le modèle de Langmuir-Hinshelwood était respecté de manière satisfaisante. Un taux de dégradation de 99% a été obtenu après 6 heures d'irradiations.

En 2008, *Tamimi et al.* [84] ont testé l'efficacité d'une autre technique de dégradation du méthomyl, il s'agit du procédé Fenton (H₂O₂/Fe²⁺) et de photo-Fenton (H₂O₂/Fe²⁺/UV). Ils ont constaté que le taux de dégradation dépend fortement du pH, de la concentration initiale du pesticide, du H₂O₂, Fe²⁺, et le rapport molaire [H₂O₂]₀/[Fe²⁺]₀. Les conditions optimales ont été obtenues à pH = 3 pour les procédés H₂O₂/Fe²⁺ et le H₂O₂/Fe²⁺/UV. Les résultats de l'étude ont prouvé que le procédé photo-Fenton était efficace et économique pour le traitement du méthomyl dans des conditions acides (pH = 3) avec une dégradation de 100% du méthomyl en 30 minutes de traitement seulement.

En 2007, *Menager et al.* [85] ont étudié la photo dégradation des pesticides organophosphorés, azinphos-méthyle et 1,2,3-benzotriazin-4(3H)-one dans une solution aqueuse par excitation avec la lumière UV de longueur d'onde comprise entre 254-313 nm. Ils ont constaté que la lumière UV. Influence sur la dégradation de ces pesticides. L'élimination de ces derniers était de 50%.

En 2006, *Tamimi et al.* [86] ont étudié la dégradation photo catalytique du méthomyl dans une solution aqueuse de dioxyde de titane Degussa P-25 et sous une Lampe de 122 Watt. Après 04 heures d'irradiation UV, une dégradation totale avec une minéralisation de 80% ont été constatées avec la production du CO₂, H₂O₂, des ions de sulfate et d'ammonium. La cinétique de dégradation était du pseudo-premier ordre.

En 2006, *Oller et al.* [87] ont étudié la faisabilité de l'application de la dégradation photo catalytique sur six pesticides (cymoxanil, méthomylique, oxamyl, diméthoate, pyrimethanil et telone) sous irradiation solaire. Ils ont étudié deux systèmes, à savoir la photo catalyse hétérogène avec le dioxyde de titane et la photo catalyse homogène par photo-Fenton. Des essais ont été réalisés avec une concentration initiale en pesticide de 50 mg/L et une concentration en TiO₂ de 200mg/L et 20 mg/L en Fer. Une minéralisation de 80 % a été atteinte avec tous les pesticides testés au bout d'un temps inférieur à 236 minutes.

Chapitre II :
Installations
expérimentales
& méthodes de mesure

Dans cette partie du travail, nous allons présenter le matériel utilisé ainsi que les méthodes suivies pour la photodégradation des polluants organiques et plus précisément un colorant et un pesticide (tartrazine et linuron) choisis lors de cette étude ainsi que le montage et les protocoles expérimentaux utilisés.

II.1. Installations expérimentales

La photodégradation des polluants émergents étudiés ainsi que les conditions opératoires optimales, ont été évaluées à partir de deux conceptions différentes de photoréacteurs. Ces dispositifs expérimentaux opèrent en utilisant un circuit fermé de solution polluée (système à recyclage).

❖ Le premier dispositif est un photoréacteur hexagonal en verre à double parois qui fonctionne en présence de la lumière UV artificielle, nous avons placé 06 plaques en verre sur lesquelles nous avons fixé le catalyseur. Ce dispositif est schématisé sur la figure II.1. Ce réacteur traite un volume de 08 litres. Ce volume est recirculé dans le réacteur en utilisant une pompe solaire alimentée par des panneaux photovoltaïques. .

❖ Le deuxième dispositif est un photoréacteur solaire à ruissèlement avec un support ondulé en plastique de 93cm de longueur et 50 cm de largeur. Ce support se compose de 14×2 ondulations sur lesquelles nous avons fixé le photocatalyseur, (TiO_2 ou ZnO). Il traite une solution polluée d'une capacité de 08 litres. Cette solution est recirculée dans le système en utilisant la même pompe solaire que dans le premier système.

❖ Le troisième est un système hybride regroupant les deux dispositifs afin d'assurer un traitement en continu. Ce système est schématisé sur la figure II.2.

Les différents systèmes opèrent en recirculation pendant cinq heures en prélevant des échantillons de 05 ml de solution au niveau du réservoir chaque 10 minute.

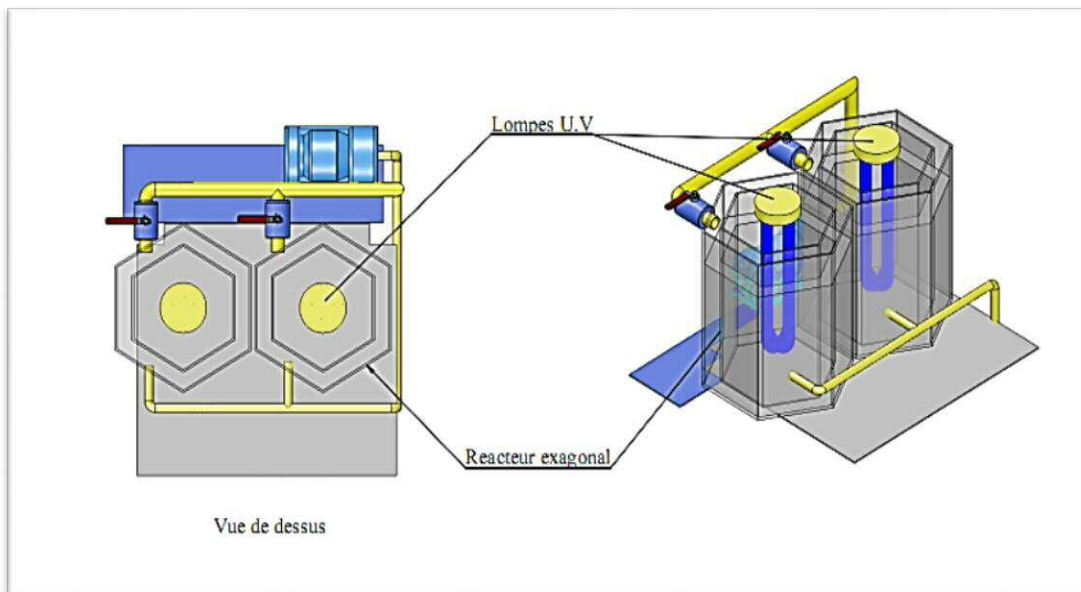


Figure II.1 : Schéma du photoréacteur hexagonal.

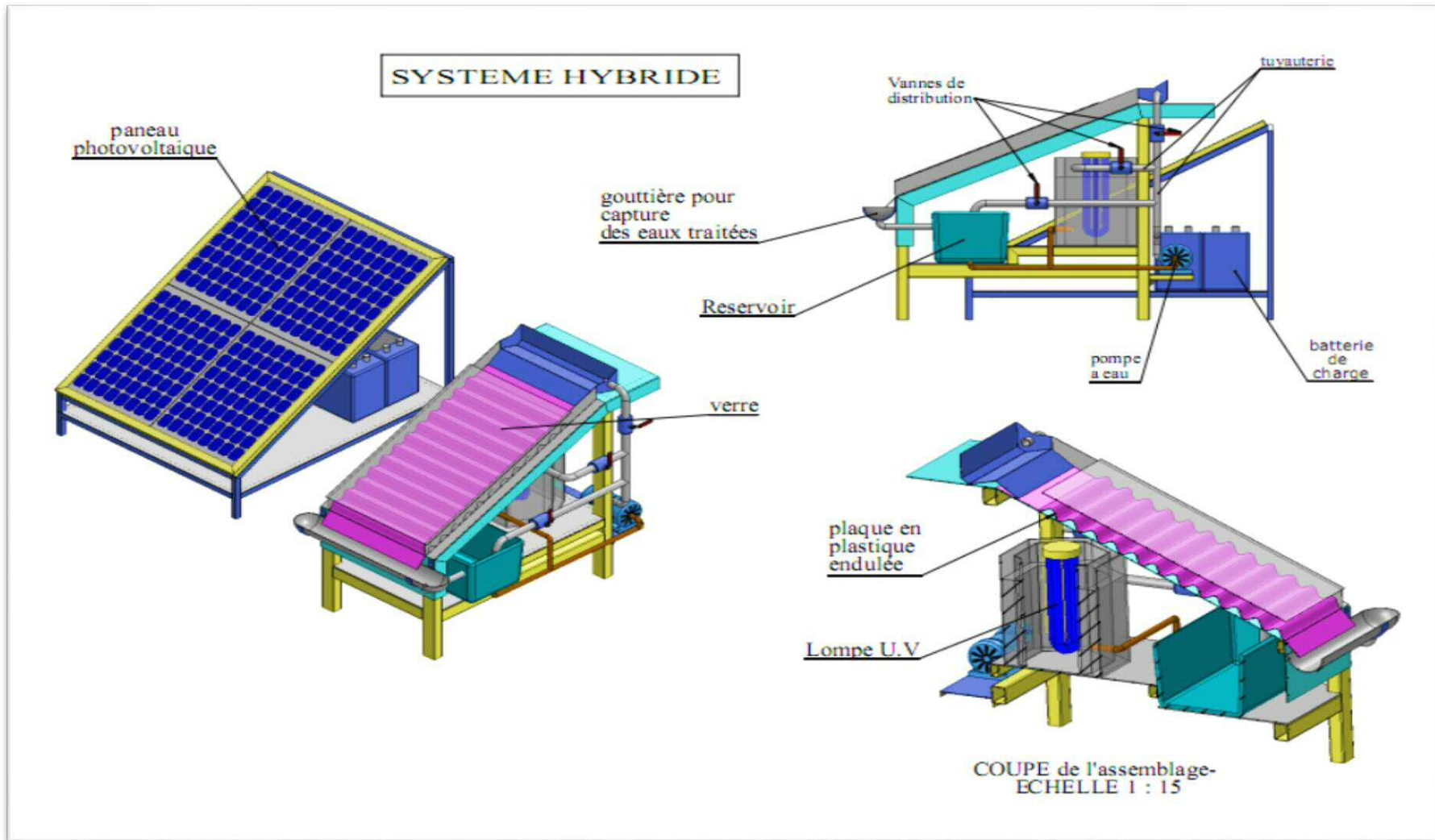


Figure II.2:Schéma de l'installation expérimentale

II.2. Photocatalyseurs

Deux types d'oxydes métalliques sont utilisés comme catalyseurs :

❖ Le dioxyde de titane de type TiO₂ P-25 utilisé pour la plupart des expériences est commercialisé par la société Degussa. Sa surface spécifique est de 50 m² g⁻¹ et la taille moyenne des particules est de l'ordre de 22 nm.

❖ L'oxyde de zinc (ZnO) a été fourni par Sigma Aldrich Chemical Company avec une pureté de 99%, une surface spécifique de 9 m²/g et une taille moyenne des particules de 30 nm.

Dans un précédent travail [88], ces deux catalyseurs ont fait l'objet d'une caractérisation détaillée dont les principaux résultats sont présentés dans l'annexe II.

Dans cette annexe on trouvera également un aperçu sur les propriétés structurales de ces deux catalyseurs.

II.3. Source d'irradiation

L'objectif de ce travail est d'évaluer la performance d'un système hybride de deux photoréacteurs utilisant à la fois une source d'irradiation naturelle solaire et une autre artificielle en utilisant une lampe UV de 24 Watts de puissance. Ce photoréacteur est alimenté par des panneaux photovoltaïques afin de lui assurer une autonomie énergétique.

a. Rayonnement solaire

Le flux solaire est mesuré à des intervalles de temps de 5 minutes, entre 9 heures et 15 heures (période d'expérimentation), en utilisant un pyranomètre (KIPP & ZONZN, CMP11) couplé à un logiciel d'acquisition de données. Ces expériences ont été effectuées à l'Unité de Développement des Equipements Solaires (UDES) située à Bou-Ismaïl, plus précisément sur la façade nord-Algérien à 36°39' de latitude, 2°42' de longitude et à environ 5 m d'altitude. Un exemple d'un spectre solaire d'une journée typique bien ensoleillée est représenté sur la figure II.3.

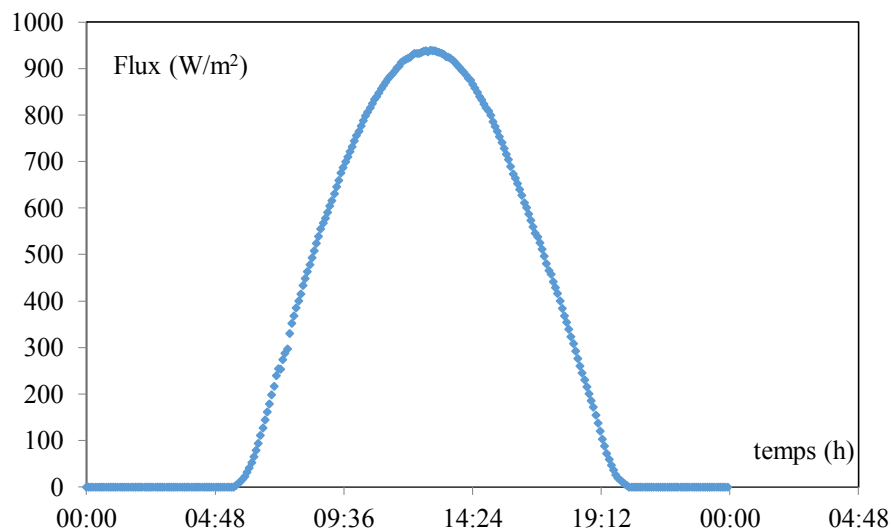


Figure II.3: Evolution temporelle du flux lumineux durant une journée ensoleillée typique à l'UDES.

b. Rayonnement artificiel

La source lumineuse utilisée est une lampe UV de type PL-L24W/10/4P de 24 Watt de puissance avec un maximum d'émission à 365 nm. La distribution spectrale de la lampe (données Philips) est donnée dans la Figure II.4.

Deux lampes visibles de 100 et 200 watts ont été également utilisées afin de tester leur efficacité.

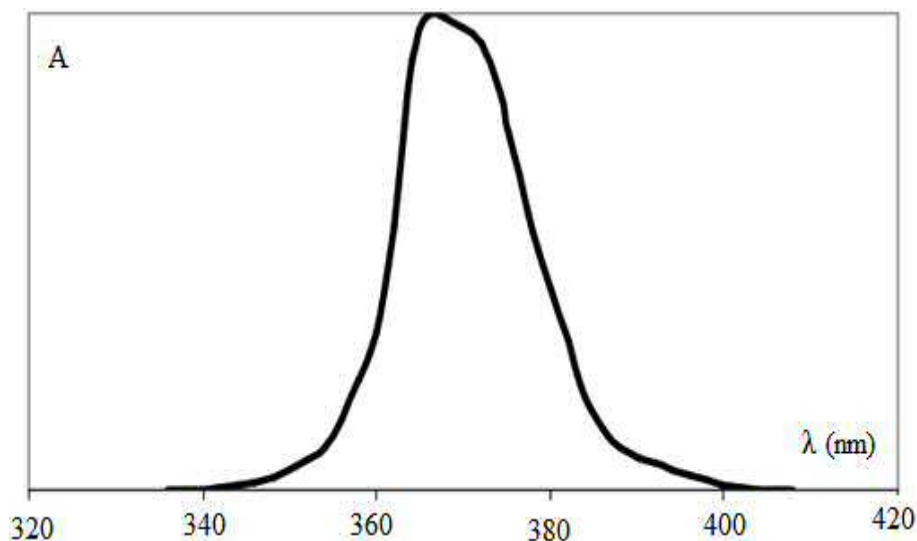


Figure II.4 :Distribution spectrale de la lampe Philips PL-L 24W/10/4P.

II.4. Réactifs chimiques

Les différentes solutions étudiées ont été préparées avec :

- ❖ l'eau de robinet pour les solutions synthétiques de colorant (tartrazine);
- ❖ l'eau distillée pour les solutions synthétiques du pesticide (linuron);

Les propriétés physico-chimiques ainsi que les structures des polluants utilisés dans ce travail (Tartrazine et Linuron) sont présentées dans l'annexe II.

Le pH initial des solutions a été ajusté en utilisant une solution d'acide chlorhydrique HCl 1M et une solution de soude NaOH 3M. Ces différents produits ont été fournis par BIOCHEM ChemoPharma.

II.5.Méthodes de mesure et d'analyse

II.5.1.Concentration de polluants

La spectrophotométrie est la mesure quantitative de lumière qu'une substance chimique absorbe en faisant passer un faisceau lumineux à travers l'échantillon dans un spectrophotomètre.

L'évolution de la concentration résiduelle des polluants en fonction du temps a été déterminée à partir d'un spectromètre UV-Visible à double faisceau de type Shimadzu UV1800 couplé à un logiciel d'acquisition des résultats UV Prob en suivant le défilement des spectres UV-Visible à une longueur d'onde variant de 200 à 300 nm pour le linuron et de 350 à 500 nm pour la tartrazine. Le spectre d'absorption de

linuron indique une longueur d'onde maximale à $\lambda=245$ nm, tandis que pour la tartrazine une longueur d'onde de $\lambda=427$ nm est observée. Cette longueur d'onde a été obtenue après avoir effectué un balayage spectral sur des échantillons de chaque composée étudié. Elle correspond à un maximum d'absorbance. Les spectres UV du linuron et de la tartrazine sont représentés dans la Figure. II.5. Les courbes d'étalonnage du spectrophotomètre sont représentées en Annexe II.

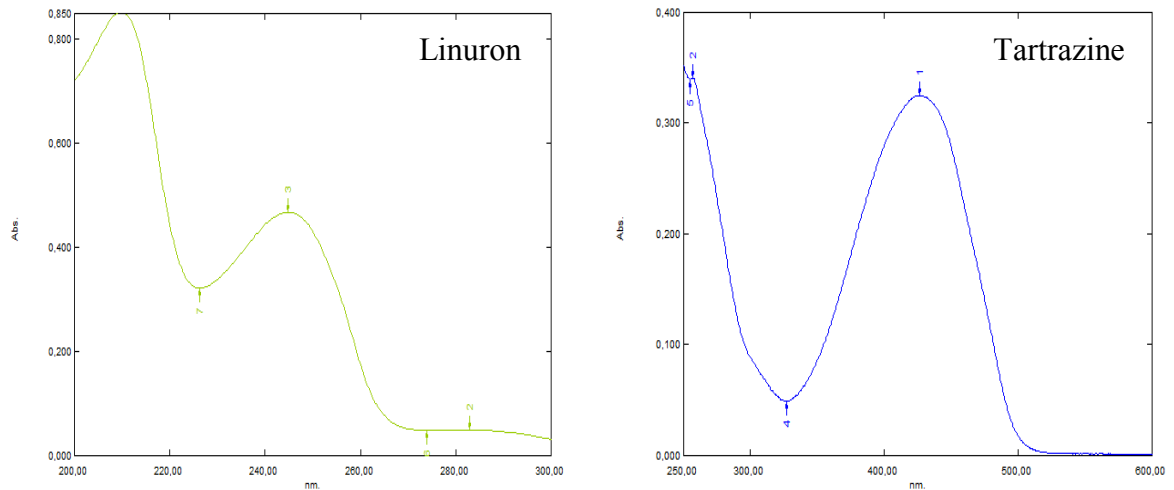


Figure II.5: Spectre UV de la tartrazine et du linuron.

II.5.2.Mesure du pH

Le pH de la solution a été mesuré à l'aide d'un multi-paramètre de type Consort C3010 équipé d'une électrode combinée de marque WTW. Le pH a été ajusté à l'aide d'une solution d'acide chlorhydrique (HCl) ou par l'hydroxyde de sodium (NaOH).

Chapitre III: Résultats expérimentaux & Discussion

Dans ce chapitre nous représenterons les résultats obtenus lors de cette étude et cela afin de montrer l'efficacité du procédé photocatalytique en utilisant l'énergie solaire ou artificielle.

Afin de comprendre le fonctionnement du procédé de la dégradation ainsi que la codégradation photocatalytique des micropolluants étudiés (tartrazine et linuron), nous nous sommes intéressés à l'effet de nombreux paramètres à savoir :

- ❖ La nature du catalyseur ;
- ❖ La concentration initiale en polluant ;
- ❖ Le pH de la solution;
- ❖ La nature de la source d'irradiation et son intensité;
- ❖ Le type de photoréacteur utilisé.

III.A. Réacteur à lit fixe solaire

III.A.1. Photodégradation de la tartrazine

Cette étude a été précédée par des tests préliminaires afin de déterminer le procédé le plus performant parmi ceux intervenant dans la photocatalyse à savoir : l'adsorption, la photolyse ou bien la photocatalyse proprement dite.

III.A.1.1. Comparaison entre les différents procédés de dégradation de la tartrazine

Dans cette étude la tartrazine a été soumise à différents procédés: une adsorption où la solution est mise en contact avec le catalyseur qui joue le rôle d'adsorbant sans aucun contact avec une source lumineuse, une photolyse où le polluant est mis en contact avec de la lumière naturelle en l'absence de catalyseur et une photocatalyse en présence du catalyseur et de la source de rayonnement UV (soleil).

Une étude comparative est donc réalisée entre la photolyse, l'adsorption et la photocatalyse pour l'élimination de la tartrazine et cela du 10 :00 h jusqu'à 14 :00 de l'après-midi et nous avons effectué une série d'essais en maintenant les conditions opératoires suivantes :

- ❖ Concentration initiale en tartrazine: 10 mg/L;
- ❖ Quantité de dioxyde de titane (TiO₂):0,3mg/cm²;
- ❖ Volume réactionnel : 8 L;
- ❖ Débit Q =60 ml/s ;
- ❖ pH libre (8,2-8,5).

La figure III.1 représente l'évolution de la concentration de la tartrazine en fonction du temps pour les différents procédés étudiés.

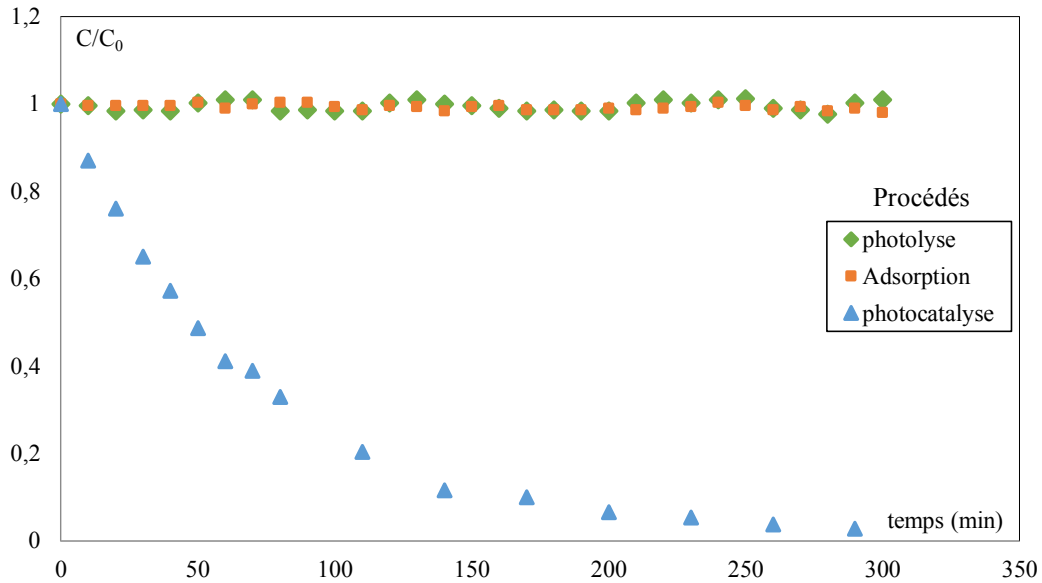


Figure III.1: Evolution temporelle de la concentration réduite de la tartrazine pour différents procédés (TiO₂/UV Solaire). C_{TAR}=10 mg.L⁻¹, C_{TiO2}= 0,3mg/cm² ; pH libre.

Les résultats obtenus montrent que la quantité du polluant éliminé lors de la photolyse et de l'adsorption est pratiquement négligeable, tandis que lors de la photocatalyse le taux de dégradation de la tartrazine augmente d'une façon remarquable pour atteindre un rendement de 97 % au bout de 300 min de traitement. A partir de ces résultats, nous pouvons dire que la photo catalyse apparaît comme une méthode de choix pour la dépollution des effluents tel que la tartrazine, cela rejoint la conclusion trouvée par *Gupta et al.* [89], qui confirme que la photocatalyse hétérogène est une méthode qui permet l'oxydation de la plupart des polluants organiques.

III.A.1.2. Effet de l'intensité du flux lumineux solaire

Dans le procédé de la photo catalyse hétérogène solaire, il est clair que plus le nombre de photons absorbés qui sont à la base de la réaction avec les molécules du substrat est grand, plus le nombre de radicaux OH^\cdot formés suite à la création des paires e^- /trou à la surface de la particule du photocatalyseur augmente. Afin d'étudier l'influence du flux lumineux sur le rendement d'abattement du polluant organique étudié, des expériences ont été menées sur la tartrazine durant deux journées différentes (ensoleillée et partiellement nuageuse) en gardant les mêmes conditions opératoires à savoir la concentration initiale, le pH de la solution et le débit de recirculation.

Les courbes de la figure III.2 représentent la variation temporelle de la concentration réduite de la tartrazine durant deux journées différentes (ensoleillée et partiellement nuageuse).

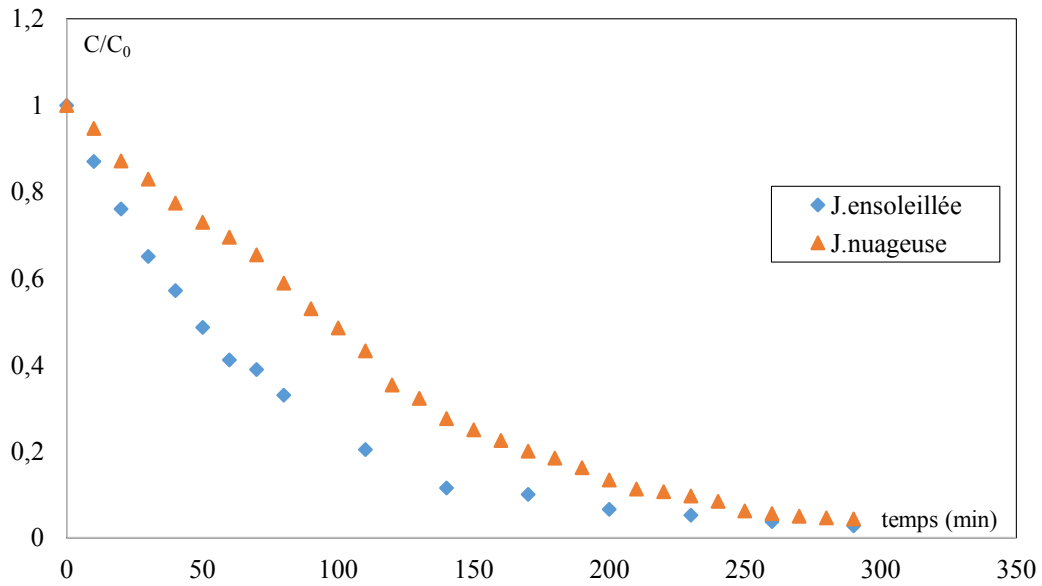


Figure III.2: Evolution temporelle de la concentration réduite de la tartrazine pour différents flux solaire (TiO₂ /UV Solaire). C_{TAR}=10 mg.L⁻¹; C_{TiO₂}= 0,3 mg/cm².

D'après les courbes de la figure III.2, il est évident qu'une meilleure dégradation de la tartrazine s'est produite durant la journée la plus ensoleillée correspondant au flux lumineux le plus important (voir Figure.III.3).

Les études réalisées sur la photodégradation de nombreuses molécules organiques [90-91] indiquent d'une manière générale que la cinétique est du pseudo premier ordre dont l'intégration de la vitesse se met sous la forme :

$$r = -\frac{dC}{dt} = K_{app}C \quad (III. 1)$$

Où r est la vitesse de réaction et k_{app} la constante de vitesse de réaction.

Afin d'estimer la cinétique des processus de dégradation en présence du photocatalyseur, la linéarisation de la relation nous donne:

$$\ln \frac{C}{C_0} = -K_{app} \cdot t \quad (III. 2)$$

En plus, pour une réaction de pseudo ordre 1, les temps de demi-vie sont calculés par la relation:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{K_{app}} \quad (III. 3)$$

Le tableau III.1 regroupe les valeurs des constantes de vitesse apparente, vitesse initiale et le temps de demi-réaction pour les deux journées de traitement.

Tableau III.1: Valeurs des constantes de vitesse, vitesse initiale et temps de demi-réaction pour différents flux solaires (TiO₂/UV Solaire)

	Flux solaire W/m ²	X% à 300 min	K _{app} (min ⁻¹)	r ₀ (mg/L.min)	t _{1/2} (min)	R ²
J. Ensoleillée	618	97	0,0144	0,1506	48	0,99
J. Nuageuse	503	95	0,0062	0,0650	112	0,99

Nous constatons d'après le tableau III.2 et les valeurs des constantes cinétiques que la vitesse de la réaction de photodégradation de la tartrazine augmente avec l'augmentation du flux lumineux. De plus, les vitesses initiales augmentent de 0,0650 à 0,1506 mg/L.min lorsque nous passons d'une journée nuageuse à une autre ensoleillée. L'apport d'énergie supplémentaire a permis la génération de radicaux libres en début de la réaction, ce qui, sans aucun doute, a une influence sur la constante cinétique apparente qui augmente dans le même sens [92]. Ce qui nous permet de déduire que la vitesse de dégradation augmente avec l'augmentation de l'intensité de la lumière UV.

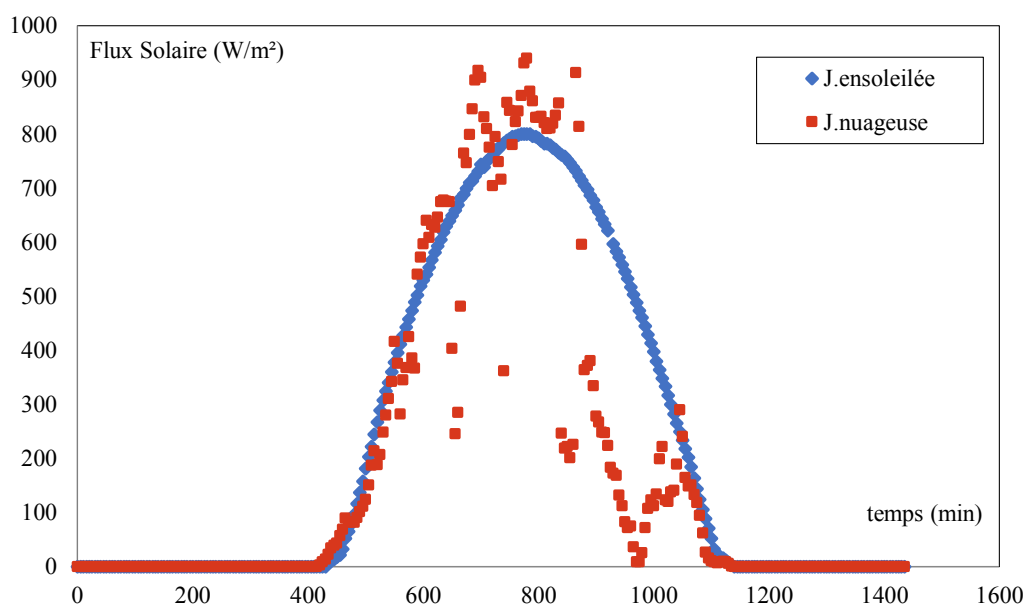


Figure III.3: Evolution temporelle du flux solaire.

III.A.1.3. Effet de la concentration initiale en tartrazine

Le but de ces essais est d'analyser et comprendre l'influence de la concentration initiale en tartrazine à traiter sur l'efficacité du procédé photo catalytique en présence des deux photocatalyseurs le dioxyde de titane (TiO₂) et l'oxyde de zinc (ZnO).

En effet, les réactions photo catalytiques connues comme étant des réactions de surface nécessitent l'adsorption du polluant par le catalyseur. Néanmoins, une certaine quantité de rayonnements U.V peut être absorbée par les molécules de polluant au lieu d'être adsorbée par la surface du catalyseur, il est donc nécessaire de déduire que la photo dégradation est fonction de la concentration en polluants. C'est pourquoi, une série

d'expériences a été effectuée en variant la concentration initiale du polluant dans une plage de 2,5 à 40mg/L tout en maintenant constantes les paramètres suivants:

- ❖ Volume réactionnel de 8 L ;
- ❖ Concentration du catalyseur de 0,3mg/cm² ;
- ❖ pH libre tartrazine (8,2-8,5) ;
- ❖ Débit Q =60 mL/s.

Les courbes traduisant l'évolution temporelle de la concentration réduite de la tartrazine pour les deux systèmes étudiés (TiO₂/UV Solaire) et (ZnO /UV Solaire) sont représentées dans les figures III.4 et III.5 respectivement.

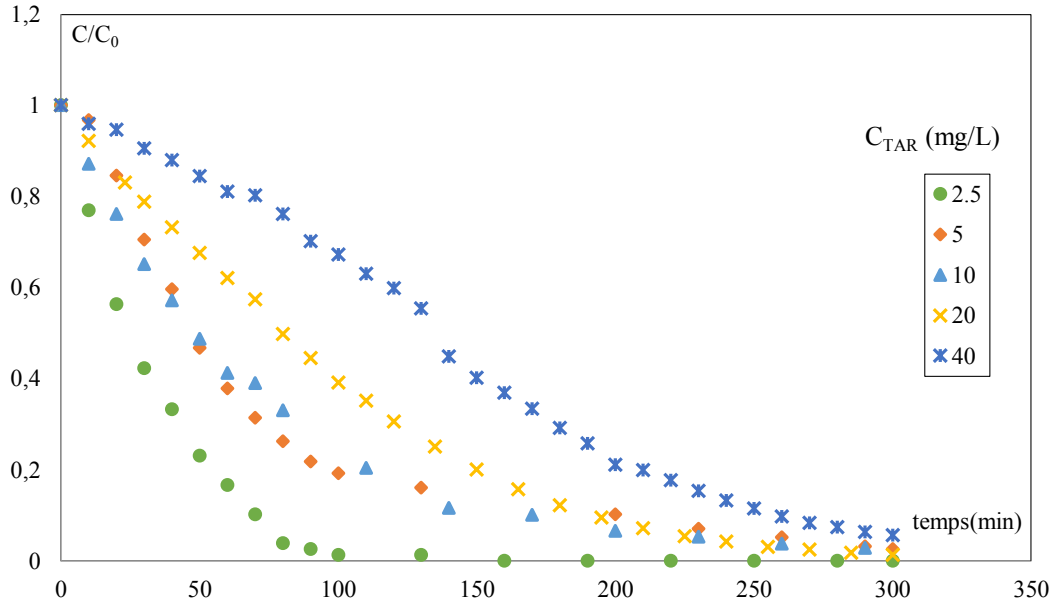


Figure III.4: Evolution temporelle de la concentration réduite pour différentes concentrations initiales en tartrazine (TiO₂/UV Solaire).

$C_{TiO_2}=0,3 \text{ mg/cm}^2$; $Q=60 \text{ mL/s}$; pH libre.

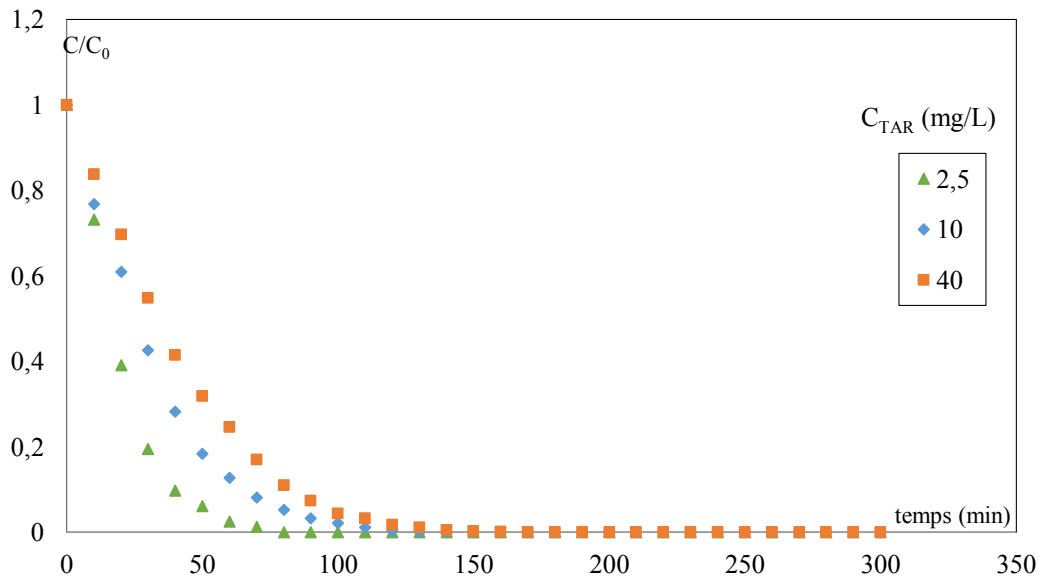


Figure III.5: Evolution temporelle de la concentration réduite pour différentes concentrations initiales en tartrazine (ZnO /UV Solaire).

$C_{ZnO}=0,3 \text{ mg/cm}^2$; $Q=60 \text{ mL/s}$; pH libre.

Les courbes de la figure III.4 et III.5 ainsi que les données du tableau III.2 nous laissent conclure qu'une très bonne dégradation de la tartrazine s'est produite pour les différentes concentrations initiales en polluant. En effet les différentes courbes qui représentent la concentration réduite du polluant en fonction du temps d'exposition aux radiations solaires naturelles montrent que pour toute la gamme étudiée, la dégradation de la tartrazine est améliorée avec la diminution de la concentration en polluant. Un taux d'abattement dépassant les 95 % durant 300 min de réaction est atteint lors de la dégradation des concentrations en polluant les plus élevées en utilisant le dioxyde de titane (TiO₂), alors qu'en utilisant l'oxyde de zinc, la dégradation totale est atteinte après 160 min d'irradiation pour une concentration initiale de 40 mg/L. Cette amélioration de l'efficacité de dégradation de la tartrazine avec l'oxyde de zinc peut être expliquée par sa bonne activité photocatalytique pour la dégradation de cette dernière, alors que le TiO₂ possède une activité photocatalytique plus faible pour l'élimination de ce polluant en solution. Cependant, le TiO₂ (P25) est inerte chimiquement et biologiquement, non toxique, bon marché, et surtout peu sensible aux phénomènes de corrosion photochimique par rapport au ZnO comme il a été montré par l'étude de *Peternelet al.* [93].

En effet, les constantes de vitesse apparente (relatives à chaque concentration étudiée par régression linéaire en supposant que les vitesses de réaction sont du premier ordre et en traçant $-\ln \frac{C}{C_0}$ en fonction du temps (figure III.6 et III.7) et qui sont regroupées dans le tableau III.2) confirme que la concentration initiale du colorant a un effet fondamental sur la vitesse de dégradation [94]. En effet, la constante de vitesse cinétique diminue avec l'augmentation de la concentration initiale de colorant. *Neppolian et al.* [95] ont également observé des résultats similaires tout en menant la dégradation photocatalytique de trois colorants textiles commerciaux (rouge réactive, bleu réactive, jaune réactive) en utilisant le TiO₂ comme photocatalyseur sous la lumière solaire.

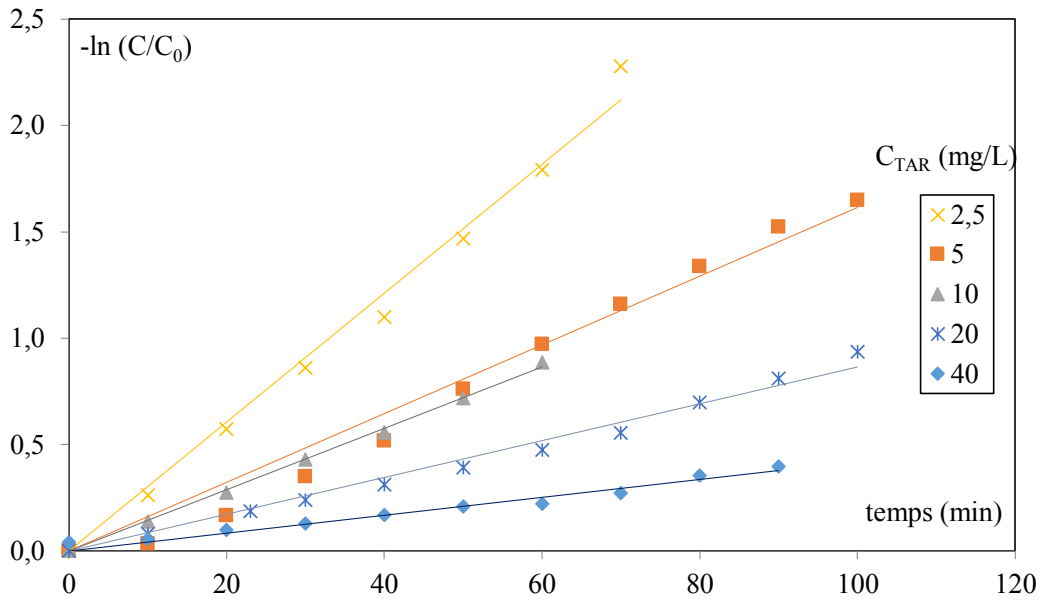


Figure III.6: Evolution temporelle de $-\ln(C/C_0)$ pour différentes concentrations en tartrazine (TiO_2 /UV Solaire). $C_{TiO_2} = 0.3 \text{ mg/cm}^2$, $Q = 60 \text{ mL/s}$, $Q = 8 \text{ L}$, pH libre.

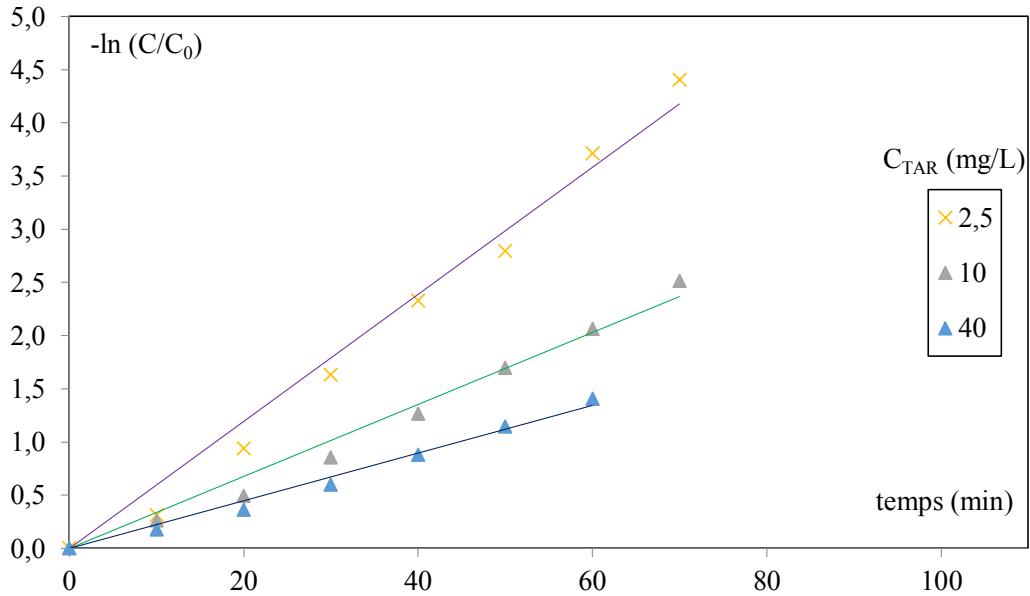


Figure III.7: Evolution temporelle de $-\ln(C/C_0)$ pour différentes concentrations en Tartrazine (TiO_2 /UV Solaire). $C_{ZnO} = 0.3 \text{ mg/cm}^2$, $Q = 60 \text{ mL/s}$, $Q = 8 \text{ L}$, pH libre.

Tableau III.2: Valeurs des constantes cinétiques, vitesses initiales et les temps de demi-réaction pour différentes concentrations en tartrazine

	C_{TAR} (mg/L)	X%	k_{app} (min^{-1})	r_0 (mg/L . min)	$t_{1/2}$ (min)	R^2	Flux Solaire (W/m^2)
TiO₂	2,5	99	0,0303	0,0365	55	0,98	610
	5	98	0,0160	0,0821	43	0,97	516
	10	98	0,0144	0,1440	50	0,99	618
	20	99	0,0086	0,1946	81	0,98	658
	40	96	0,0036	0,1538	193	0,97	551
ZnO	2,5	99	0,0597	0,1493	12	0,98	465
	10	99	0,0360	0,3600	19	0,98	513
	40	99	0,0220	0,8800	32	0,99	357

La figure III.8 illustre l'évolution de la constante de vitesse en fonction de la concentration initiale en tartrazine, nous observerons une augmentation de la constante de vitesse en diminuant la concentration initiale en polluant de 40 à 2,5 mg/L. Ceci peut être expliqué par la plus grande disponibilité des espèces réactives photogénérées (OH^{\cdot} , h^+). De plus, à forte concentration en polluant, la diminution de la constante de vitesse peut être attribuée à la diminution des sites actifs due à la compétition des intermédiaires sur la surface du catalyseur.

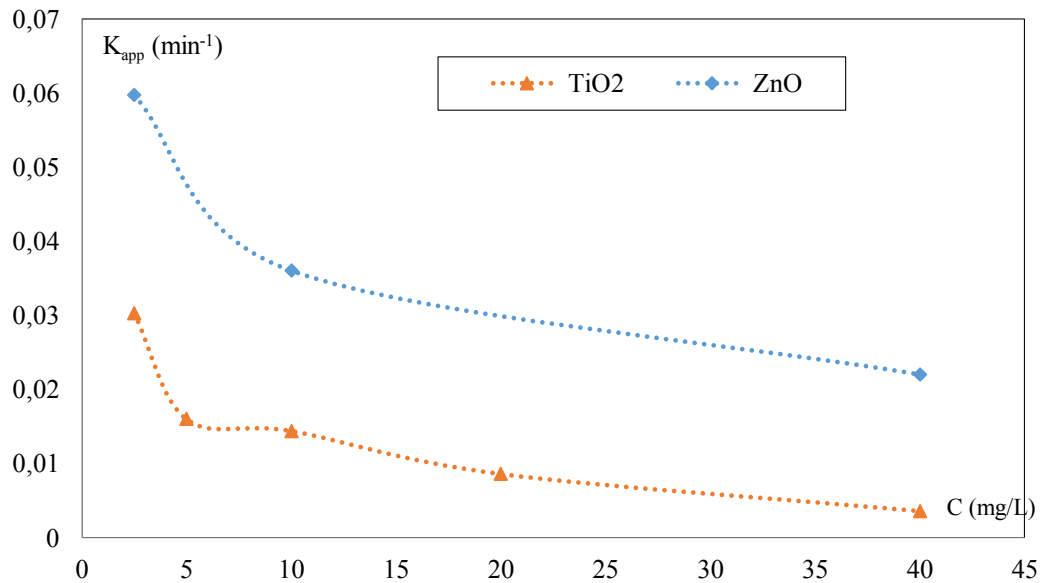


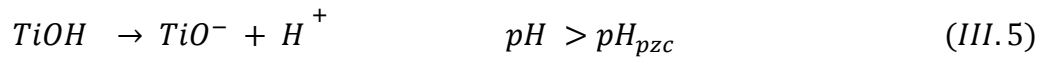
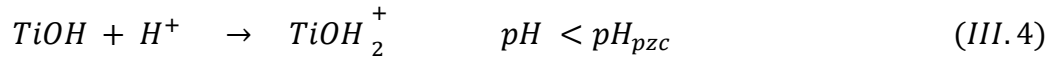
Figure III.8 : Evolution de la constante apparente de vitesse en fonction de la concentration en tartrazine. $C_{CAT} = 0,3 \text{ mg/cm}^2$; $Q = 60 \text{ mL/s}$; pH libre

III.A.1.4. Effet du pH de la solution

Le pH initial de la solution est un paramètre très important qui affecte d'une manière considérable l'efficacité de la photodégradation des colorants. Il peut changer la structure du colorant et affecter la réactivité du photocatalyseur [96], donc pour toute réaction chimique, l'importance de connaître l'effet du pH sur l'activité catalytique et sur la dégradation de molécule organique par la suite est primordiale.

De plus, comme la réaction de dégradation photocatalytique a lieu sur la surface du catalyseur, la réaction photocatalytique est en général dépendante du pH [97,98].

En effet, le pH pour le quelle la surface du catalyseur est neutre est appelé point de Zéro Charge (pH_{PZC}). Pour le TiO_2 le pH_{PZC} est compris entre 6 et 6,5 pour des valeurs différentes de ce pH, la surface de l'oxyde est chargée soit négativement et attirera des cations vers elle soit positivement et favorisera l'attraction des anions, comme le montrent les équilibres suivants:



Pour le ZnO le point de charge nulle (pH_{zpc}) est de 9,3 [99]. Pour un pH plus bas de cette valeur, la surface du catalyseur est chargée positivement, alors qu'à un pH plus élevé, cette surface devient chargée négativement [100].

La figure (III.9) représente l'évolution du pH libre de la solution (sans ajustement) au cours du traitement de la tartrazine. Nous constatons d'après cette figure que le pH de la solution reste stable tout au long de la période de dégradation de la tartrazine, il se situe entre 8,2 et 8,5.

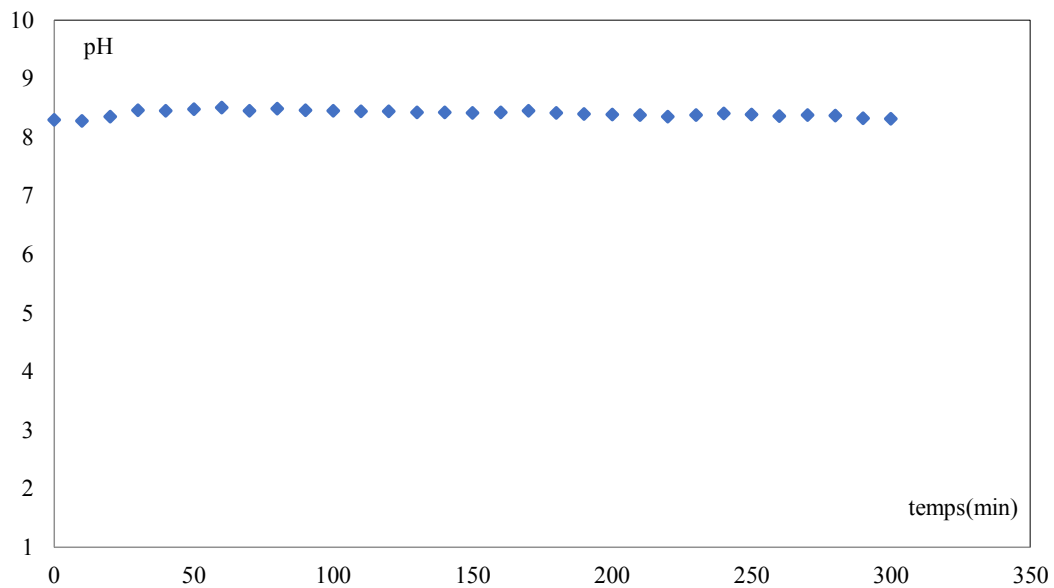


Figure III.9: Evolution du pH d'une solution de tartrazine en fonction du temps.

$$C_{TAR}=10 \text{ mg/L}; C_{TiO_2}=0,3 \text{ mg/cm}^2; Q =60 \text{ mL/s.}$$

Pour expliquer l'influence du pH sur la cinétique de réaction pour la dégradation d'une solution de 10 mg /L de tartrazine, des essais ont été menés avec du TiO_2 pour différents pH (3, 5, libre, 8 et 10) et avec du ZnO à pH de 3, libre et 10.

Les figures III.10 et III.11 donnent les évolutions temporelles de la concentration réduite en tartrazine en fonction du pH du milieu respectivement obtenues sur les deux photocatalyseurs.

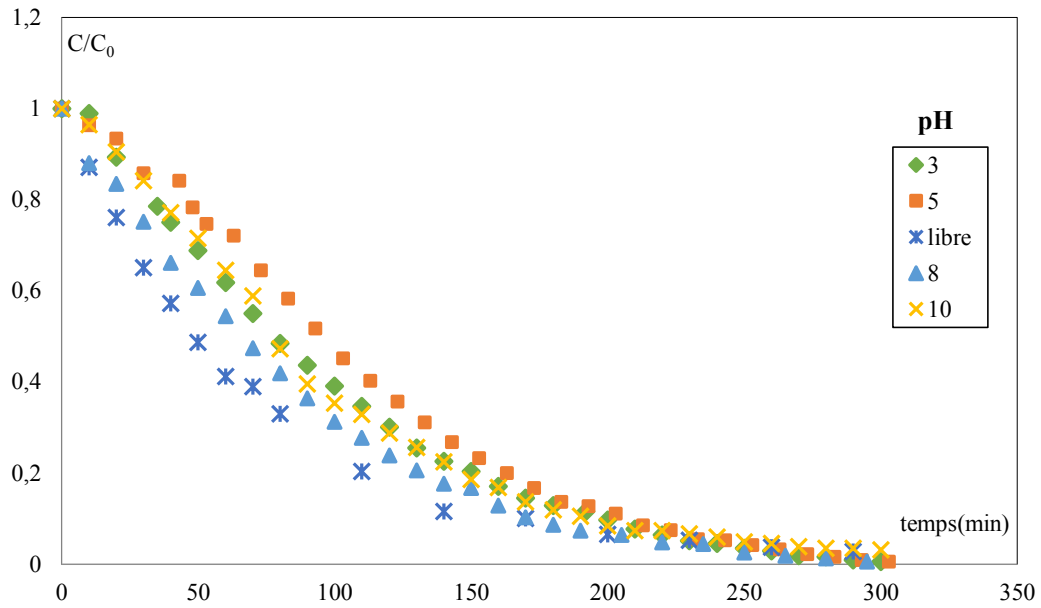


Figure III.10: Evolution temporelle de la concentration réduite de la tartrazine pour différents pH. (TiO_2/UV solaire). $C_{\text{TAR}}=10 \text{ mg/L}$; $C_{\text{TiO}_2}=0,3 \text{ mg/cm}^2$; $Q =60 \text{ mL/s}$.

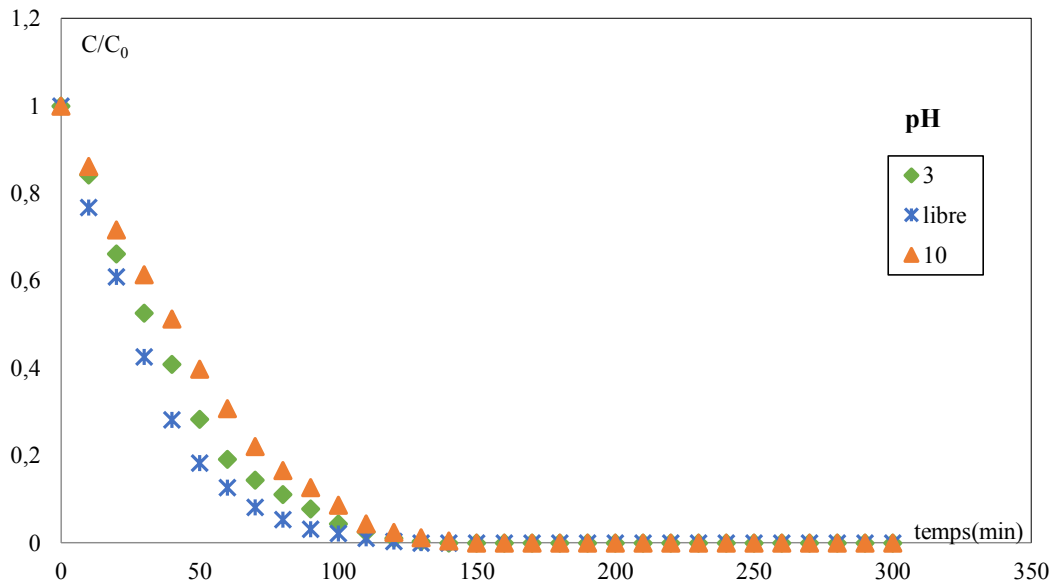


Figure III.11: Evolution temporelle de la concentration réduite de la tartrazine pour différents pH. (ZnO/UV solaire). $C_{\text{TAR}}=10 \text{ mg/L}$; $C_{\text{ZnO}}=0,3 \text{ mg/cm}^2$; $Q =60 \text{ mL/s}$.

Les courbes des figures III.10 et III.11 montrent que la dégradation de la tartrazine évolue très peu sur la gamme de pH de 3 à 10. Il ressort de ces courbes que le pH optimal pour la dégradation de la tartrazine avec des lits fixe de TiO_2 et du ZnO correspond au pH libre. Cela nous laisse déduire que le pH du milieu n'a pas d'influence sur le rendement et sur le temps final de dégradation du polluant organique étudié malgré l'influence plus au moins important sur la vitesse initiale de la photodégradation et sur le temps de demi-réaction. De plus, la photocatalyse hétérogène de la tartrazine en présence des deux catalyseurs montre une importante dégradation en utilisant le ZnO comme le confirme les valeurs plus importantes de la constante de vitesse apparente ainsi que le

temps de demi-réaction beaucoup moins importante. Le tableau III.3 rassemble les résultats de vitesse initiale de réaction, les constantes de vitesse et le temps de demi-réaction pour toute la gamme de pH étudiée pour les deux systèmes (TiO₂/UV Solaire) et (ZnO /UV Solaire).

Tableau III.3 : valeurs des constantes cinétiques, vitesses initiales et les temps de demi-réaction pour différents pH.

	pH	X %	k _{app} (min ⁻¹)	r ₀ (mg/L.min)	t _{1/2} (min)	R ²	Flux Solaire (W/m ²)
TiO₂	3	99	0,0076	0,0760	91	0,98	602
	5	99	0,0046	0,0460	151	0,97	512
	Libre	98	0,0140	0,1400	50	0,99	618
	8	99	0,0100	0,1000	69	0,99	623
	10	97	0,0070	0,0700	99	0,97	504
ZnO	3	99	0,0217	0,2170	32	0,99	446
	Libre	99	0,0338	0,3380	21	0,98	513
	10	99	0,0165	0,1650	42	0,99	512

Les valeurs des constantes apparentes de vitesse pour différents pH en présence des deux types de catalyseurs sont présentées dans la figure III.12. Cette figure montre que les constantes apparentes pour une solution aqueuse d'oxyde de zinc sont beaucoup plus importantes que celles trouvées en utilisant le dioxyde de titane. Ces constantes de vitesse augmentent jusqu'à un optimum qui correspond à un pH libre dans les deux cas.

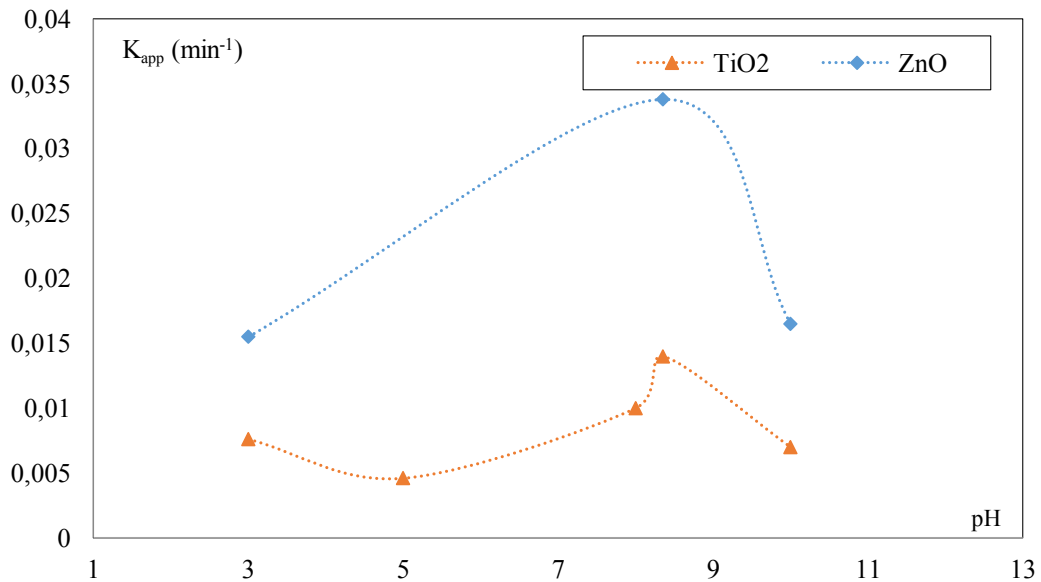


Figure III.12: Évaluation de la constante apparente de vitesse pour différents pH en présence des deux types de catalyseurs (TiO₂ et ZnO).

C_{TAR}=10 mg/L; C_{CAT} = 0,3mg/cm².

III.A.2. Photodégradation du linuron

Le comportement photocatalytique des polluants organiques change d'un produit à un autre; cela est dû aux propriétés physico-chimiques de chacun d'eux ce qui induit un changement important dans les conditions opératoires fixées lors d'un éventuel essai pour l'élimination de polluants organiques. Cette partie consiste à étudier la cinétique de dégradation d'un produit phytosanitaire (linuron), utilisé principalement comme herbicide dans l'agriculture. Pour cela différents paramètres ont été étudiés afin de déterminer les conditions optimale pour la dégradation de ce polluant.

III.A.2.1. Effet de la concentration initiale en linuron

Le but de cette étude est d'évaluer l'influence de la concentration initiale en linuron sur l'efficacité du procédé photocatalytique en utilisant le TiO_2 et le ZnO comme photocatalyseurs. Des essais ont été effectués pour différentes concentrations initiales en linuron allant de 2,5 à 40 mg/L tout en maintenant constants les paramètres suivants :

- ❖ Volume réactionnel de 8 L ;
- ❖ Concentration du catalyseur de 0,3 mg/cm² ;
- ❖ pH libre linuron (7,3-7,5) ;
- ❖ Débit Q =60 mL/min.

Les résultats obtenus en présence des deux catalyseurs sont illustrés sur les figures III.13 et III.14. Les courbes montrent que la photodégradation du linuron est rapide lorsque la concentration initiale en polluant diminue. Un taux de dégradation obtenue voisinant les 96% après 300 min pour les différentes concentrations initiales avec une cinétique du pseudo premier ordre est observé lors de l'utilisation du TiO_2 comme catalyseur. En plus, comme déjà observé lors des expérimentations menées sur la tartrazine, une dégradation totale est observée en présence du ZnO au bout de 100 min de traitement et cela pour une concentration de 2,5 mg/L, aussi pour une concentration plus importante (40 mg/L) une dégradation totale est observée au bout de 200 min tandis qu'en présence du TiO_2 , 79% seulement du polluant a été éliminé ce qui peut être expliqué par le fait que le ZnO est relativement plus photo active dans la dégradation des polluants organiques étudiés telle que le linuron.

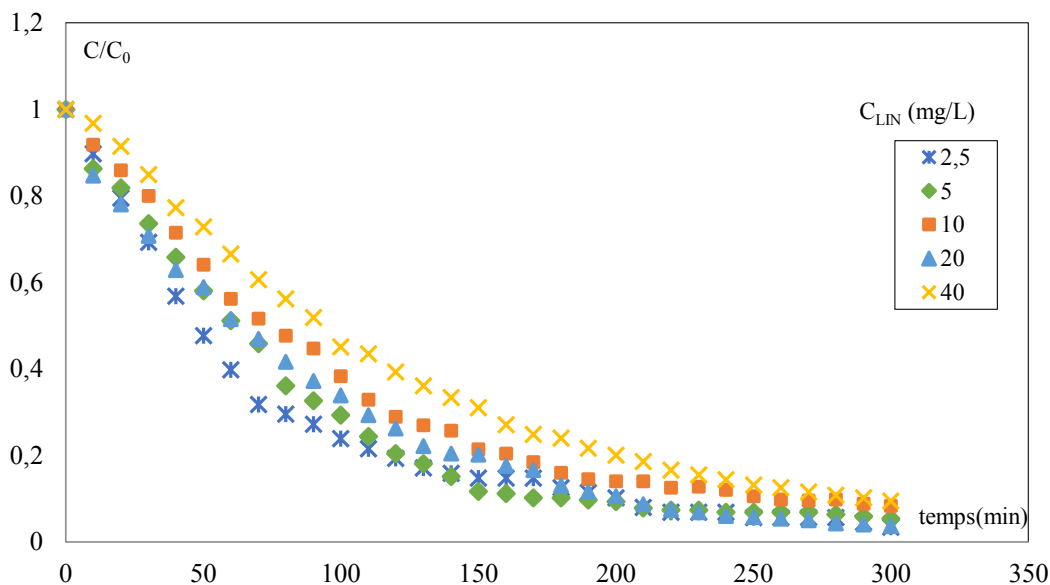


Figure III.13: Evolution temporelle de la concentration réduite de linuron pour différents concentrations initiales en polluant (TiO_2 /UV Solaire).

$C_{TiO_2} = 0,3 \text{ mg/cm}^2$; $Q = 60 \text{ mL/s}$; pH libre.

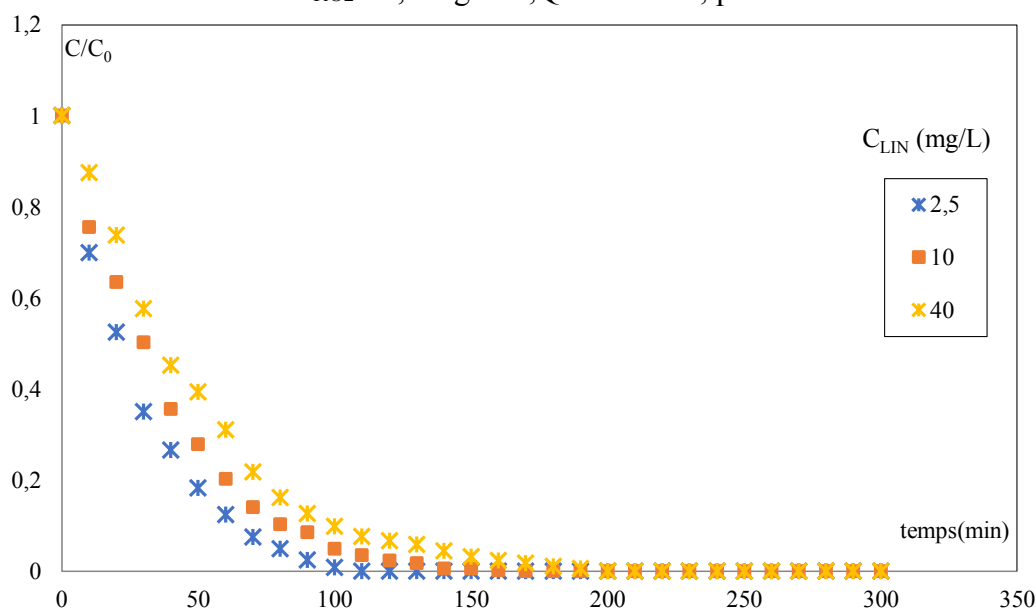


Figure III.14: Evolution temporelle de la concentration réduite de linuron pour différents concentrations initiales en polluant (ZnO /UV Solaire).

$C_{ZnO} = 0,3 \text{ mg/cm}^2$; $Q = 60 \text{ mL/s}$; pH libre.

Le tableau.III.4 regroupe toutes les valeurs des constantes de vitesse apparente, vitesse initiale et temps de demi-réaction pour les deux systèmes étudiés.

Tableau III.4.: Valeurs des constantes cinétiques, vitesses initiales et les temps de demi-réaction pour différentes concentrations en linuron

	C_{LIN} (mg/L)	X%	k_{app} (min^{-1})	r_0 (mg/L.min)	$t_{1/2}$ (min)	R^2	Flux Solaire (W/m ²)
TiO₂	2,5	97	0,0151	0,0445	36	0,97	295
	5	95	0,0127	0,0580	55	0,99	612
	10	92	0,0117	0,1464	59	0,98	585
	20	96	0,0113	0,1946	61	0,99	491
	40	91	0,0075	0,1538	92	0,99	551
ZnO	2,5	99	0,0351	0,0878	19	0,99	438
	10	99	0,0256	0,2560	27	0,99	554
	40	99	0,0199	0,7960	35	0,98	331

L'évolution des pseudo-constantes d'ordre 1 pour les différentes concentrations initiales en linuron est représentée dans la figure III.15. Nous constatons que cette dernière diminue quand la concentration en substrat augmente, des explications de ce comportement peuvent être envisagées. En effet, ce phénomène peut être justifié par la disponibilité d'un plus grand nombre de sites actifs qui conduisent à l'adsorption des molécules d'eau sur les particules de catalyseurs disponibles produisant ainsi des radicaux hydroxyles et menant à un processus rapide d'oxydation [101]. La figure III.15 montre la bonne activité photocatalytique du ZnO qui est confirmée par les constantes de vitesse apparente largement supérieures à celles obtenues par le TiO₂.

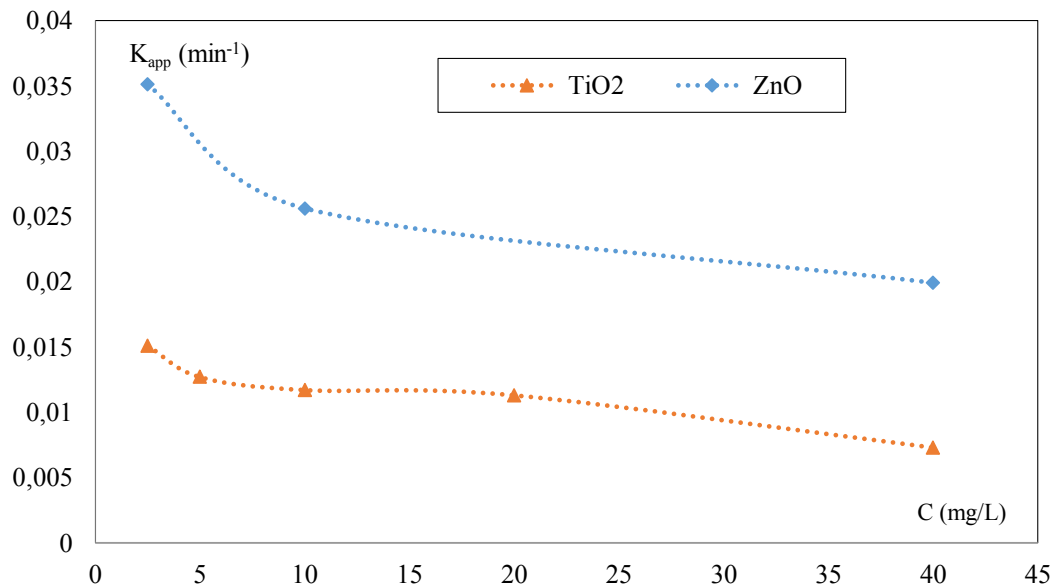


Figure III.15: Evolution de la constante apparente de vitesse en fonction de la concentration initiale en linuron (TiO₂, ZnO /UV Solaire).

$C_{CAT} = 0,3 \text{ mg/cm}^2$; $Q = 60 \text{ mL/s}$; pH libre.

III.A.2.2. Effet du pH de la solution

Sachant que le pH est un paramètre qui conditionne les propriétés superficielles des solides et l'état dans lequel se trouve le polluant à dégrader, son effet sur l'activité photocatalytique doit donc être étudié dans le cas d'une eau chargée en polluant. En effet, la dispersion des particules et la charge de surface du catalyseur peuvent être influencées par le pH du mélange, ce qui nécessite l'étude de l'effet de ce dernier pour chaque polluant. La courbe de la figure III.16 représente l'évolution temporelle du pH libre (compris entre 7,3 et 7,5) d'une solution de linuron lors de la dégradation de ce dernier.

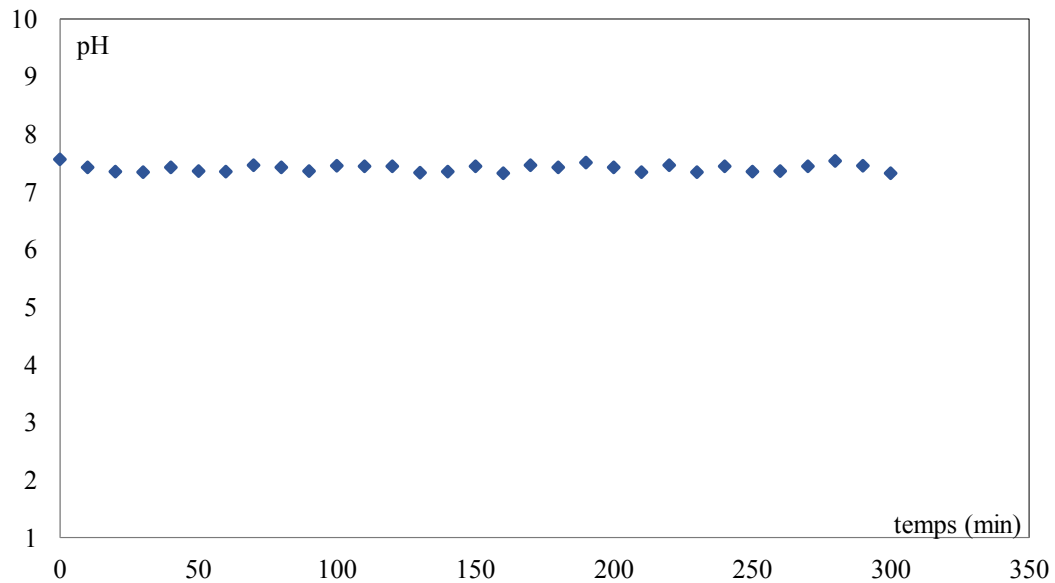


Figure III.16: Evolution du pH d'une solution de linuron en fonction du temps.

$$C_{\text{LIN}}=10 \text{ mg/L}; C_{\text{ZnO}}=0,3 \text{ mg/cm}^2; Q =60 \text{ mL/s} .$$

Afin d'étudier l'effet du pH initial sur la photodégradation du linuron, des solutions en polluant à 10 mg/L sont préparées, et le pH initial est ajusté afin d'obtenir des solutions a pH varient de 3, 5, libre, 8 et 10 en présence du TiO_2 et 3, libre et 10 en présence du ZnO . Ces mélanges sont irradiés dans les mêmes conditions expérimentales que sans ajustement du pH. Les figures III.17et III.18représentent l'évolution temporelle de la concentration réduite en linuron pour chaque valeur de pH étudié en présence de TiO_2 et du ZnO respectivement.

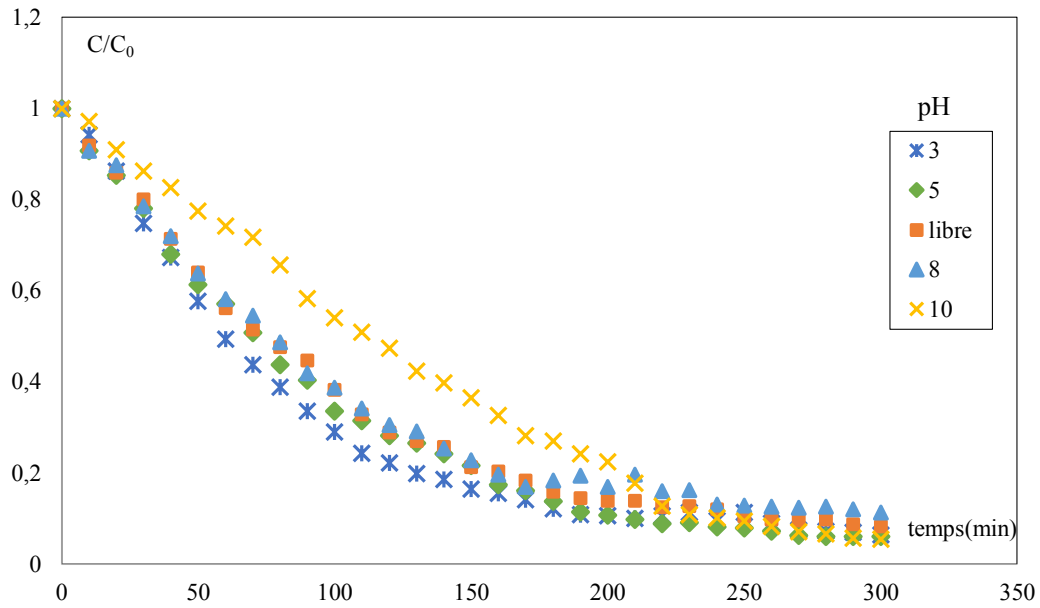


Figure III.17: Evolution temporelle de la concentration réduite de linuron pour différents pH. (TiO_2/UV Solaire). $C_{LIN}=10$ mg/L; $C_{TiO_2}= 0,3$ mg/cm² ; $Q =60$ mL/s.

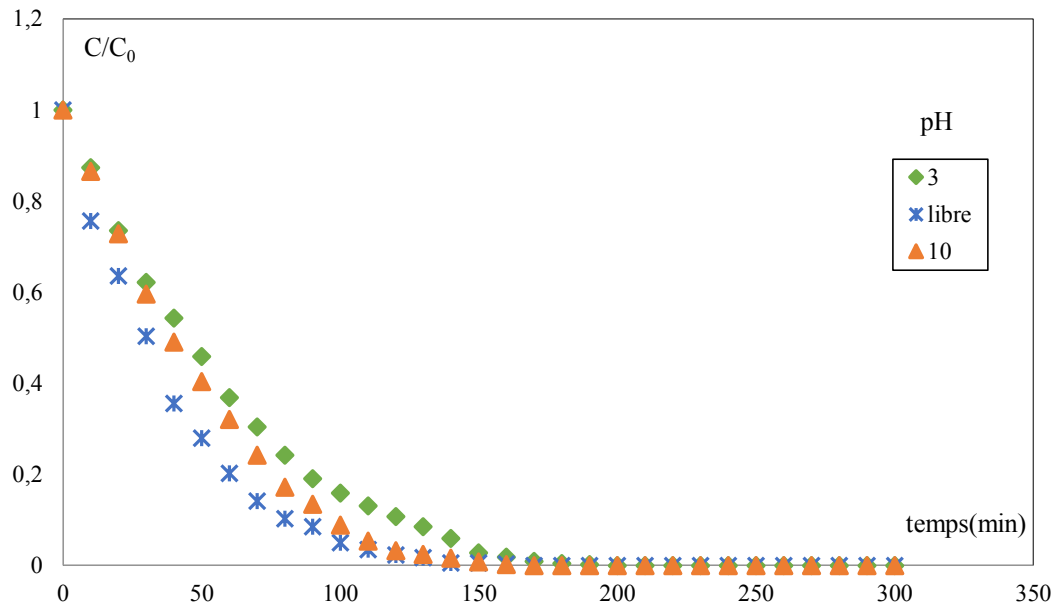


Figure III.18: Evolution temporelle de la concentration réduite de linuron pour différents pH. (ZnO/UV Solaire). $C_{LIN}=10$ mg/L; $C_{ZnO}= 0,3$ mg/cm² ; $Q =60$ mL/s .

Les figures III.17 et III.18 indiquent que le pH joue un rôle non significatif sur le rendement de dégradation de linuron malgré qu'il influence la vitesse initiale de la photodégradation. A partir de ces courbes, nous pouvons affirmer que l'efficacité de la dégradation photocatalytique du polluant étudié ne dépend pas du pH initial de la solution à irradier. Un abattement de 89 à 94% est atteint pour les différentes solutions étudiées. En tenant en compte de l'importance du coût de traitement il est préférable de travailler avec un pH libre sans introduire des produits chimiques supplémentaires.

Le tableau III.5 rassemble les résultats de la vitesse initiale de réaction, les constantes de vitesse et le temps de demi-réaction pour les différents pH.

Tableau III.5: Valeurs des constantes cinétiques, vitesses initiales et les temps de demi- réaction pour différents pH.

	pH	X%	k_{app} (min^{-1})	r_0 (mg/L.min)	$t_{1/2}$ (min)	R^2	Flux Solaire (W/m^2)
TiO₂	3	94	0,0118	0,1180	59	0,985	500
	5	94	0,0104	0,1040	67	0,994	541
	Libre	92	0,0090	0,0900	77	0,986	585
	8	89	0,0096	0,0960	72	0,994	555
	10	95	0,0049	0,0490	141	0,994	489
ZnO	3	99	0,0155	0,1550	45	0,999	451
	Libre	99	0,0256	0,2560	27	0,993	554
	10	99	0,0177	0,1770	39	0,995	385

D'après les valeurs du tableau III.5, la constante apparente présente un optimum au tour d'un pH libre pour la photodégradation du linuron en présence d'oxyde de zinc, alors qu'en présence du dioxyde de titane, la constante apparente diminue en passant d'un pH acide vers un pH basique. La figure III.19 représente l'évolution de la constante apparente en fonction du pH de la solution pour les deux types de catalyseurs.

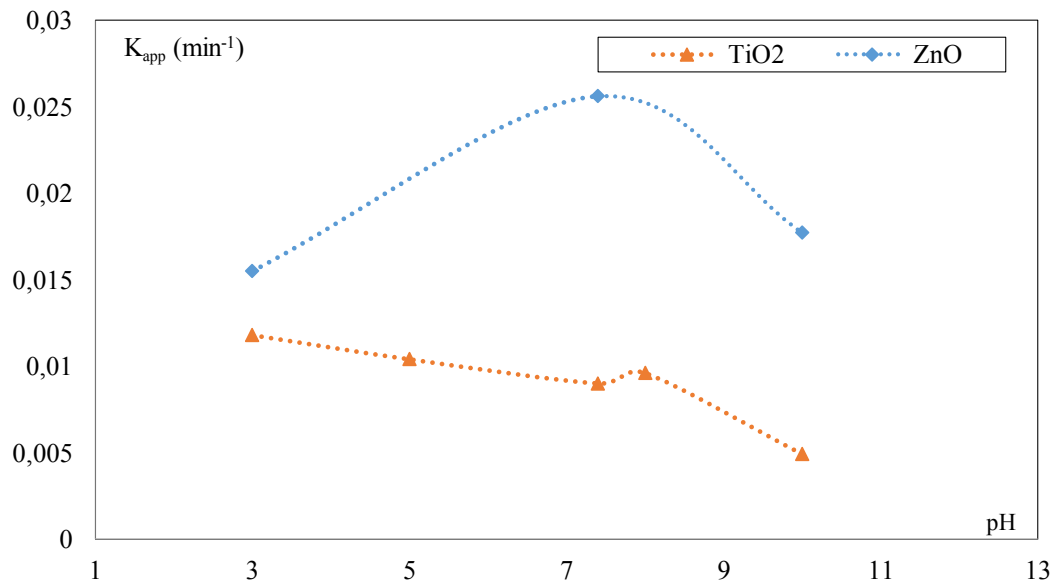


Figure III.19:Évaluation de la constante apparente de vitesse pour différents pH pour les deux types de catalyseurs (TiO₂ et ZnO).

$C_{LIN}=10 \text{ mg/L}$; $C_{CAT}= 0,3 \text{ mg/m}^2$; $Q =60 \text{ mL/s}$.

III.A.3. Etude de la codégradation des polluants

Habituellement, plusieurs polluants organiques peuvent être présents dans la même source de rejets industriels et la présence d'un polluant peut soit inhiber la dégradation des autres polluants, ce qui peut s'expliquer notamment par une compétition au niveau des sites et une plus grande affinité de quelques polluants pour un catalyseur que pour d'autres favorisant ainsi la dégradation des uns par rapport aux autres[102].

Afin de simuler cette réalité, une étude de la codégradation du linuron et de la tartrazine a été réalisée avec différents rapports massiques en variant la concentration initiale en linuron tout en gardant une concentration initiale en tartrazine constante (tableau III.6).

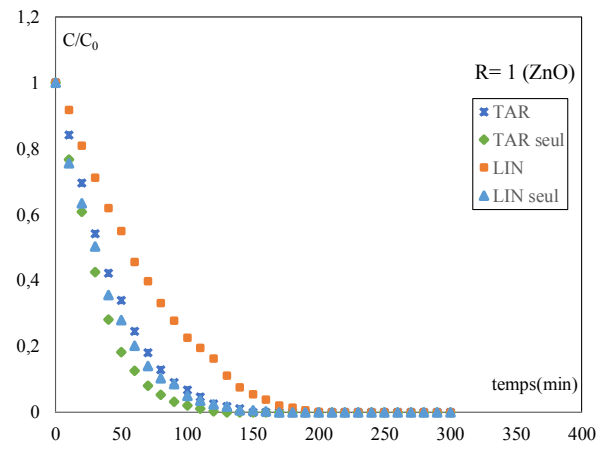
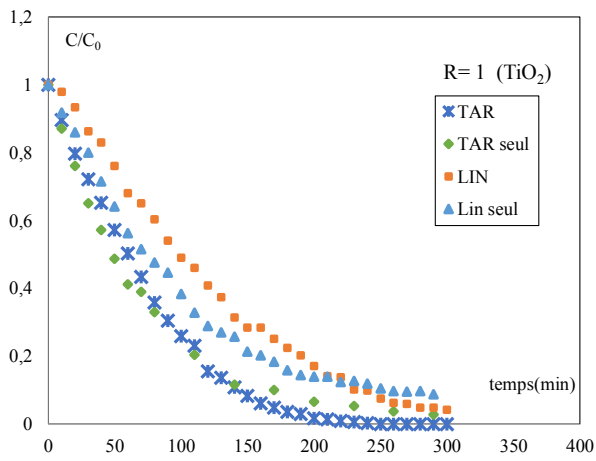
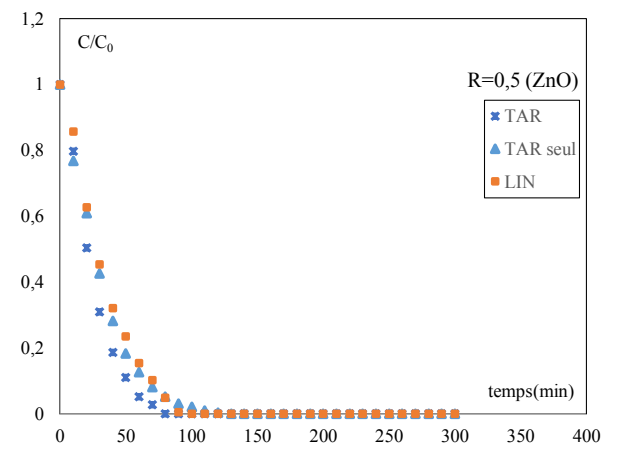
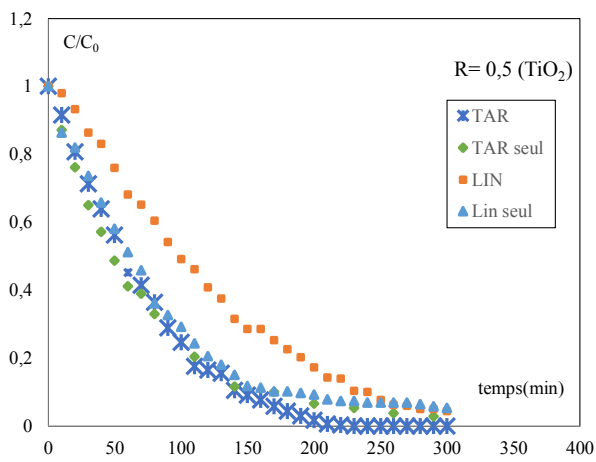
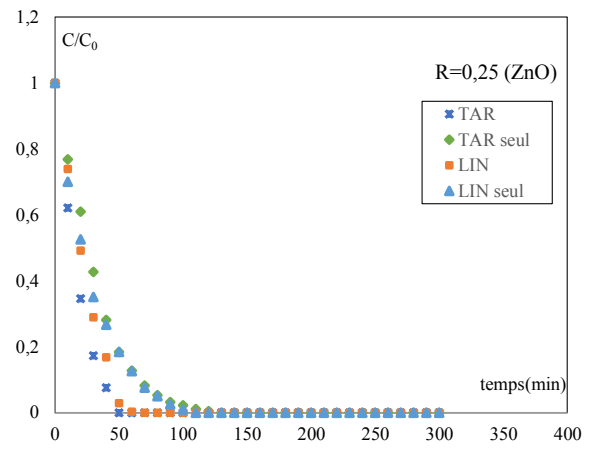
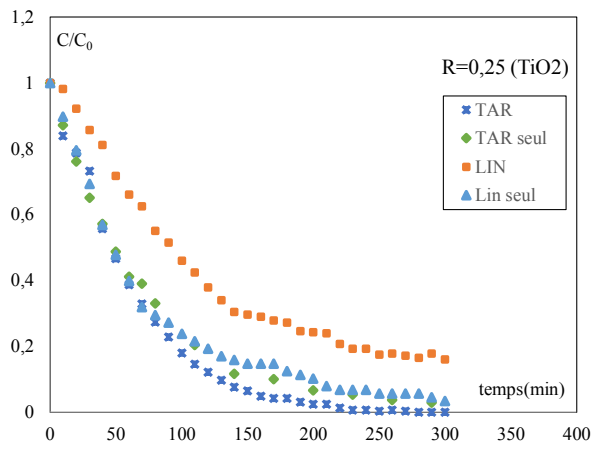
Des essais ont été effectués en gardant les conditions opératoires des études précédentes :

- ❖ Volume réactionnel de 8 L ;
- ❖ Concentration du catalyseur de 0,3 mg/m² ;
- ❖ pH libre ;
- ❖ Débit Q =60 mL/min.

Tableau III.6: Différentes solutions étudiées au cours de la codégradation

C_{TAR} (mg.L⁻¹)	C_{LIN} (mg.L⁻¹)	R= C_{LIN}/ C_{TAR} (massique)
10	2,5	0,25
10	5,0	0,50
10	10	1,00
10	15	1,50
10	20	2,00

La figure III.20 représente l'évolution temporelle de la concentration réduite de la tartrazine et du linuron en présence respectivement des deux catalyseurs (TiO₂ ou ZnO) pour différents rapports massiques étudiés. D'après les courbes de la figure III.20, il est clair que la présence de la tartrazine dans le même milieu que le linuron ralentit la dégradation de ce dernier. En effet, nous remarquons que la codégradation des deux polluants est plus faible que dans le cas où le polluant est seul. Ceci est d'autant plus vrai que le rapport des concentrations est élevé. C'est dans ce sens que *Djbbar et al. [103]*, montrent que la dégradation photocatalytique de deux acides considérés comme polluants organiques a été inhibée par rapport à ces deux molécules seules dans une solution.



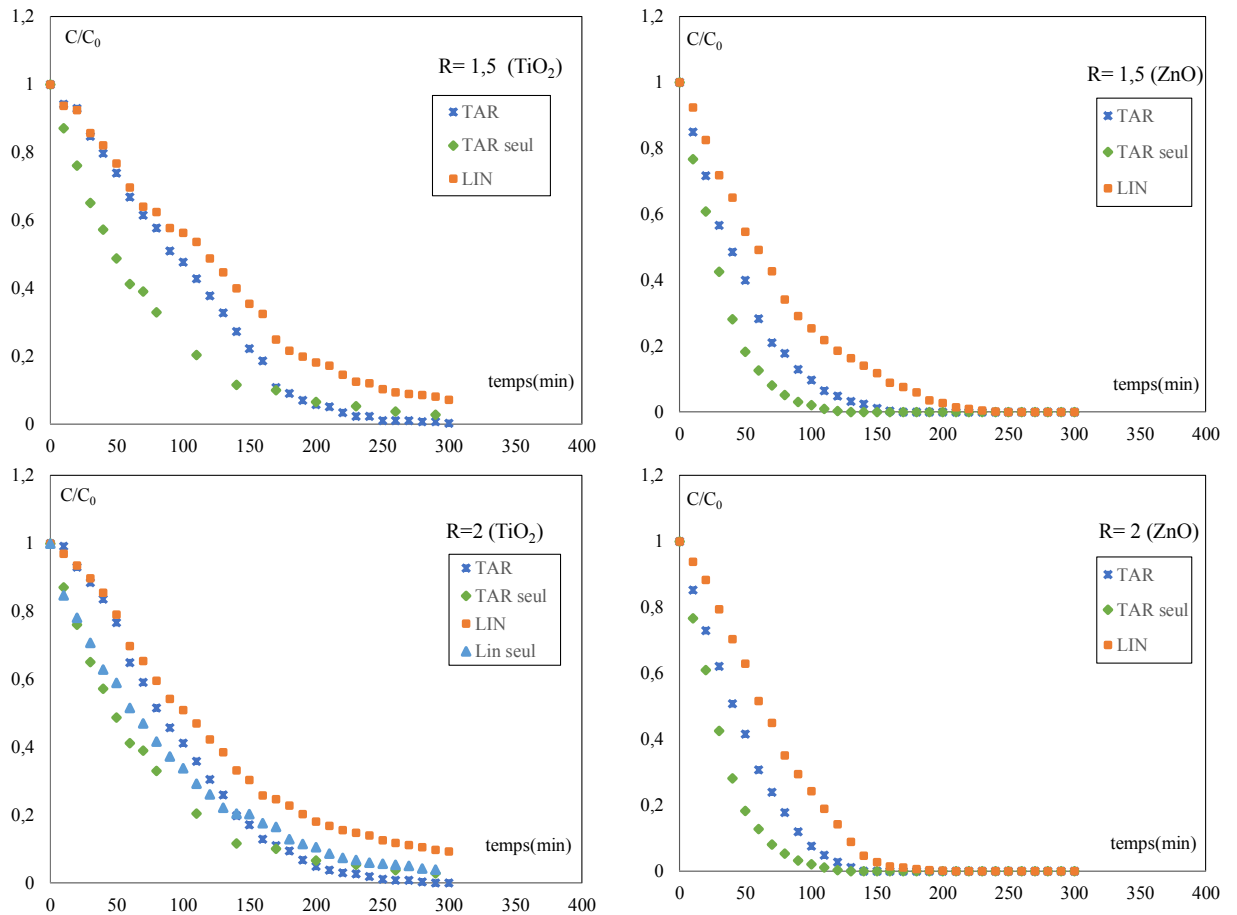


Figure.III.20 : Evolution temporelle de la concentration réduite de la tartrazine et du linuron pour différents rapports massiques pour les deux types de catalyseurs (TiO_2 et ZnO) sous une irradiation solaire.

Le tableau III.7 regroupe les valeurs des constantes cinétiques, temps de demi-réaction, vitesses initiales et taux de dégradation après 5 heures d'irradiation, de la tartrazine et du linuron pour les différents rapports massiques étudiés. L'observation des temps de demi-réaction, révèle que la dégradation du linuron est affectée par la présence de la tartrazine dans la même solution.

D'autre part, l'augmentation du rapport de concentrations de 0,25 à 2 engendre une diminution de la constante apparente vitesse de dégradation de chaque polluant. Ceci est expliqué par l'augmentation de la quantité de linuron dans le mélange ce qui influence automatiquement la vitesse de dégradation de chaque polluant en présence de l'autre.

Tableau.III.7: Valeurs des constantes cinétiques, temps de demi-réaction et vitesses initiales de la tartrazine et du linuron pour les différents rapports massiques étudiés

	C _{LIN} /C _{TAR}	X% TAR seul	X% LIN seul	X% Codégradation		k _{app} (min ⁻¹)		r ₀ (mg/L.min)		t _{1/2} (min)		Flux Solaire (W/m ²)
				TAR	LIN	TAR	LIN	TAR	LIN	TAR	LI N	
TiO₂	0,25	97	97	99	84	0,0178	0,0770	0,178	0,193	39	9	421
	0,5	97	95	99	96	0,0124	0,0690	0,124	0,345	56	10	535
	1,0	97	92	99	92	0,0114	0,0086	0,114	0,086	61	81	427
	1,5	97	99	97	0,0070	0,0058	0,070	0,087	99	120	458
	2,0	97	96	99	91	0,0089	0,0067	0,089	0,134	78	103	390
ZnO	0,25	99	99	99	99	0,0600	0,0420	0,607	0,105	11	17	684
	0,5	99	99	99	0,0470	0,0303	0,215	0,015	15	22	350
	1,0	99	99	99	99	0,0229	0,0125	0,229	0,125	30	55	453
	1,5	99	99	99	0,0181	0,0106	0,181	0,159	38	65	504
	2,0	99	99	99	99	0,0169	0,0086	0,169	0,172	41	81	721

III.B. Réacteur hexagonal U.V.

Dans cette étude nous allons analyser la dégradation photocatalytique des deux polluants émergents utilisés en présence des 02 catalyseurs (ZnO et TiO₂) fixés selon un protocole bien précis. Rappelons que le réacteur hexagonal constitué de 6 plaques en verre et cela sous irradiation artificielle avec une teneur en catalyseur de 0,55 mg/cm².

III.B.1. Dégradation de la tartrazine

III.B.1.1. Effet du flux lumineux

Le dioxyde de titane et l'oxyde de zinc n'étant activé que par des longueurs d'ondes inférieures à 390 nm, il est nécessaire d'utiliser une source lumineuse qui émet dans l'ultraviolet. En laboratoire, la plupart des chercheurs utilisent des UVA (315-400 nm) pour se concentrer sur la dégradation photocatalytique uniquement. Toutefois, certains préfèrent les UVC (200- 280 nm), notamment dans l'optique d'applications industrielles pour mettre à profit leur propre pouvoir bactéricide et photocatalytique.

a) Effet du type d'irradiation

Afin d'étudier l'influence du type d'irradiation sur la dégradation de la tartrazine, différentes lampes ont été utilisé (visible 100W, visible 200W et U.V.A 24W). La figure III.21 représente l'évolution temporelle de la concentration réduite C/C_0 pour différents types d'irradiation.

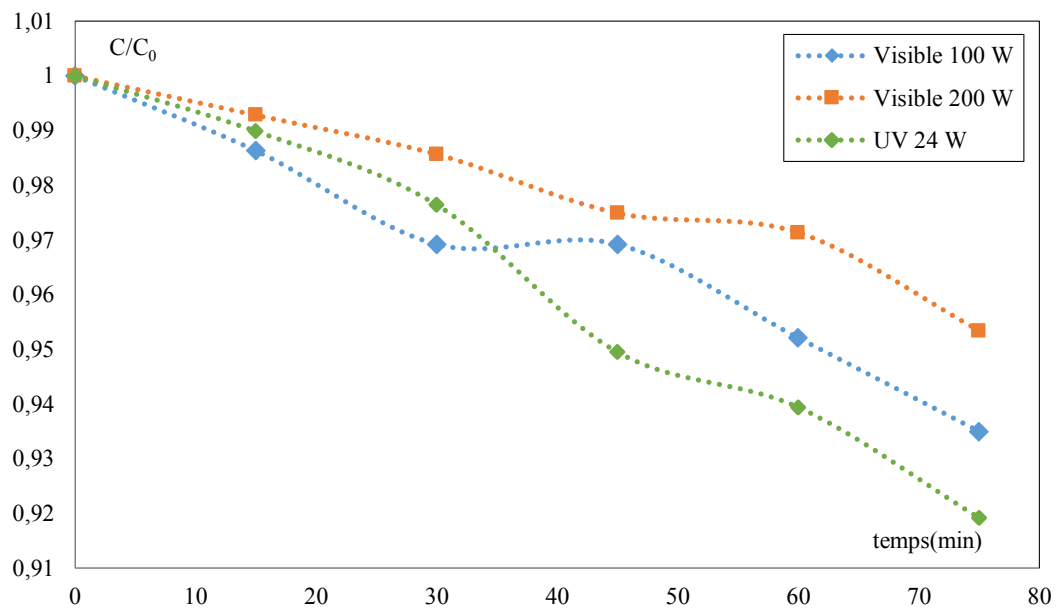


Figure .III.21: Evolution temporelle de la concentration réduite en tartrazine pour les différents types d'irradiation utilisés.

$C_{TAR}=10$ mg/L ; $C_{TiO_2}=0.55$ mg/cm²; $Q= 60$ ml/s; pHlibre.

Les résultats représentés dans la figure III.21 montrent que la dégradation de la tartrazine est plus importante pour une lampe émettant dans le domaine Ultraviolet (365 nm).

b) Effet du nombre de lampe U.V.

Afin de déterminer l'influence de nombre de lampes utilisées, permettant une irradiation maximale des plaques supportant le catalyseur, nous avons effectué une série d'expériences avec une (01) et trois (03) lampes de 24 watts de puissance. Les expériences ont été effectuées avec une solution de 10mg/L de tartrazine, un débit de 60 mL/set à pH libre. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure III.22.

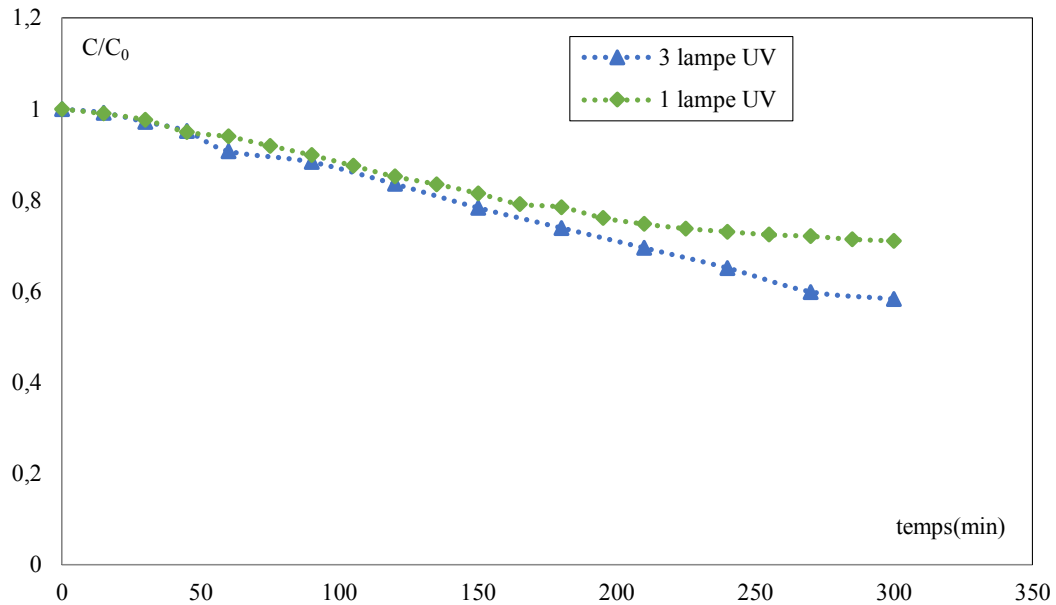


Figure.III.22:Evolution temporelle de la concentration réduite de la tartrazine pour 1 et 3 lampes U.V. (TiO₂/UV lampe).

$C_{TAR}=10$ mg/L ; $C_{TiO_2}=0.55$ mg/cm²;Q= 60ml/s; pH libre.

Les résultats expérimentaux représentés sur la figure III.22 montrent qu'en passant d'une à trois lampes, le polluant est bien dégradé avec un taux de dégradation presque constant au bout de 200 min de traitement avec une vitesse initiale de 0,0180 mg/L.min et 0,0130 mg/L.min pour trois et une lampe respectivement. Ceci nous permet d'opter pour l'utilisation d'une seule lampe comme source d'irradiation.

III.B.1.2. Effet de la concentration initiale en polluant

L'étude de l'influence de la concentration initiale en polluant est primordiale comme nous l'avons déjà cité. Une série d'expériences a été effectuée en variant la concentration initiale du polluant dans une plage de 2,5 à 40 mg/L tout en maintenant constant les conditions opératoires suivantes:

- ❖ Volume réactionnel de 8 L ;
- ❖ Concentration du catalyseur fixe de 0,55 mg/cm² ;
- ❖ Débit Q =60 mL/s.
- ❖ Lampe U.V.A de 24W de puissance

Les courbes représentent l'évolution temporelle de la concentration réduite de la tartrazine en présence du TiO₂et du ZnO sont représentées respectivement dans les figures III.23 et III.24.

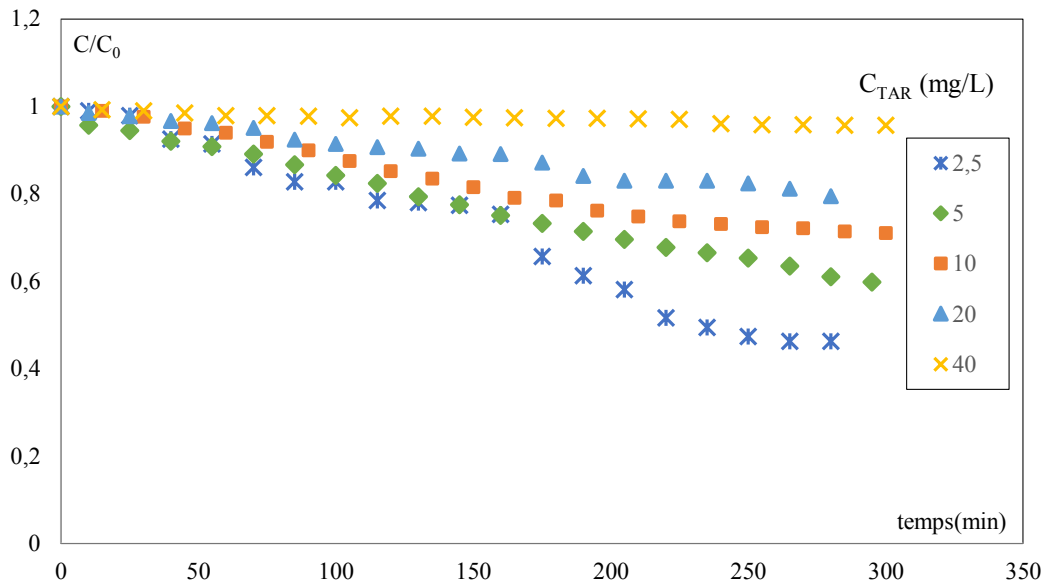


Figure III.23 : Evolution temporelle de la concentration réduite de la tartrazine pour différentes concentrations initiales en polluant (TiO_2 /UV lampe).

$C_{TiO_2} = 0,55 \text{ mg/cm}^2$; $Q = 60 \text{ mL/s}$; pH libre

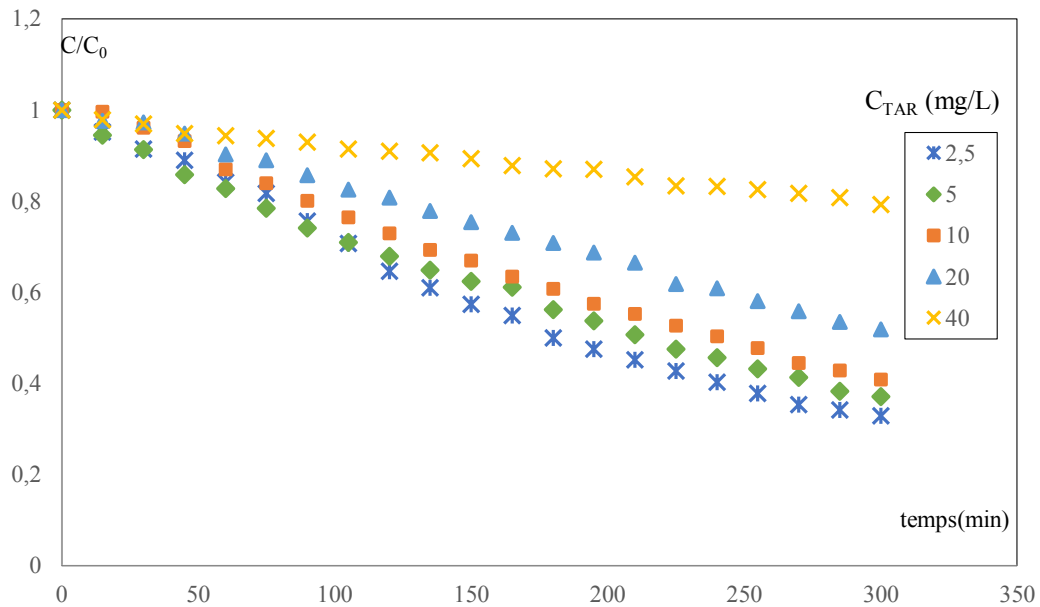


Figure III.24 : Evolution temporelle de la concentration réduite de la tartrazine pour différentes concentrations initiales en polluant (ZnO /UV lampe).

$C_{ZnO} = 0,55 \text{ mg/cm}^2$; $Q = 60 \text{ mL/s}$; pH libre.

D'après Les courbes de la figure III.23 et III.24 ainsi que les données du tableau III.9, nous observons que la dégradation de la tartrazine est plus importante lorsque la concentration de ce polluant est plus faible et cela pour les deux catalyseurs utilisés à savoir le TiO_2 et le ZnO avec une activité beaucoup plus importante pour le ZnO . Le taux de dégradation est beaucoup plus important en utilisant l'oxyde de zinc comme catalyseur, il est de l'ordre de 67% comparativement à 54% seulement en utilisant le dioxyde de titane (TiO_2) et cela pour une concentration de 2,5 mg/L. les résultats de ces essais nous montrent aussi que le taux de dégradation de la tartrazine est faible

comparativement à celui obtenu avec le réacteur solaire étudié dans la première partie de ce travail.

Les constantes de vitesse apparentes pour chaque concentration de polluant ont été déterminées par la forme de régression linéaire ($\ln(C/C_0)$ en fonction du temps). Ces constantes ainsi que les vitesses de réaction et les temps de demi-réaction sont regroupés dans le tableau III.8.

Tableau III.8 : Valeurs des constantes cinétiques, vitesses initiales et les temps de demi-réaction pour différentes concentrations en tartrazine.

	C_{TAR} (mg/L)	X%	k_{app} (min^{-1})	r_0 (mg/L.min)	$t_{1/2}$ (min)	R^2
TiO₂	2,5	54	0,0020	0,0050	347	0,97
	5,0	40	0,0018	0,0090	385	0,99
	10	29	0,0013	0,0130	533	0,99
	20	21	0,0008	0,0160	866	0,98
	40	04	0,0004	0,0160	1733	0,96
ZnO	2,5	67	0,0037	0,0093	187	0,99
	5,0	63	0,0033	0,0165	210	0,99
	10	59	0,0029	0,0290	239	0,99
	20	48	0,0021	0,0420	330	0,98
	40	21	0,0008	0,0320	866	0,99

La figure III.25 illustre l'évolution de la constante apparente de vitesse en fonction de la concentration en polluant pour les deux types de catalyseurs utilisés. Ces constantes de vitesse sont inversement proportionnelles à la concentration initiale en polluant.

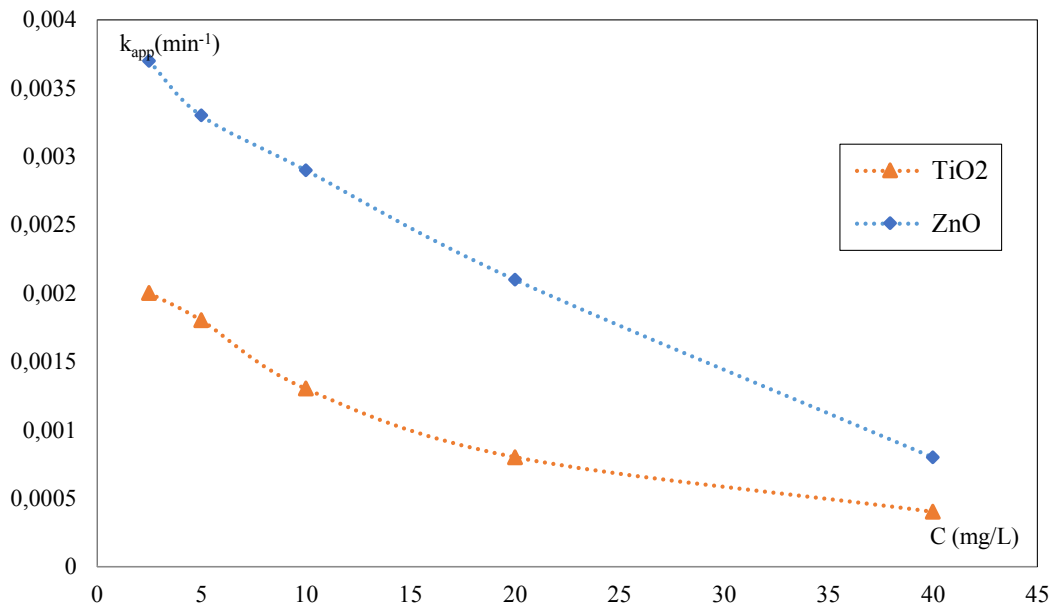


Figure III.25 : Evolution de la constante apparente de vitesse en fonction de la concentration initiale en tartrazine (TiO₂, ZnO /UV lampe).

$C_{CAT} = 0,55 \text{ mg/cm}^2$; $Q = 60 \text{ mL/s}$; pH libre.

III.B.2. Dégradation du linuron

III.B.2.1. Comparaison entre les différents procédés de dégradation du linuron

De même que pour le réacteur solaire et afin de confirmer l'efficacité de la photocatalyse hétérogène pour l'élimination du linuron, nous avons réalisé une étude comparative entre les différents procédés d'élimination de ce dernier: l'adsorption, la photolyse et la photocatalyse. Nous avons effectué une série d'essais en maintenant les conditions opératoires suivantes :

- ❖ Concentration initiale en linuron : 10 mg/L;
- ❖ Quantité d'oxyde de zinc (ZnO) : 0,55 mg/cm²;
- ❖ Volume réactionnel : 8 L;
- ❖ pH libre (7,3-7,5).

Les résultats de dégradation du linuron en utilisant différents procédés de traitement en présence d'irradiation U.V. sont illustrés sur la figure III.26.

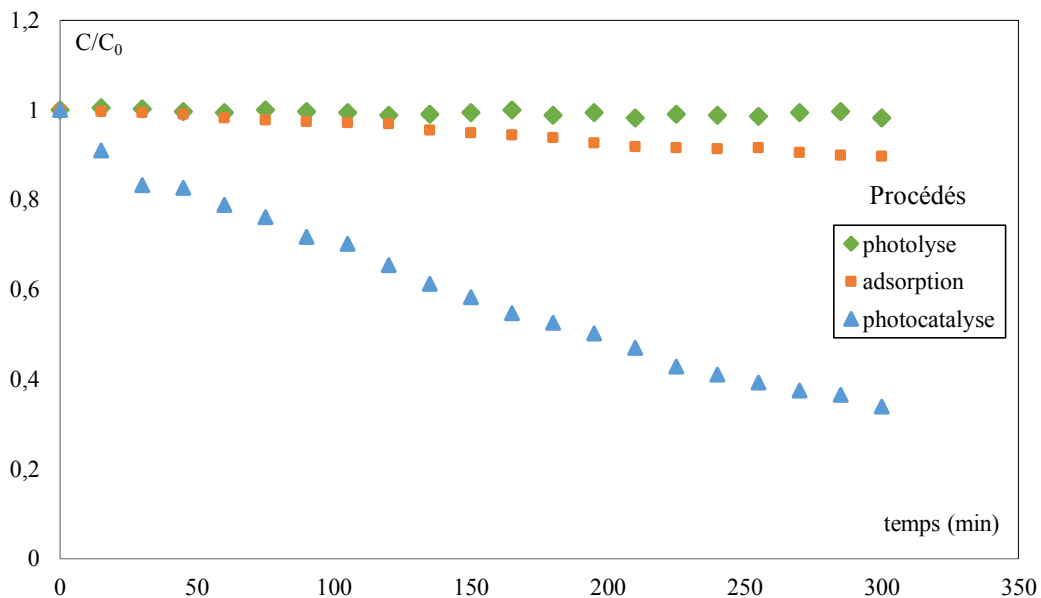


Figure III.26. Evolution temporelle de la concentration réduite du linuron pour différents procédés (ZnO /UV lampe). $C_{TAR}=10$ mg/L , $C_{ZnO}= 0,3$ mg/m² ; pH libre.

Les résultats obtenus montrent qu'au bout de 300 min de traitement, seulement 10 % de la molécule active a été adsorbée. En effet, les résultats de nombreuses études montrent que les herbicides phénylurées sont peu adsorbés sur la surface des catalyseurs utilisés et que les constantes d'adsorption sont très proches, ce qui explique que les quantités adsorbées sur le catalyseur, notamment le ZnO, sont aussi proches les unes des autres et restent faibles dans la plupart des cas étudiés [104]. En l'absence du catalyseur lors de la photolyse directe, la quantité de linuron éliminé est au tour de 1,7%. En présence jumelée de l'oxyde de zinc avec le rayonnement U.V., l'efficacité du traitement a augmenté remarquablement pour atteindre 66% au bout de 300 min de traitement. Ce qui confirme que la photocatalyse est le procédé le plus efficace pour l'élimination des molécules organiques récalcitrantes tel que le linuron. En 2009, *Rao et Chu* [105] ont apporté qu'irradier le linuron en solution aqueuse, à une longueur d'onde de 254 nm a

éliminé 63% du polluant en question. Cependant la photolyse n'est pas considérée comme une voie de dégradation importante sous des conditions naturelles [106].

III.B.2.2.Effet de la concentration initiale en linuron

L'étude de l'influence de la concentration initiale sur la cinétique de réaction photocatalytique du linuron a été réalisée à pH libre en utilisant le dioxyde de titane et l'oxyde de zinc comme catalyseurs supportés sur des plaques de verre. Nous avons procédé à l'oxydation de ce polluant en utilisant différentes concentrations initiales allant de 2,5 à 40 mg/L et en maintenant constant :

- ❖ Le volume réactionnel de 8 L ;
- ❖ La concentration du catalyseur fixé est de 0,55 mg/cm² ;
- ❖ Le débit Q =60 mL/s ;
- ❖ La puissance de la lampe U.V.A : 24W.

Les figures III.27 et III.28 représentent les courbes de dégradation temporelle du linuron pour les deux photocatalyseurs. La concentration initiale en linuron a un effet remarquable sur la dégradation du linuron dans les deux systèmes étudiés. En effet, en présence du TiO₂ le rendement atteint au bout de 300 min est de 66% et 48% pour les concentrations de 2,5 et 40 mg/L respectivement tandis qu'en présence du ZnO, le taux de dégradation atteint 70% pour la concentration de 2,5 mg/L.

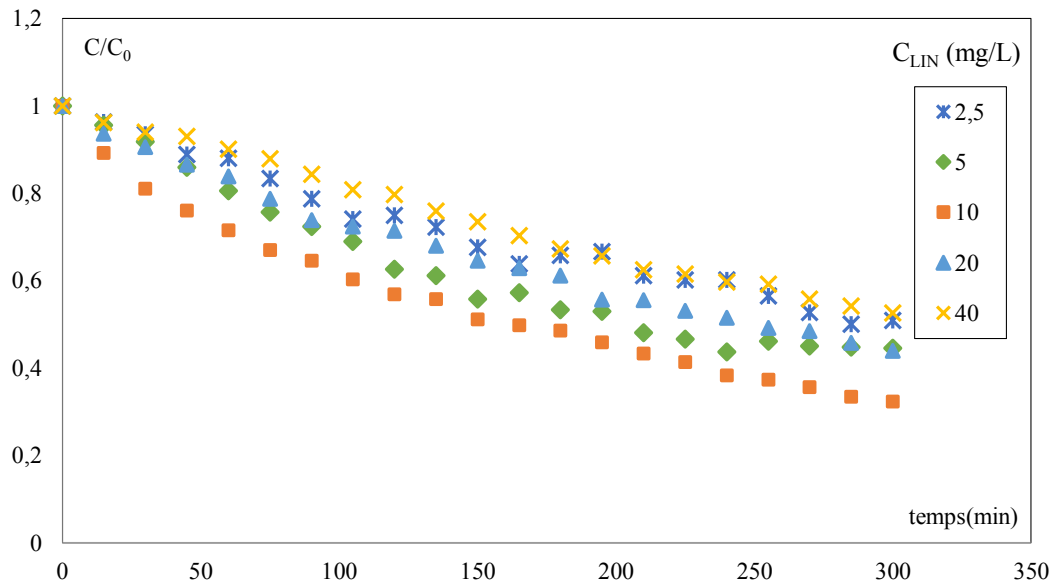


Figure III.27:Evolution temporelle de la concentration réduite du linuron pour différentes concentrations initiales en polluant (TiO₂/UV lampe)

$C_{TiO_2}=0,55$ mg/cm²; Q =60 mL/s; pH libre

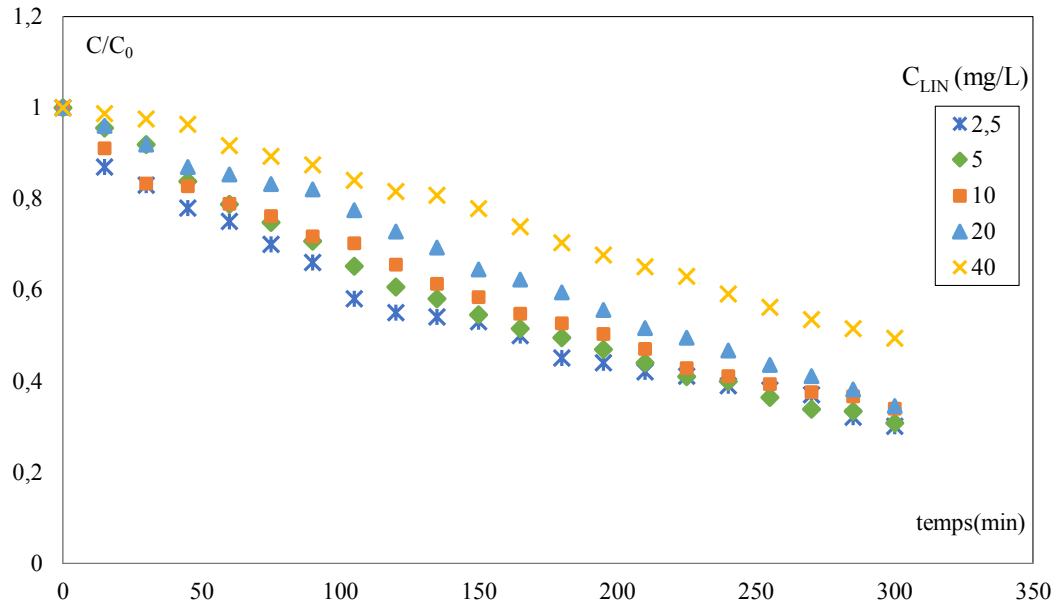


Figure III.28: Evolution temporelle de la concentration réduite du linuron pour différentes concentrations initiales en polluant (ZnO /UV lampe).
 $C_{ZnO} = 0,55 \text{ mg/cm}^2$; $Q = 60 \text{ mL/s}$; pH libre.

L'efficacité du TiO_2 et ZnO dans la photodégradation du linuron a été montrée en représentant sur la figure III.29 l'évolution de la constante apparente de vitesse en fonction de la concentration en linuron. Nous constatons que la dégradation du linuron en présence du ZnO est plus importante et cela jusqu'à une concentration en polluant de 7 mg/l. Au-delà de cette valeur, le TiO_2 présente une meilleure efficacité contrairement aux résultats trouvés précédemment.

Le tableau III.9 regroupe les valeurs des constantes de vitesse apparentes, des vitesses initiales ainsi que les temps de demi-réaction trouvés lors de la dégradation du linuron dans un système (TiO_2 , ZnO/UV lampe).

Tableau III.9: Valeurs des constantes cinétiques, vitesses initiales et des temps de demi- réaction pour différentes concentrations en linuron

	C_{TAR} (mg.L^{-1})	X% à 300 min	K_{app} (min^{-1})	r_0 ($\text{mg.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$)	$t_{1/2}$ (min)	R^2
TiO₂	2,5	49	0,0026	0,0065	267	0,985
	5,0	60	0,0035	0,0175	198	0,991
	10	67	0,0041	0,0410	169	0,962
	20	56	0,0028	0,0560	248	0,993
	40	48	0,0021	0,0840	330	0,994
ZnO	2,5	70	0,0050	0,0125	139	0,968
	5,0	69	0,0039	0,0195	178	0,998
	10	66	0,0036	0,0360	193	0,995
	20	66	0,0030	0,0600	267	0,980
	40	51	0,0016	0,0640	433	0,970

La figure III.29 présente l'évolution de la constante apparente de vitesse en fonction du temps. Nous constatons d'après ces résultats que les constantes de vitesses sont meilleures en utilisant ZnO pour des concentrations inférieures à 7 mg/L. Pour des concentrations plus importantes nous remarquons que tous les points sont situés au-dessous de la courbe obtenue en utilisant TiO₂ comme catalyseur.

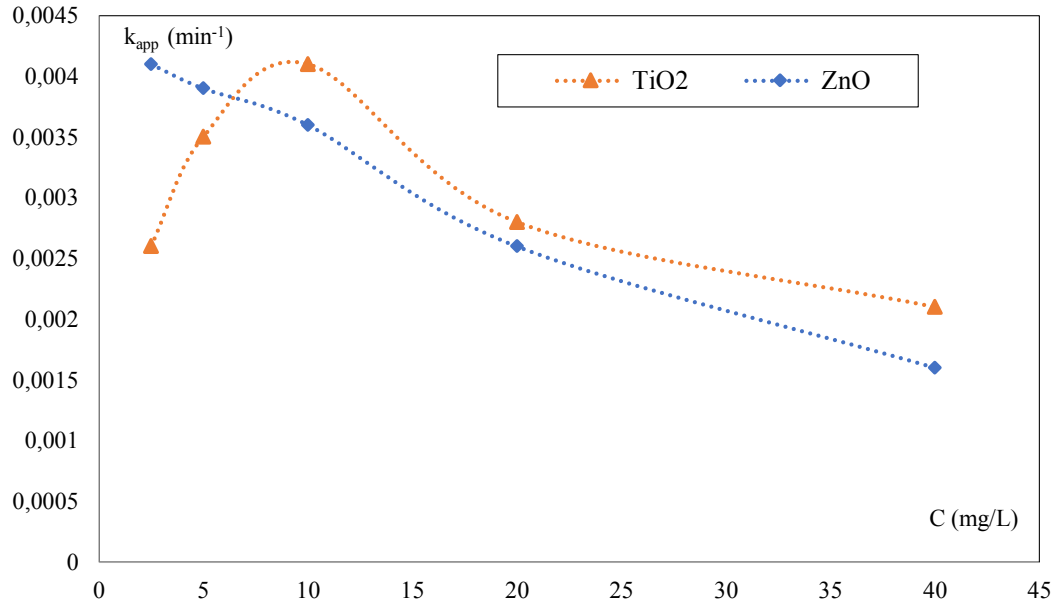


Figure III.29: Evolution de la constante apparente de vitesse en fonction de la concentration initiale en linuron (TiO₂ et ZnO /UV lampe)
 $C_{CAT} = 0,55 \text{ mg/cm}^2$; $Q = 60 \text{ mL/s}$; pH libre

III.B.3. Etude de la codégradation des polluants

La même étude de codégradation effectuée en utilisant un réacteur solaire est réalisée dans le cas du réacteur UV. Nous avons procédé à l'étude d'un mélange de deux polluants (tartrazine et linuron) pour étudier l'influence de la coexistence des polluants sur la cinétique photocatalytique. En effet il peut y avoir soit une dégradation supplémentaire ou compétitive entre ces deux polluants.

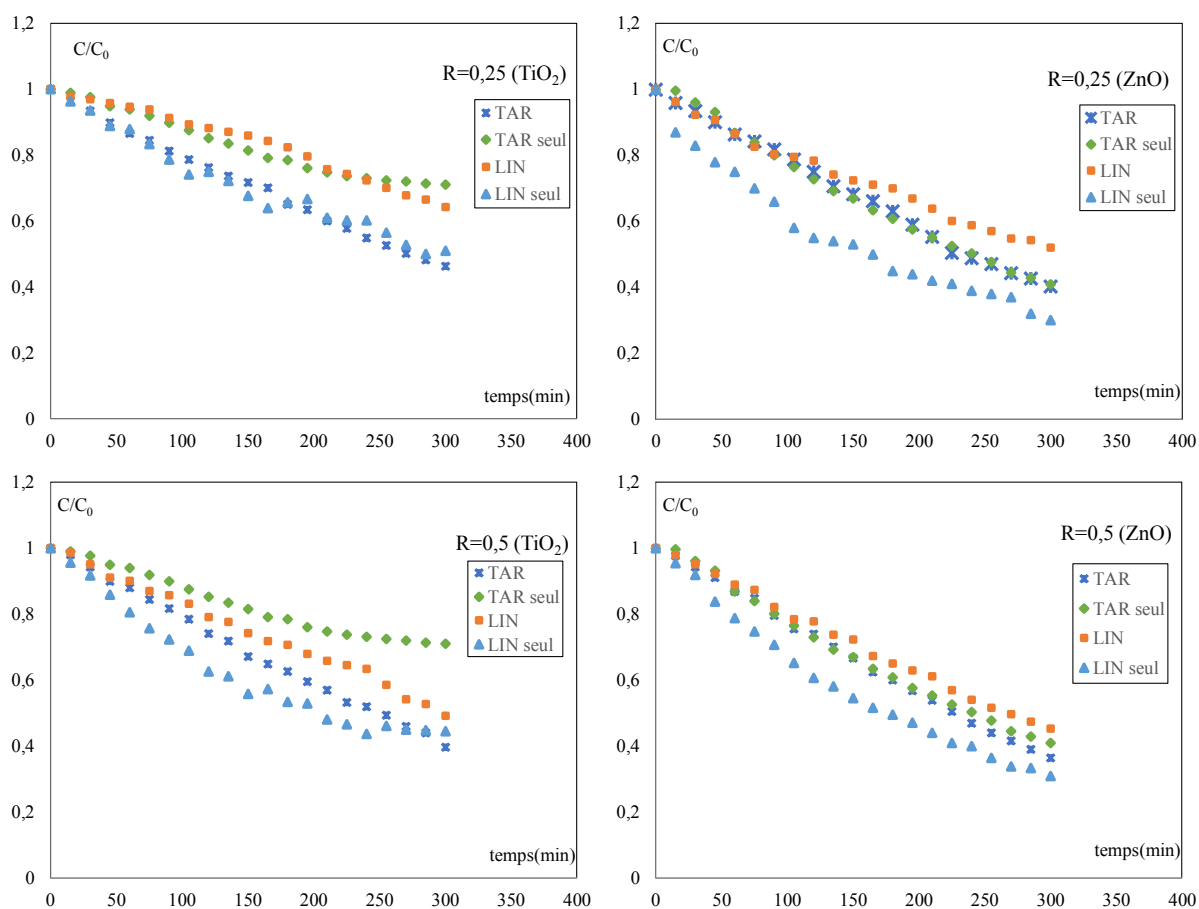
L'étude de la photodégradation du mélange tartrazine et linuron a été effectuée avec les mêmes rapports de concentrations massiques (0,25 à 2) étudiés auparavant en utilisant le réacteur solaire et présentés dans le tableau III.7 en gardant les conditions opératoires des études précédentes :

- ❖ Volume réactionnel de 8 L ;
- ❖ Concentration du catalyseur de $0,55 \text{ mg/cm}^2$;
- ❖ pH libre
- ❖ Débit $Q = 60 \text{ mL/s}$

La figure III.30 représente l'évolution temporelle de la concentration réduite de la tartrazine et du linuron en présence des deux catalyseurs (TiO₂ et ZnO) pour différents rapports massiques. D'après ces courbes, il est clair que la présence de la tartrazine dans le même milieu que le linuron ralentit la dégradation de ce dernier ce qui conforme au

résultat trouvé au préalable; en effet, la vitesse de dégradation du linuron, diminue en présence de la tartrazine dans la même solution que ce dernier.

Cela peut être attribué à la compétition entre ces deux polluants à la surface du catalyseur à accéder aux sites actifs présents sur ce dernier. Ces résultats sont en accord avec *Marinas et al.* [107] qui ont étudié l'influence de l'acide humique sur la dégradation photocatalytique du forméanate. En présence de l'acide humique, le taux de dégradation a diminué à cause de la compétitivité entre les molécules d'acide humique et de forméanate sur les sites du catalyseur.



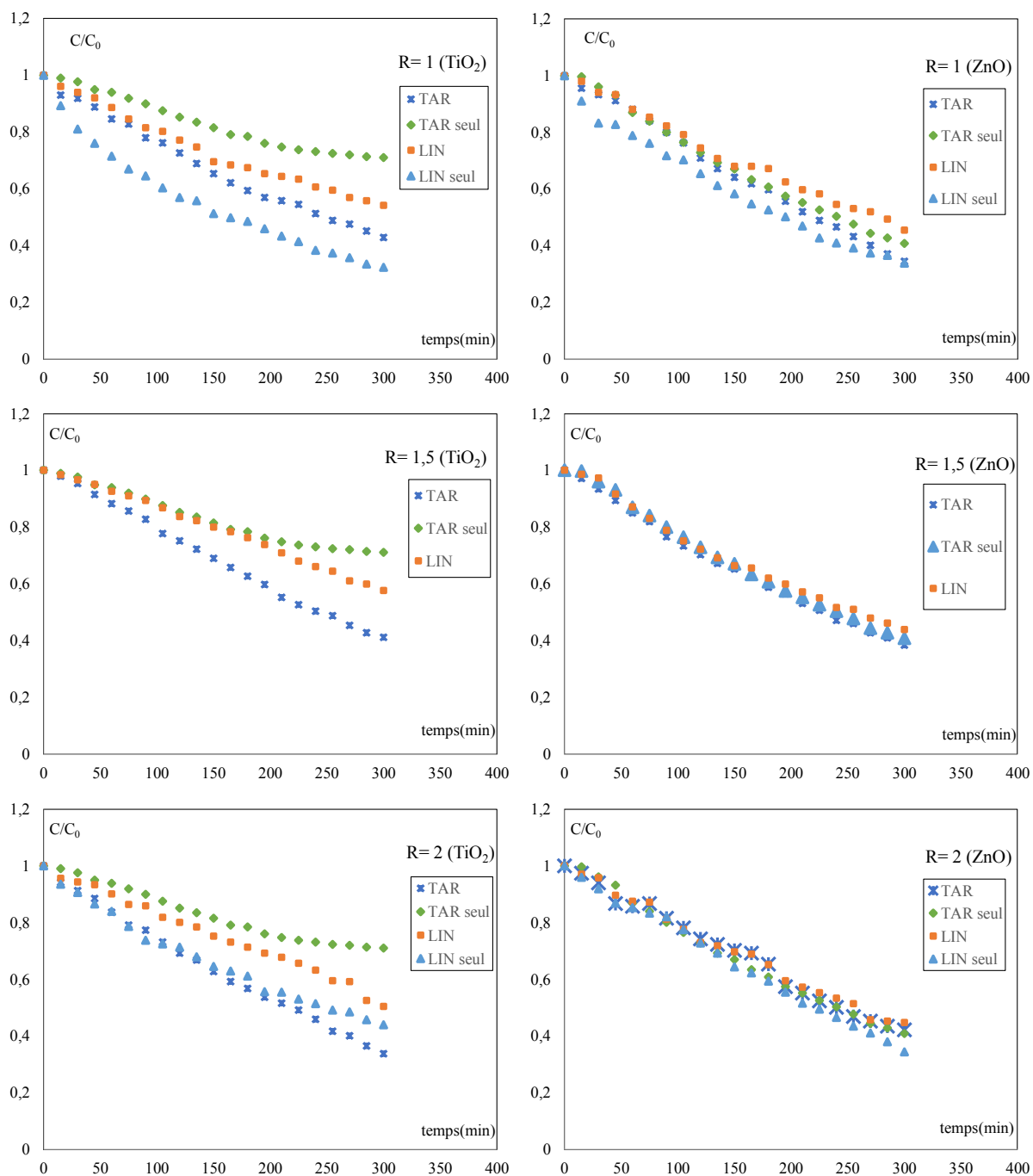


Figure.III.30: Evolution temporelle de la concentration réduite de la tartrazine et du linuron pour différents rapports massiques pour les deux catalyseurs (TiO_2 et ZnO) sous une irradiation UV artificiel.

Tableau.III.10.Valeurs des constantes cinétiques, temps de demi-réaction et vitesses initiales de la tartrazine et du linuron pour les différents rapports massiques.

	C_{LIN}/C_{TAR}	X% TAR seul	X% LIN seul	X% Codégradation		k_{app} (min^{-1})		r_0 ($mg/L.min$)		$t_{1/2}$ (min)	
				TAR	LIN	TAR	LIN	TAR	LIN	TAR	LIN
				R							
TiO₂	0,25	29	49	54	36	0,0025	0,0010	0,025	0,003	277	693
	0,5	29	60	60	51	0,0027	0,0020	0,027	0,010	257	347
	1	29	67	57	46	0,0028	0,0021	0,028	0,021	248	330
	1,5	29	-----	59	43	0,0025	0,0014	0,025	0,021	277	495
	2	29	56	66	47	0,0031	0,0019	0,031	0,038	224	365
ZnO	0,25	59	70	60	48	0,0025	0,0021	0,025	0,005	278	330
	0,5	59	69	64	55	0,0023	0,0020	0,023	0,010	301	347
	1	59	66	66	55	0,0032	0,0025	0,032	0,025	217	277
	1,5	59	-----	62	56	0,0030	0,0027	0,030	0,041	231	257
	2	59	66	58	55	0,0028	0,0023	0,028	0,046	289	301

III.C. Système hybride

Les procédés d'oxydation avancés (POAs) et principalement la photocatalyse hétérogène dépendent principalement de l'intensité de rayonnement émit lors de traitement. En effet, durant la nuit ou l'hiver, la photocatalyse perd beaucoup de son efficacité à cause de la diminution importante de l'intensité des radiations UV émit par le soleil. Le couplage de deux sources de rayonnement est donc, d'un grand intérêt économique. Dans cette partie, nous proposons d'étudier un système hybride couplant le réacteur à ruissèlement utilisant des radiations UV naturelles (solaire) et le réacteur hexagonal utilisant des radiations artificielles (lampe UV) comme source de rayonnement. Ce système hybride a été examiné en termes d'efficacité du procédé et du coût global (autonome du point de vue énergétique utilisant des panneaux photovoltaïques comme source d'énergie).

Afin de montrer l'efficacité de ce système hybride nous avons effectué des essais de codégradation en utilisant les deux supports catalytiques : dioxyde de titane (TiO_2) et l'oxyde de zinc (ZnO) et cela pour un rapport massique de 1.

Les résultats expérimentaux sont regroupés sur les figures III.31 et 32 représentant ainsi l'évolution temporelle de la concentration réduite de la tartrazine et du linuron. Les taux d'abattement ainsi que les valeurs de constantes de vitesse obtenues à partir des résultats expérimentaux sont présentés dans le tableau III.12.

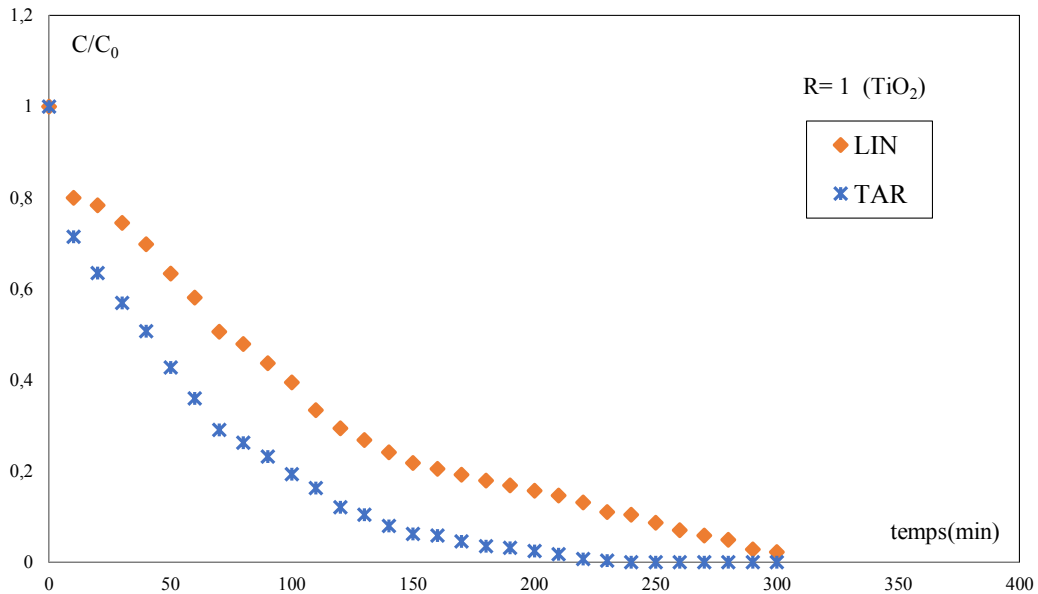


Figure III.31 : Evolution temporelle de la concentration réduite de la tartrazine et du linuron pour le système hybride en présence du TiO_2 comme catalyseur.

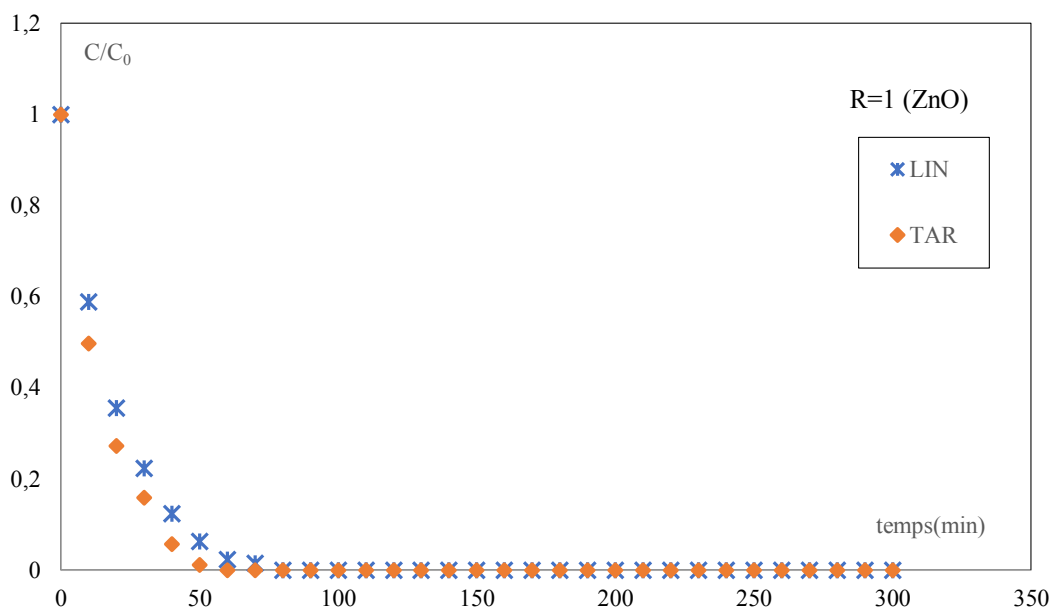


Figure III.32: Evolution temporelle de la concentration réduite de la tartrazine et du linuron pour le système hybride en présence du ZnO comme catalyseur.

En observant la codégradation dans ce système, nous pouvons constater que la dégradation est meilleure en couplant les deux réacteurs utilisant les deux sources de rayonnement solaire et artificiel. Ces courbes montrent que la dégradation catalytique du mélange réactionnel est toujours meilleure en utilisant l'oxyde de zinc (ZnO) comme support catalytique, une dégradation totale est observée au bout de 60 min seulement de traitement contre 200 min pour le traitement sur le support catalytique en TiO₂.

Tableau III.11 : Valeurs des constantes cinétiques, temps de demi-réaction et vitesses initiales de la tartrazine et du linuron dans un système hybride pour un rapport R= 1.

	polluant	X%	k _{app} (min ⁻¹)	r ₀ (mg/L.min)	t _{1/2} (min)
TiO₂	TAR	99	0,0180	0,180	39
	LIN	98	0,0096	0,096	72
ZnO	TAR	99	0,0675	0,675	10
	LIN	99	0,0514	0,514	13

Les résultats présentés dans le tableau. III.11, confirment l'efficacité de l'oxyde de zinc lors de ce traitement puisque la vitesse initiale r₀ est constante de vitesses de dégradations des deux polluants ont plus importantes que celles obtenues avec l'utilisation de chaque réacteur seul. D'autre part, le temps de dégradation totale de la tartrazine passe de 300 min en utilisant un réacteur solaire à 225 min lors de l'utilisation du système hybride.

Il est donc intéressant d'utiliser le système hybride combinant les deux réacteurs conduisant à la diminution du temps de traitement et l'augmentation de l'efficacité du système de traitement.

III.D. Vérification du modèle de Langmuir–Hinshelwood (L-H)

Le modèle cinétique de Langmuir-Hinshelwood est largement admis pour décrire la cinétique de réaction de l'oxydation photocatalytique des polluants organiques. Le modèle permet d'évaluer la vitesse de dégradation d'un polluant organique à différentes concentrations. Dans la plupart des cas, la cinétique de la photodégradation de nombreuses molécules organiques, est décrite comme étant celle des réactions d'ordre 1 avec une vitesse ayant pour équation :

$$r = -\frac{dC}{dt} = K_r C = \frac{k_r KC}{1+KC} \quad (\text{III.6})$$

Où :

r : Vitesse de dégradation photocatalytique (mg/L.min) ;

C : Concentration en polluant dans la solution (mg/

L) ; K_r : Constante de vitesse relative de dégradation du substrat (mg/.L.min) ;

K : Constante d'équilibre d'adsorption du substrat, ou de L – H ou la constante de langmuir (L/mg) .

Si pour $C=C_0 \longrightarrow r=r_0$

La linéarisation de l'équation donne :

$$r_0 = \frac{k_r KC_0}{1+KC_0} \rightarrow \frac{1}{r_0} = \frac{1}{K_r} + \frac{1}{k_r KC_0} \quad (\text{III.7})$$

Où :

$\frac{1}{r_0}$: Variable dépendante;

$\frac{1}{C_0}$: Variable indépendante;

$\frac{1}{K_r}$: Ordonnée à l'origine ;

$\frac{1}{k_r KC_0}$: Pente de la droite obtenue en représentant $\frac{1}{r_0}$ en fonction de $\frac{1}{C_0}$.

Afin de vérifier l'application du modèle de L-H, pour la dégradation de la tartrazine et du linuron dans le système hybride, des droites obtenues par présentation de $\frac{1}{r_0}$ en fonction de $\frac{1}{C_0}$ ont été tracées à partir de l'équation III.7 et présentées sur la figures III. 33 III. 34.

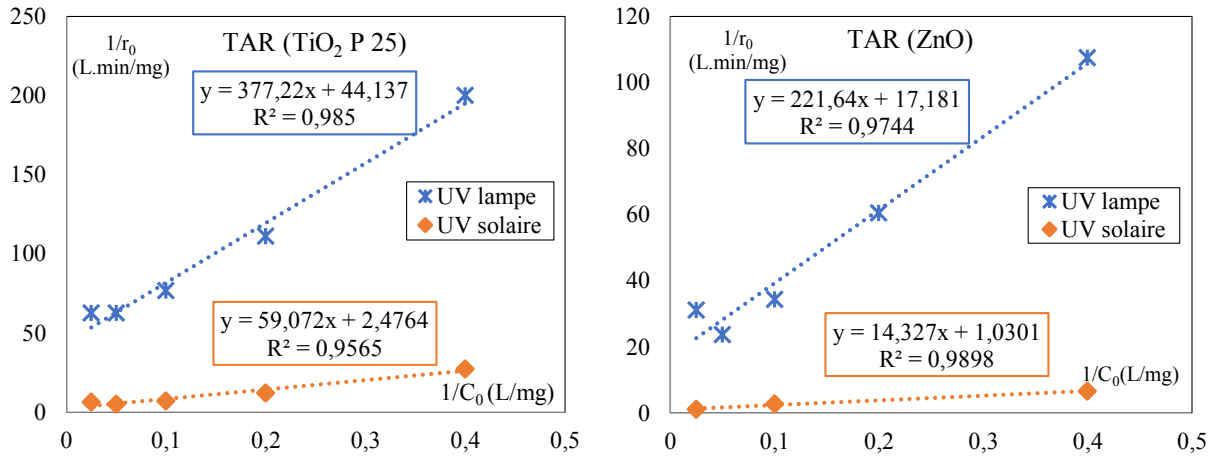


Figure III.33 : Application du modèle de Langmuir-Hinshelwood pour la tartrazine.

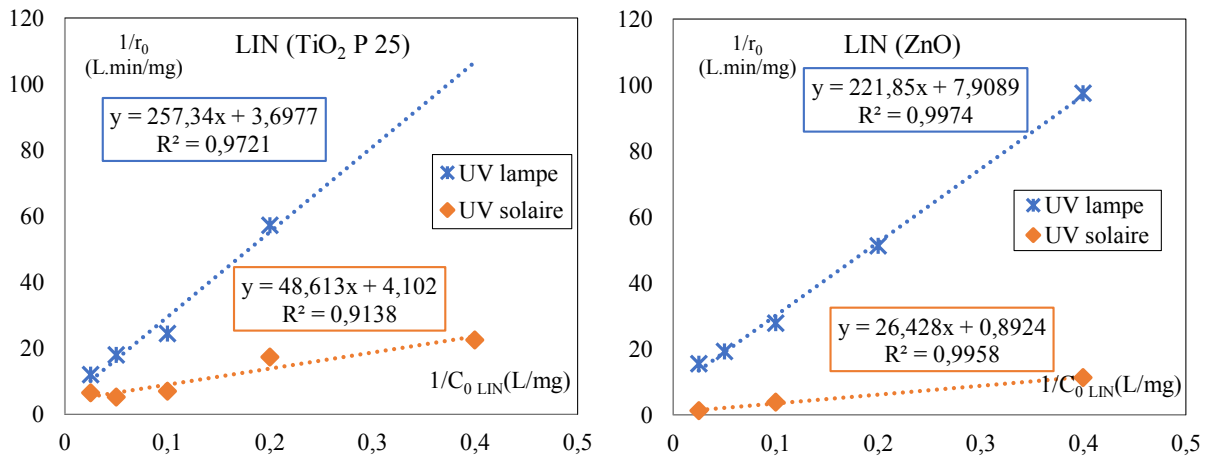


figure III.34 : Application du modèle de Langmuir-Hinshelwood pour le linuron.

Tableau III.12 : Constantes cinétiques de réaction et d'adsorption de la tartrazine et du linuron à partir du modèle de Langmuir-Hinshelwood.

	Catalyseur	Type de Rayonnement	k_r (mg/L.min)	K (L/mg)	R^2
Tartrazine	TiO ₂	UV. Solaire	0,4039	0,0260	0,96
		UV. Lampe	0,0227	0,1170	0,99
	ZnO	UV. Solaire	0,9708	0,0719	0,99
		UV. Lampe	0,0582	0,0775	0,97
Linuron	TiO ₂	UV. Solaire	0,2438	0,0844	0,91
		UV. Lampe	0,2705	0,0144	0,97
	ZnO	UV. Solaire	1,2057	0,0338	0,99
		UV. Lampe	0,1264	0,0356	0,99

D'après les valeurs observés dans le tableau III.12, représentant les constantes cinétiques de photodégradation et d'équilibre pour les différents composés organiques étudiés, nous avons constaté que les valeurs de k_r obtenues lors de la photodégradation des deux polluants sont plus importantes lors de l'utilisation de ZnO comparativement à celles obtenues lors de l'utilisation de TiO₂ pour les deux sources lumineuses utilisées à savoir l'UV solaire et l'UV lampe. De plus, pour la source d'irradiation solaire, nous observons que ces valeurs sont beaucoup plus importantes par rapport à la source d'irradiation artificielle. A l'instar de ces résultats nous pouvons dire que le modèle de Langmuir-Hinshelwood est bien adapté pour décrire la cinétique de dégradation photocatalytique des polluants étudiés (linuron et tartrazine).

Conclusion générale

CONCLUSION GENERALE

Dans la revue bibliographique il a été annoncé que la présence de polluants émergents se trouve dans l'environnement à l'état de traces. Les procédés de traitement conventionnels rencontrés dans les stations d'épuration ne sont adéquats et performants. Les recherches se tournent alors vers de nouveaux procédés connus sous le nom de Procédés d'Oxydation Avancée (POA's).

Ce travail a porté sur l'étude de la performance de nouveaux réacteurs l'un utilisant de l'énergie solaire et l'autre une lampe ultraviolette comme source de rayonnement ainsi qu'un système hybride combinant les deux photoréacteurs. Ces réacteurs ont été utilisés pour l'étude de la dégradation de deux polluants récalcitrants (tartrazine et linuron) en solution aqueuse en présence de deux photocatalyseurs (TiO_2 ou ZnO) à lit fixe. Cette étude nous a permis d'examiner l'influence de certains paramètres sur la dégradation de ces deux polluants ainsi que la performance des deux photoréacteurs.

Dans une première partie, nous avons présenté le montage expérimental d'un système hybride permettant le suivi de la réaction de dégradation des deux polluants. Ce système a été conçu pour garantir la continuité de traitement même dans les conditions extrêmes (nuit où rayonnement solaire négligeable).

Une étude comparative entre les différents procédés d'élimination des deux polluants émergents : l'adsorption, la photolyse et la photocatalyse, a montré que la photocatalyse s'avère être le procédé le plus performant pour leur élimination.

L'étude paramétrique effectuée sur la dégradation de la tartrazine et du linuron en présence des deux catalyseurs (TiO_2 , ZnO) nous a permis de déterminer les conditions optimales lors de la dégradation de ces deux polluants. Nous avons observé que les vitesses de réaction dépendaient du pH de la solution, de type du catalyseur utilisé ainsi que de la concentration initiale en polluant.

Les résultats obtenus ont montré que la constante de vitesse apparente est inversement proportionnelle à la concentration initiale en polluant avec un ordre de réaction de pseudo premier ordre et cela sous rayonnement solaire et artificiel. La cinétique de dégradation des polluants est décrite par le modèle de Langmuir-Hinshelwood.

Concernant l'effet du pH de la solution dans la gamme étudiée, une meilleure dégradation des deux polluants émergents a été observée à un pH libre. Il est toutefois important de signaler que pour le ZnO , il faut travailler à des pH supérieurs à 3 afin d'éviter l'ionisation du catalyseur de ZnO à Zn^{2+} et pour garder la stabilité de nos catalyseurs.

L'oxyde de zinc montre un effet photocatalytique plus intéressant que l'oxyde de titane dans la dégradation du linuron. En effet une dégradation totale du linuron a été observée au bout de 120 min de traitement comparé à la dégradation obtenue avec l'oxyde de titane qui nécessite plus de 300 min.

Les résultats obtenus lors de la dégradation du mélange des deux micropolluants, montrent que la dégradation du linuron est ralentie par rapport à sa dégradation seule. La

tartrazine serait préférentiellement adsorbée sur le catalyseur et se dégraderait ainsi en premier.

L'étude de la dégradation photocatalytique dans le système hybride pour les deux supports catalytiques (TiO_2 et ZnO) a donné un taux d'abattement de 100% pour un rapport de 1 au bout de 60 min seulement comparativement à 200min pour le réacteur solaire seul et un taux de 57% au bout de 300 min pour le réacteur hexagonal.

A l'instar de cette étude nous pouvons conclure que la photocatalyse hétérogène s'avère être très efficace pour la dégradation des polluants émergents étudiés, c'est une technique très utile pour réduire la toxicité des eaux polluées tout en réduisant le coût énergétique du traitement en utilisant le soleil comme source énergétique gratuite.

D'autre part, il est important de mettre en évidence des propriétés catalytiques des matériaux utilisés comme photocatalyseur et de synthétiser d'autres catalyseurs plus actifs surtout dans le domaine du visible afin de pouvoir les utiliser en présence de la lumière du visible.

Finalement il serait particulièrement intéressant d'envisager des essais sur des eaux usées réelles provenant des stations de traitements des eaux ou bien des rejets industriels.

Références Bibliographiques

Références Bibliographiques

- [1] UNEP (United Nations Environment Programme). VITAL WATER GRAPHICS. An Overview of the State of the World's Fresh and Marine Waters - 2nd Edition, 2008.
- [2] B.REMINI,
La problématique de l'eau en Algérie du nord, Département des Sciences de l'eau et de l'environnement, université SAAD DAHLAB - Blida, Membre du laboratoire de recherche LARHYSS – Université de Biskra, Larhyss Journal, ISSN 1112-3680, n° 08, Juin 2010, pp. 27-46.
- [3] FEPS (fondation de l'eau potable Sûre), LES PESTICIDES ET LA POLLUTION DE L'EAU, page 01,
<http://www.safewater.org/PDFS/knowthefacts/frenchfactsheets/pesticidespollutioneau.pdf> ; consulté le 27/03/2015.
- [4] J. FOURNIER,
Pesticides : fonctions et premiers développements - But de la lutte contre les espèces indésirables, Référence AF6815, Date de publication : 10 juil. 2009.
- [5] E. GUILLON, S. SAYEN,
Transfert des produits phytosanitaires : du sol à l'eau - Produits phytosanitaires, Référence AF6820, Date de publication : 10 juil. 2010.
- [6] D.JAWICH,
Etude de la toxicité de pesticides vis-à-vis de deux genres de levures : approche cinétique et moléculaire, INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE TOULOUSE, Ecole doctorale Sciences et Santé, Spécialité: Chimie, p 37, 2006.
- [7] L.ZIDANI,
Etude de la dégradation de quatre Colorants azoïques par Photocatalyse – comparaison avec d'autres procédés d'oxydation Avancés (POAs), faculté des sciences exactes, Université de BATNA, 4-5.
- [8] S. HAMMAMI,
Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels, Géo matériaux, Université Tunis El Manar, Faculté des Sciences de Tunis/ Université Paris-Est, Institut Francilien des Sciences Appliquées;2008.
- [9] G.P.ATHEBA,
Traitement des eaux par action combinée de la Photocatalyse solaire et de l'adsorption sur charbon actif : conception et réalisation du procédé, L'UNIVERSITE PAUL VERLAINE, METZ, 2009.
- [10] W. W. Eckenfelder, gestion des eaux usées urbaines et industrielles, édition technique et documentation (la voisier) ; 1965-1982.
- [11] B. TRIFI,
Traitement des polluants organiques persistants par décharges à barrières diélectriques (DBD) et par décharges glissantes (Glidarc). Analyticalchemistry. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2012. France.

- [12] K.G. MCGUIGAN, T.M. JOYCE, R.M. CONROY,
Solar disinfection: use of sunlight to decontaminate drinking water in developing countries, *Journal of Medical Microbiology* 48 (1999) 785–787.
- [13] S.HELALI,
Application de la Photocatalyse pour la dégradation des polluants chimiques et bactériologiques dans l'eau en utilisant des catalyseurs irradiés par des photons de lumière naturelle ou artificielle (UV-A /UV-B). Other. Université Claude Bernard - Lyon I, 2012. France.
- [14] K.G. MCGUIGAN, T.M. JOYCE, R.M. CONROY, J.B. GILLESPIE, M. ELMORE-MEEGAN,
Solar disinfection of drinking water contained in transparent plastic bottles: characterizing the bacterial inactivation process, *Journal of Applied Microbiology* 84 (1998) 1138- 1148.
- [15] H. FUJIKAWA, H. USHIODA, Y. KUDO.
Kinetics of Escherchia coli Destruction by Microwave Irradiation, *Applied and environmental microbiology* 58 (1992) 920-924.
- [16] C. GUILLARD, B.KARTHEUSER, S. LACOMBE,
La Photocatalyse : dépollution de l'eau ou de l'air et matériaux autonettoyants ; Référence : J1270 ; Date de publication 10/11/2011.
- [17] Y. BESSEKHOUD,
Propriétés photocatalytiques de TiO₂ nanocristallins dopés par des cations (Li⁺, Na⁺ et K⁺) et des hétérojonctions à base de sulfures et d'oxydes métalliques/TiO₂, Thèse de doctorat de l'Université de Metz ; 2003.
- [18] H. GERISCHER,
Photo-electrochemical catalysis of the oxidation of organic molecules by oxygen on small semiconductor particles with TiO₂ as an example; *Electrochimica Acta*. (1993) 38 – 39.
- [19] C. S. TURCHI, D. F. OLLIS,
Photocatalytic degradation of organic water contaminants: mechanisms involving hydroxyl radical attack; *Journal of catalysis* 122, (1990) 178 – 192.
- [20] J.M. HERRMANN,
Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants, *Catalysis today* 53 (1999) 115- 129.
- [21] C.N. SATTERFIELD,
Mass Transfer in Heterogeneous Catalysis, MIT Press, Cambridge, MA (1970) 177–179.
- [22] D.F. OLLIS,
Contaminant degradation in water, *Environmental Science & Technology* 19 (1985) 480-484.

- [23] G. ROTHENBERGER, J. MOSER, M. GRAETZEL, N. SERPONE, D.K. SHARMA,
Charge carrier trapping and recombination dynamics in small semiconductor particles, *Journal of the American Chemical Society* 107 (1985) 8054-8059.
- [24] D.F. OLLIS, E. PELIZZETTI, N. SERPONE,
Photocatalyzed destruction of water contaminants, *Environmental Science & Technology* 25 (1991) 1522-1529.
- [25] O.SIDI MOHAMED,
Contribution au génie de la dégradation photocatalytique de polluants organique de l'eau sur le TiO₂ en Lit fixe ; thèse de Doctorat de l'INPL de Nancy, (1998).
- [26] A.MILLS, R.H.DAVIES, D.WORSLEY,
Water purification by semiconductor photocatalysis, *Chemical Society Reviews* 22, (1993) 417-425.
- [27] R. MATTHEWS,
Photocatalysis in water purification: possibilities, problems and prospects, *Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air*, Elsevier Science Publishers, (1993).
- [28] W.A. ZELTNER, C.G. HILL, M.A. ANDERSON, *Chem. Tech.* 127 (3) (1993) 21.
- [29] M.ABDULLAH, G. K. LOW, R.MATTHEWS; *Journal of Physical Chemistry*, 94, (1990) 6820.
- [30] K.TENNAKONE ,C.T.K.TILAKARATNE ,I.R.M.KOTTEGODE,
Photocatalytic degradation of organic contaminants in water with TiO₂ supported on polythene films, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 87, (1995) 177-179.
- [31] K.I.SHIMIZU, T.KANEKO, T.FUJISHIMA, T.KODAMA, H.YOSHIDA,Y. KITAYAMA ,
Selective oxidation of liquid hydrocarbons over photoirradiated TiO₂ pillared clays, *Applied Catalysis A : General*, 225, (2002)185-191.
- [32] Y.H.HSIEN, C.F. CHANG,Y.H. CHEN ,S. CHENG,
Photodegradation of aromatic pollutants in water over TiO₂ supported on molecular sieves, *Applied Catalysis B : Environmental*, 31, (2001) 241-249.
- [33] H. CHEN, A.MATSUMOTO, N.NISHIMIYA , K.TSUTSUMI ,
Preparation and characterization of TiO₂ incorporated Y-zeolite, *Colloids and Surfaces A :Physicochemicaal and Engineering Aspects*, 57, (1999) 295-305.
- [34] R. SUN, A.NAKAJIMA, I. WATANABE , T.WATANABE , K.HASHIMOTO ,
TiO₂- coated optical fiber bundles used as a photocatalytic filter for decomposition of gaseous organic compounds, *Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry*, 136, (2000)111- 116.
- [35] J.BLANCO, C.ODENBRAND, P.AVILA, C.KNAPP,
Lean-DeNOx titania based monolithic catalysts, *Catalysis Today*, 45, (1998)103-108.

- [36] I.MANJUBALA, T.S. SAMPATH KUMAR ,
Effect of TiO₂-Ag₂O additives on the formation of calcium phosphate based functionally graded bioceramics, *Biomaterials*, 21, (2000)1995-2002.
- [37] X.NIE, A.LEYLAND, A. MATTHEWS ,
Deposition of layered bioceramic hydroxyapatite/TiO₂ coatings on titanium alloys using a hybrid technique of micro-arc oxidation and electrophoresis, *Surface and Coating Technology*, 125, (2000) 407-414.
- [38] J.VILLERMAUX,
Réacteurs chimiques-principes, Référence j4010, Date de publication : 10/03/1994.
- [39] M.TRISTAN AILLET,
Conception et mise en œuvre des réacteurs photochimiques intensifiées, thèse de Doctorat de l'Université de TOULOUSE, (2014), page 87.
- [40] L. ABOUSSOUAN,
Etude technico-économique d'un procédé d'épuration photocatalytique d'eaux usées ou polluées, Application à l'élimination du phénol dans les eaux résiduaires, DEA, Nancy, (1995).
- [41] H.Y.CHEN,
Etude comparée de l'adsorption et de la dégradation photocatalytique de polluants des eaux", Thèse Doctorat INPL, Nancy, (1994).
- [42] J.C.OLIVEIRA, G.AL SAYYED, P.PICHAT,
Photodégradation of 2 and 3 chlorophenol in TiO₂ aqueous suspensions, *Environ. Sci. Technol.*, (1990), 24, 990-996.
- [43] J.P.PERCHERANCIER, R. CHAPELON, B.POUYET,
Semi-conductor sensitized photodegradation of pesticides in water, the case of carbetamide", *Journal of Photochemistry and Photobiology A, Chemistry*, (1995), 47, 87, 261-266.
- [44] R.W.MATHEWS,
Solar electric water purification using photocatalytic oxidation with TiO₂ as a stationary phase", *Solar Energie*, (1987), 38, 405-413.
- [45] A.SCLAFANI, A. BRUCATO , L.RIZZATI,
Mass Transfer Limitation in Packed Bed Photoreactor used for Phenol Removal, *Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air*, Elsevier Publisher, (1993), 533-545.
- [46] R.W.MATHEWS,
Photo-oxydation of organic impurities in water using thin films of titanium dioxide, *J. Phys. Chem*, (1987), 91, 3328-3333.
- [47] D. BOCKELMANN, R. GOLISH , D. WEICHHREBE , D. BAHNEMANN,
Solar detoxification of polluted water: comparing the efficiencies of a parabolic trough reactor and a novel thin-film fixed bed reactor, *Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air*, Elsevier Publisher, (1993), 789-794.

- [48] W.A.ZELTENER ,C.G.HILL, M.A.ANDERSON.
Supported titanium for photodégradation, American Chemical Society, Chem.tech, (1993), 21-28.
- [49] P.L.YUE,
Modeling, scale-up and design of multiphasic photoreactors ,Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air, Elsevier Publisher,(1993), 495-510.
- [50] R. GALLAY,
Etude de la dégradation de composé récalcitrants par le procédé Photo- Fenton”, Thèse de magistère, Ecole polytechnique de Lausanne. (2006).
- [51] S. MALATO, J.BLANCO, A.VIDAL , C. RICHTER,
Photocatalysis with solar energy at a pilot-plant scale an over view.Applied Catalysis B. Environmental, (2002), 37321-327.
- [52] R. HUCHON,
Activité photocatalytique de catalyseurs déposés sur différents supports (MEDIAS), Application à la conception d'un photoréacteur pilot, Thèse de Doctorat, Université Claude Bernard-Lyon1, (2006).
- [53] D.BAMBA, G. P.ATHEBA, B.DONGUI, A.TROKOUREY, D.ROBERT, J.V.WEBER,
Elimination du diuron par adsorption sur du charbon actif préparé à partir de coques de noix de coco de Côte d'Ivoire, 12ième journées Scientifiques Annuelles de la SOACHIM, Yamoussoukro – Côte d'Ivoire10 – 14 Août 2009.
- [54] G.P.ATHEBA,
Traitement des eaux par action combinée de la photocatalyse solaire et de l'adsorption sur charbon actif : conception et réalisation du procédé, Thèse de Doctorat, Université Paul Verlaine, Metz, (2009).
- [55] E.R.BANDALA, C.A.ARANCIBIA-BULNES, S.L.OROZCO, C.A.ESTRADA,
Comparison of Solar Collection Geometries for Application to Photocatalytic Degradation of, Solar Energy, (2004), 77 , 503-512.
- [56] D.BAMBA,
Elimination du Diuron des eaux par des techniques utilisant les ressources naturelles de la Côte D'IVOIRE : photocatalyse solaire et charbon actif de coques de noix de coco, thèse de Doctorat, Université de COCODY _ABIDJAN,(2007), 39-40.
- [57] V. AUGUGLIARO, V. LODDO, M. SCHIAVELLO ,
Heterogeneous photocatalytic reactors: an assessment of fundamental engineering aspects, Heterogeneous Photocatalysis, Wiley series in photoscience and photoengineering 3, (1997), 169 – 189.
- [58] M. STYLIDI, D. I. KONDARIDES, X. E. VERYKIOS,
Mechanistic and kinetic study of solar-light induced photocatalytic degradation of acid orange 7 in aqueous TiO₂ suspensions; International Journal of Photoenergy, (2003), 5, 59 – 67.

- [59] M. EL MADANI, C. GUILLARD, N. PEROL, J. M. CHOVELON, M. EL AZZOUZI, A. ZRINEH, J. M. HERMANN,
Photocatalytic degradation of diuron in aqueous solution in presence of two industrial titania catalysts, either as suspended powders or deposited on flexible industrial photoresistant papers; *Applied Catalysis B: Environmental*, (2006), 65, 70 – 76.
- [60] A.FUJISHIMA, K.HONDA,
Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode, *Nature*, 238, 1972, 37-38.
- [61] G.ANCHIETA, D. SALLET, E. FOLETTTO, S. DASILVA, O. FILHOB, C. DONASCIMENTO,
Synthesis of ternary zinc spinel oxides and their application in the photodegradation of organic pollutant, *Ceramics International*, 40, 4173–4178, 2014.
- [62] Q. Wang, G. Yun, Y. Bai, N. An, J. Lian , H. Huang,
Photodegradation of rhodamine B with MoS₂/Bi₂O₃CO₃composites under UV light irradiation. *Applied Surface Science* (2014).
- [63] A.M. FERRARI-LIMAA, R.P. DE SOUZA, S.S. MENDES, R.G. MARQUES, M.L. GIMENES, N.R.C. FERNANDES-MACHADO,
Photodegradation of benzene, toluene and xylenes under visible light applying N-doped mixed TiO₂ and ZnO catalysts , *Catalysis Today* (2014) .
- [64] J. SHU , Z. WANG, G. XIA , Y. ZHENG , L. YANG , W. ZHANG,
One-pot synthesis of AgCl/Ag hybrid photocatalyst with high photocatalytic activity and photostability under visible light and sunlight irradiation, *Chemical Engineering Journal* 252, (2014) 374–381.
- [65] O.FILIPE, A. SÓNIA, M. SANTOS, M. ROSÁRIO, M. DOMINGUES, A.VIDAL, D. SILVESTRE, C. NETO, E. SANTOS,
Photodegradation of the fungicide thiram in aqueous solutions. Kinetic studies and identification of the photodegradation products by HPLC–MS/MS. *Chemosphere*, 91, (2013) 993–1001.
- [66] N. Khalfaoui-Boutoumi , H. Boutoumi, H. Khalaf ,B. David,
Synthesis and characterization of TiO₂–Montmorillonite/Polythiophene-SDS nanocomposites: Application in the sonophotocatalytic degradation of rhodamine 6G, *Applied Clay Science* 80–81 (2013) 56–62 Contents.
- [67] N. A. MIR, A. KHAN, M. MUNEER, S. VIJAYALAKHSMI,
Photocatalytic degradation of a widely used insecticide tiametoxam in aqueous suspension of TiO₂: Adsorption, kinetics, product analysis and toxicity assessment. *Science of the Total Environment*, 458–460, (2013) 388–398.
- [68] K. NAEEM, F. OUYANG,
Influence of supports on photocatalytic degradation of phenol and 4-chlorophenol in aqueous suspensions of titanium dioxide, *Journal of Environmental Sciences*, 25(2) (2013) 399–404.

- [69] N.A. RAMOS-DELGADO, M.A. GRACIA-PINILLA, L. MAYA-TREVINO, L. HINOJOSA-REYES, J.L. GUZMAN-MAR, A. HERNÁNDEZ-RAMÍREZ ,
Solar photocatalytic activity of TiO₂ modified with WO₃ on the degradation of an organophosphorus pesticide, *Journal of Hazardous Materials* 263,(2013) 36– 44.
- [70] V. AUGUGLIARO, M. BELLARDITA, V. LODDO, G. PALMISANO, L. PALMISANO, S. YURDAKAL,
Overview on oxidation mechanisms of organic compounds by TiO₂ in heterogeneous photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*. 13,(2012) 224– 245.
- [71] M. ORTEGA-LIEBANA, E. SANCHEZ-LOPEZ, A. HIDALGO-CARRILLO, J. MARINAS, F. MARINAS, URBANO,
A comparative study of photocatalytic degradation of 3-chloropyridine under UV and solar light by homogeneous (photo-Fenton) and heterogeneous (TiO₂) photocatalysis. *Applied Catalysis B: Environmental*, 127, (2012) 316– 322.
- [72] Y. GURKAN, N. TURKTEN, A. HATIPOGLU, Z. CINAR,
Photocatalytic degradation of cefazolin over N-doped TiO₂ under UV and sunlight irradiation: Prediction of the reaction paths via conceptual DFT. *Chemical Engineering Journal*, 184,(2012) 113-124.
- [73] I. OLLER, S. MALATO, J. SÁNCHEZ-PÉREZ,
A Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination, *Science of the Total Environment* 409, (2011) 4141-4166.
- [74] A. BERNABEU, R.F. VERCHER, L. SANTOS-JUANES, P.J. SIMÓN, C. LARDÍN, M.A. MARTÍNEZ, J.A. VICENTE, R. GONZÁLEZ, C. LLOSÁ, A. ARQUES, A.M. AMAT,
Solar photocatalysis as a tertiary treatment to remove emerging pollutants from wastewater treatment plant effluents. *Catalysis Today*, 161, (2011) 235-240.
- [75] D. TASSALIT, A.N. LAOUFI, F. BENTAHAR,
Photocatalytic deterioration of Tylosin in an aqueous suspension using UV/TiO₂, *science of advanced materials*, vol.3,(2011) 944-948.
- [76] T. ANDJELKA, K. ERNÓ, P. SLOBODAN, M. DUŠAN,
Study on the photocatalytic degradation of insecticide methomyl in water. *Desalination* 262[228–234], (2010).
- [77] Y.F. Rao, W. CHU,
Linuron decomposition in aqueous semi-conductorsuspension visible light irradiation with and without H₂O₂. *Chemical eng*, 158, (2010) 181-187.
- [78] L. HOANG,
Comparaison des rendements énergétiques de dégradation de trois composés organiques par plusieurs procédés d'oxydation avancés en milieu aqueux. Thèse de Doctorat, Université de Poitiers. (2009).

- [79] S. OUIDRI, H. KHALAF.
Synthesis of benzaldehyde from toluene by a photocatalytic oxidation using TiO₂-pillared clays, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 207 (2009) 268–273.
- [80] B.Damardji, H.Khalaf , L. Duclaux, B. David ,
Preparation of TiO₂-pillared montmorillonite as photocatalyst Part I. Microwave calcination, characterisation, and adsorption of a textile azo dye, *Applied Clay Science* 44 (2009) 201-205.
- [81] B.DAMARDJI , H.KHALAF , L.DUCLAUX , B. DAVID,
Preparation of TiO₂-pillared montmorillonite as photocatalyst Part II Photocatalytic degradation of a textile azo dye, *Applied Clay Science* 45 (2009) 98–104.
- [82] H.REZALA, H. KHALAF , J. L.VALVERDE, A. ROMEROC, A.MOLINARI ,
A. MALDOTTI,
Photocatalysis with Ti-pillared clays for the oxofunctionalization of alkylaromatics by O₂, *Applied Catalysis A: General* 352 (2009) 234–242.
- [83] N.A.LAOUFI, D.TASSALIT, F. BENTAHAR,
The degradation of phenol in water solution by TiO₂ photocatalysis in a helical reactor. *Global NEST Journal*, 10, 3,(2008)404-418.
- [84] M.TAMIMI, S.QOURZAL, N,BARKA, A.ASSABBANE, Y.AIT-ICHOU,
Methomyl degradation in aqueous solutions by Fenton's reagent and the photo-Fenton system. *Separation and Purification Technology*, (2008), 61[103–108].
- [85] M.M'ENAGER, X.PAN, P.WONG-WAH-CHUG, M. SARAKHA,
Photochemistry of the pesticide azinphos methyl and its model molecule 1,2,3-benzotriazin-4(3H)-one in aqueous solutions : Kinetic and analytical studies . *Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry* 192 41-48, (2007).
- [86] M.TAMIMI, S.QOURZAL, A, ASSABBANE, J.M. CHOVELON;C. FERRONATO;Y. AIT-ICHOU,
Photocatalytic degradation of pesticide methomyl: determination of the reaction pathway and identification of intermediate products. *Photochem. Photobiol. Sci.*5, [477–482], (2006).
- [87] I.OLLER, W. GERNJAK, M.I. MALDONADO,L.A. PÉREZ-ESTRADA, J.A. SÀNCHEZ-PÉREZ, S. MALATO,
Solar photocatalytic degradation of some hazardous water-soluble pesticides at pilot-plant scale. *Journal of Hazardous Materials*, (2006), B138 [507–517].
- [88] D. TASSALIT.
Dégradation photocatalytique de polluants organiques dans une suspension aqueuse, these de doctorat, Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene (U.S.T.H.B), (2013) Algerie.
- [89] V. K. GUPTA, R. JAIN, A. NAYAK, S.AGARWAL, M. SHRIVASTAVA,
Removal of the hazardous dye—Tartrazine by photodégradation on titanium dioxide surface, *Materials Science and Engineering C* 31 (2011) 1062–1067.

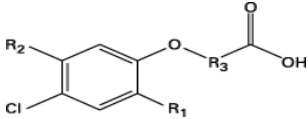
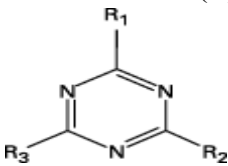
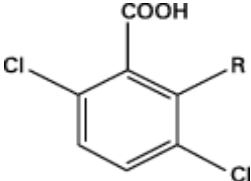
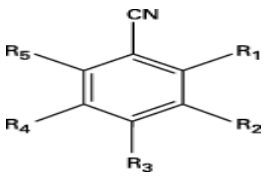
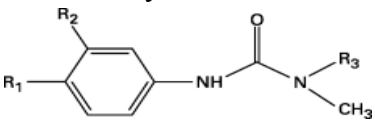
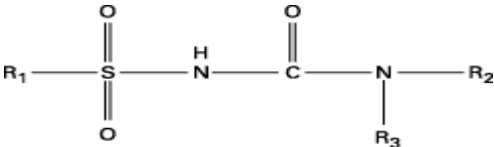
- [90] G.R. BOYD, H. REEMTSMA, D.A. GRIMM, S. MITRA,
Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in surface and treated waters of Louisiana, USA and
- [91] T. HEBERER,
Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data. *Toxicology Letters* 131:5-17. 2002.
- [92] A.P. Toor, A. Verma, C.K. Jotshi, P.K. Bajpai,
V. Singh, Photocatalytic Degradation of Direct Yellow 12 dye using UV/TiO₂ in a shallow pond slurry reactor, *Dyes Pigm.* 68 (2006) 53–60.
- [93] I.T. Peternel, K. Natalija, M.L. Ana, M.K. Hrvoje.
Comparative study of UV/TiO₂, UV/ZnO and photo-Fenton processes for the organic reactive dye degradation in aqueous solution. *J. Hazardous Materials.* 148, 1-2, 477-84, 2007.
- [94] CG. SILVA, JL. FARIA,
Photochemical and photocatalytic degradation of an azo dye in aqueous solution by UV irradiation. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 155: 133–143, 2003.
- [95] B. NEPPOLIAN, H.C. CHOI, S. SAKTHIVEL, B. ARABINDOO, V. MURUGESAN,
Solar UV- induced photocatalytic degradation of three commercial textile dyes, *J. Hazard. Mater.* 89 (2002) 303–317.
- [96] G. LI, J. QU, X. ZHANG, H. LIU, H. LIU, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 259 (2006) 238–244.
- [97] M.A. FOX, M.T. DULAY, Heterogeneous photocatalysis, *Chem. Rev.* 93 (1993) 341–357.
- [98] A. MILLS, S.J. LEHUNTE,
An overview of semiconductor photocatalysis, *J. Photochem. Photobiol., A* 108 (1997) 1–35.
- [99] J. P. BRUNELLE,
Preparation of catalyst by metallic complex adsorption on mineral oxides *Pure Appl. Chem.* 50, 1211-1229, 1978.
- [100] O. TOSHIYUKI, A. AKIO, H. SATOSHI, H. HISAO, Z. JINCAI, S. NICK.
Solar photocatalysis, photodegradation of a commercial detergent in aqueous TiO₂ dispersions under sunlight irradiation. *Solar Energy.* 77, 525–532, 2004.
- [101] M. HARIR,
Photo Transformation de l'imazamox en milieu aqueux par excitation directe et indirecte: étude cinétique et caractérisation des photos produites. Thèse de Doctorat, Université Mohammed V Rabat, 2008.
- [102] M. GRATZEL,
Energy resources through photochemistry and catalysis, Academic press, New York, NY, 1983.

- [103] K.DJEBBAR, A.ZERTAL, T,SEHIL,
Photocatalytic degradation of 2,4dichloroophenoxy acetic and 4-chloro-2-methylphenoxy acetic acid in water by using TiO₂. Environmental Technology 27, (2006).1191-1197.
- [104] A.KHODJA,
Caractérisation des espèces réactives mises en jeu dans la photocatalyse de deux phénylurées (métoxuron, métobromuron) et dans la transformation de l'orthophényl phénol photoinduite par les acides humiques en solution aqueuse. Thèse, Université Mentouri-Constantine, 2003.
- [105] YF.RAO, W.CHU,
A new approach to quantify the degradation kinetics of linuron with UV, ozonation and UV/O₃ processes. Chemosphere 74:1444-1449, 2009.
- [106] A.KHODJA, A.BOULKAMH , P.BOULE,
Photochemical Behaviour of Phenylurea Herbicides. PhotochemPhotobiolSci 3:145-156, 2004.
- [107] A.MARINAS,C. GUILLARD,J. M.MARINAS,A. FERNANDEZ-ALBA, A. AGUERA; J.M.HERRMANN,
Photocatalytic degradation of pesticide-acaricideformetanate in aqueous suspension of TiO₂. Applied Catalysis B: Environmental 34, [241,252], 2001.

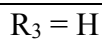
Annexes

Annexes I : Classification des polluants émergents

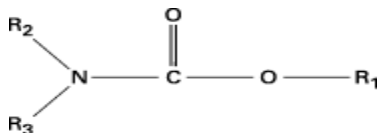
Tableau A.I.1. Familles principales des pesticides organiques [5]

Famille chimique	Exemple de pesticide	Classe biologique
<p align="center">Phénoxyacétyliques</p> 	<p align="center">MCPA</p> <p>R₁=CH₃ R₂=H R₃=CH₂</p>	Herbicides
<p align="center">Triazines (T)</p> 	<p align="center">Atrazine</p> <p>R₁=NHCH(CH₃)₂ R₂= Cl R₃= NHCH₂CH₃</p>	Herbicides
<p align="center">Acides aromatiques</p> 	<p align="center">Dicamba</p> <p>R = OCH₃</p>	Herbicides
<p align="center">Benzonitriles</p> 	<p align="center">Bromoxynil</p> <p>R₁ = H R₂ = Br R₃ = OH R₄ = Br R₅ = H</p>	Herbicides
<p align="center">Phénylurées</p> 	<p align="center">Diuron</p> <p>R₁ = Cl R₂ = Cl R₃ = CH₃</p>	Herbicides
<p align="center">Sulfonylurées</p> 	<p align="center">Chlorsulfuron</p> <p>R₁ = PhCl R₂ = TCH₃OCH₃ T = triazine</p>	Herbicides

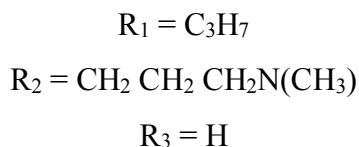
Annexes I : Classification des polluants émergents



Carbamates

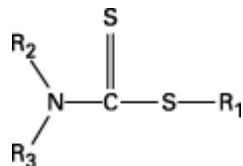


Propamocarbe

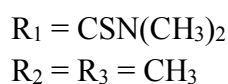


Fongicides

Thiocarbamates

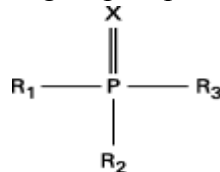


Thirame

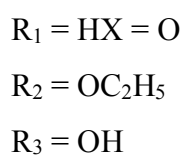


Fongicides

Organophosphorés



Foséthyl



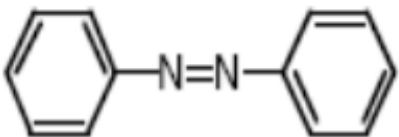
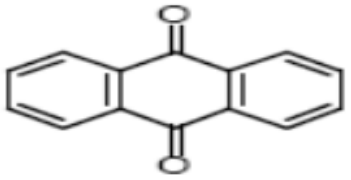
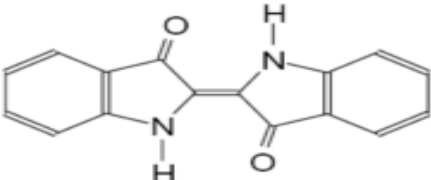
Fongicides

Tableau A.I.2. Différents groupes biologiques [5]

Classe biologique	Cible
Herbicides	Mauvaises herbes
Insecticides	Insectes
Fongicides	Champignons
Acaricides	Mites
Bactéricides	Bactéries
Nématocides	Vers (nématodes)
Rodenticides	Rongeurs

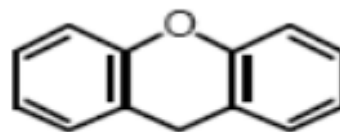
Molluscicides	Limaces
Corvicides	Oiseaux ravageurs
Algicides	Algues

Tableau A.I.3. Classement des colorants selon leur structure chimique [9].

	Famille chimique	structure chimique
	Les colorants "azoïques"	
01	<p>Les colorants "azoïques" sont caractérisés par le groupe fonctionnel azo (-N=N-) unissant deux groupements alkyles ou aryles identiques ou non (azoïque symétrique et dissymétrique). Ces structures qui reposent généralement sur le squelette de l'azobenzène, sont des systèmes aromatiques ou pseudo- aromatiques liés par un groupe chromophore azo.</p>	
	Les colorants anthraquinoniques	
02	<p>D'un point de vue commercial, ces colorants sont les plus importants après les colorants azoïques. Leur formule générale dérivée de l'anthracène montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amines.</p>	
	Les colorants indigoïdes	
03	<p>Ils tirent leur appellation de l'Indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues séléné, soufré et oxygéné du Bleu Indigo provoquent d'importants effets hypsochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise.</p>	

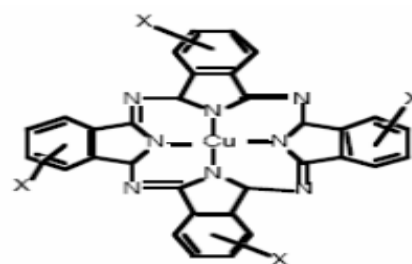
Les colorants xanthène

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



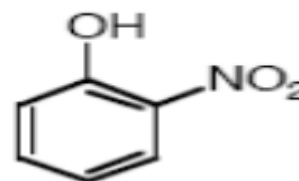
Les phthalocyanines

05 Ils ont une structure complexe basée sur l'atome central de cuivre. Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.).



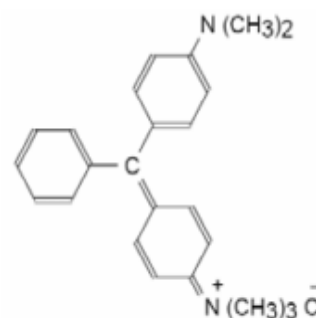
Les colorants nitrés et nitrosés

06 Ces colorants forment une classe très limitée en nombre et relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés, du fait de leur prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro (-NO₂) en position électrodonneur (hydroxyle ou groupes aminés).ortho d'un groupement.



Les colorants triphénylméthanés

07 Les triphénylméthanés sont des dérivés du méthane pour lesquels les atomes d'hydrogène sont remplacés par des groupes phényles substitués dont au moins un est porteur d'un atome d'oxygène ou d'azote en para vis-à-vis du carbone méthanique. Le triphénylméthane et ses homologues



constituent les hydrocarbures fondamentaux d'où dérivent toute une série de matières colorantes.

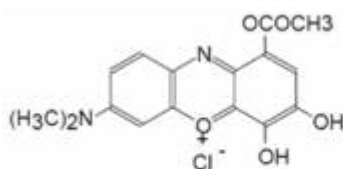
A.I.4. CLASSIFICATION DES COLORANTS SELON LE DOMAINE D'APPLICATION

Si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, l'ennoblisseur (le teinturier) préfère le classement par domaines d'application. Ainsi, il est renseigné sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et sur la nature de la fixation. On distingue différentes catégories définies cette fois par les auxochromes.

A.I.4.1. Colorants à mordant

Un grand nombre de colorants naturels ne pouvait se fixer sur les fibres textiles qu'après traitement préalable de ces dernières. Ce traitement, dénommé, mordantage, consistait à précipiter dans les fibres textiles des oxydes de certains métaux (Al, Fe, Cr, Co). Les mordants les plus utilisés sont les dichromates ou des complexes du chrome. Ce sont des colorants solubles dont la particularité est de pouvoir former des complexes avec les ions métalliques, par exemple par l'intermédiaire de deux groupes hydroxy proches l'un de l'autre. Ils sont utilisés pour teindre la laine, le cuir, la soie, le papier et les fibres cellulosiques modifiées. La plupart des colorants à mordant sont azoïques ou triphénylméthanes.

Exemple: C.I. Mordant Violet 54

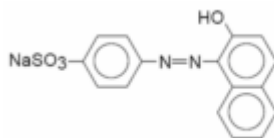


A.I.4.2. Colorants acides ou anioniques

La plus grande classe des colorants répertoriés dans le Colour Index est connue sous le nom des colorants acides (~2300 de colorants acides cités dont ~40% sont de production courante). Ces colorants sont ainsi dénommés car ils permettent de teindre certaines fibres (fibres animales protéiniques, polyamide, laine, soie) en bain acide. Ils sont constitués d'un groupe chromophore (responsable de l'effet de coloration) et d'un ou plusieurs groupes sulfonates permettant leur solubilisation dans l'eau.

Cette classe de colorant est largement utilisée de nos jours et la palette des nuances réalisables est parmi les plus complètes. La plupart de ces colorants sont azoïques (jaune à rouge), anthraquinoniques ou triphénylméthanes (bleu et vert).

Exemple: C.I. Acide Orange 7.



A.I.4.3. Colorants basiques ou cationiques

Alors que les colorants acides, à mordant et directs, sont des anions colorés, les colorants cationiques (ou basiques) sont des cations colorés. Ils sont utilisés pour la teinture des fibres à groupement acide tel que les fibres synthétiques acryliques. La vivacité des teintures obtenues avec ces colorants est remarquable mais, en contrepartie, ces produits résistent mal à l'action de la lumière ; de ce fait, ils ne sont plus utilisés pour la teinture des fibres naturelles. Cependant, l'apparition des fibres acryliques a donné un regain d'intérêt à cette classe de colorants, car sur ce type de fibres, on obtient des coloris très solides. La plupart de ces colorants sont triphénylméthanes, anthraquinoniques ou azoïques. Ils représentent ~5% des colorants listés dans le Colour Index. Exemple: C.I. Basic Green 4

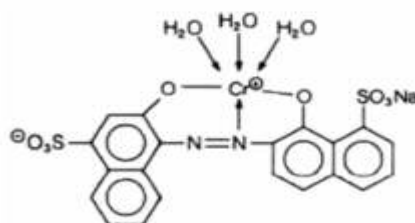
A.I.4.4. Colorants basiques ou cationiques

Alors que les colorants acides, à mordant et directs, sont des anions colorés, les colorants cationiques (ou basiques) sont des cations colorés. Ils sont utilisés pour la teinture des fibres à groupement acide tel que les fibres synthétiques acryliques. La vivacité des teintures obtenues avec ces colorants est remarquable mais, en contrepartie, ces produits résistent mal à l'action de la lumière ; de ce fait, ils ne sont plus utilisés pour la teinture des fibres naturelles. Cependant, l'apparition des fibres acryliques a donné un regain d'intérêt à cette classe de colorants, car sur ce type de fibres, on obtient des coloris très solides. La plupart de ces colorants sont triphénylméthanes, anthraquinoniques ou azoïques. Ils représentent ~5% des colorants listés dans le Colour Index. Exemple: C.I. Basic Green 4

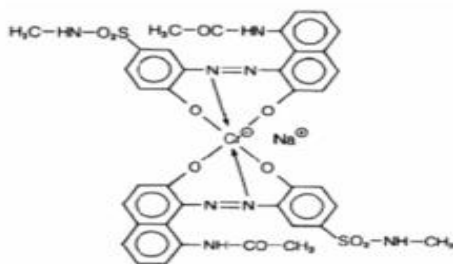
A.I.4.5. Colorants métallifères

Les colorants métallifères sont des complexes forts contenant un atome métallique (Cr, Ni, Co). L'atome métallique peut être associé :

À une molécule de colorant (complexe métallifère 1/1) tel que le bleu acide 158



Ou à deux molécules de colorant (complexe métallifère 1/2) tel que le noir acide 60.

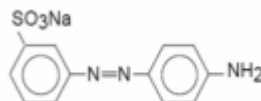


Les colorants métallifères sont généralement des colorants azoïques mais aussi des phtalocyanines. Ces colorants permettent de teindre la laine, la soie, le polyamide en nuances très solides.

A.I.4.6. Colorants directs

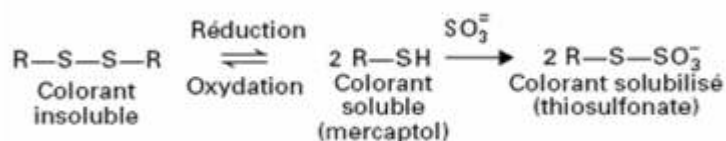
Le premier colorant de cette série fut le Rouge Congo qui s'avéra capable de teindre directement le coton sans intervention d'aucun mordant. Les colorants directs sont des colorants solubles dans l'eau (présence de groupes sulfonates). Ils se distinguent des colorants acides par leur affinité pour les fibres cellulosiques, affinité en partie due à leur forme linéaire et à la structure coplanaire des noyaux aromatiques entrant dans leur constitution. Les avantages principaux de ces colorants sont la grande variété des coloris, leur facilité d'application et leur prix modique. Par contre, leur inconvénient principal réside dans leur faible solidité au mouillé. Les colorants directs sont essentiellement des colorants azoïques ou aussi des phtalocyanines. Dans le Colour Index, ils représentent la deuxième grande classe de colorants (~1600 de colorants directs mais 30% seulement sont de production courante).

Exemple: C.I. Orange Directe 61



I.1.4.7. Colorants au soufre

Ces colorants sont obtenus par fusion de dérivés aminés ou de phénols en présence de soufre ou de sulfures. Ces colorants sont insolubles dans l'eau. Leur utilisation en teinture n'est rendue possible qu'en les réduisant en leuco-dérivés présentant de l'affinité pour les fibres. Après teinture, le colorant est ré oxydé en sa forme insoluble qui reste emprisonnée dans la fibre. Les colorants au soufre peuvent être transformés en une forme soluble dans l'eau en traitant le leuco-dérivé avec du sulfite de sodium de façon à obtenir le dérivé thiosulfonique.

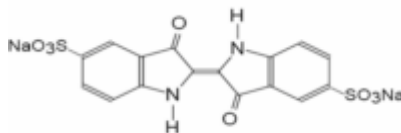


Les colorants au soufre conduisent à des teintures solides mais de nuance en général terne.

A.I.4.8. Colorants de cuve et leurs leuco-dérivés

Parmi les colorants naturels, l'indigo se distinguait par son mode d'application nécessitant la préparation d'une cuve, solution obtenue par réduction alcaline. L'expression cuve a été conservée pour désigner toute une série de colorants ayant les caractéristiques communes d'être insolubles dans l'eau, mais de se solubiliser par réduction en leuco-dérivé possédant de l'affinité pour les fibres. Cette insolubilisation est à l'origine d'une des qualités principales de ces colorants, à savoir leur bonne résistance aux agents de dégradation. Les colorants de cuve ont des propriétés qui les rapprochent des colorants au soufre mais, contrairement à ces derniers, ils sont de constitution bien définie. En 1921, un dérivé stable et soluble de l'indigo a pu être préparé. Ce produit appelé indigosol a la propriété de teindre certaines fibres textiles puis de régénérer, par oxydation, la nuance indigo. Toute une série de colorants de cuve ont pu être transformés de la même manière en dérivés solubles. Ces colorants de cuve solubilisés sont des sels de sodium d'esters sulfuriques des leuco-dérivés. Après teinture, ces esters sulfuriques sont saponifiés en milieu acide pour former le leuco-dérivé qui est oxydé par le nitrite de sodium en colorant de cuve insoluble. Les nuances obtenues sont solides, mais le prix de ces colorants limite généralement leur utilisation à des coloris pastel.

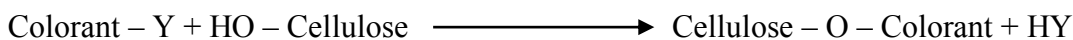
Exemple: C.I. Acid Blue 74 (Indigo Carmine)



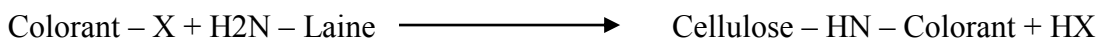
A.I.4.9. Colorants réactifs

Les colorants réactifs constituent la classe la plus récente de colorants. Leur molécule contient un groupement chromophore et une fonction chimique réactive assurant la formation d'une liaison covalente avec les fibres, par la réaction :

Soit avec les groupes hydroxy de la cellulose :

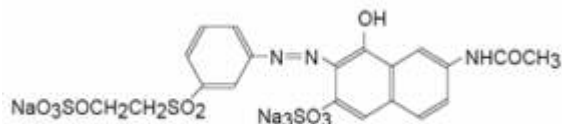


Soit avec les groupes amino de la laine ou du polyamide :



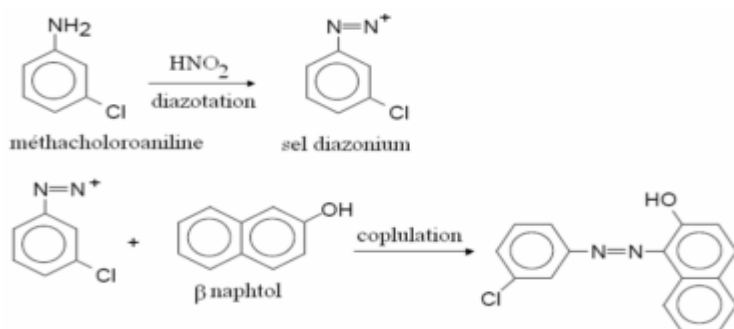
La plupart (~80%) des colorants réactifs sont azoïques ou métallifères mais aussi anthraquinoniques et phthalocyanines qui sont appliqués surtout pour le vert et le bleu.

Exemple: C.I. Orange réactif 7



A.I.4.10. Colorants azoïques insolubles

Il est possible de traiter les matériaux textiles à l'aide de produits intermédiaires pouvant facilement pénétrer dans les fibres et susceptibles de former in situ un colorant azoïque insoluble, emprisonné mécaniquement dans la fibre. Le processus de fabrication du colorant est basé sur des réactions de diazotation-coplution. À l'origine, l'une des deux substances était un naphtol ou copulant dont on imprégnait la fibre dans une première étape. L'autre substance était une base aromatique aminée que l'on diazotait sous l'action de l'acide nitreux. La matière naphtolée était traitée avec la solution de sel de diazonium, ce qui entraînait la formation immédiate du colorant azoïque :

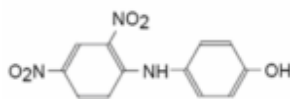


Ces colorants permettent d'obtenir, sur fibres cellulosiques, des nuances vives dont certaines atteignent la solidité des colorants de cuve.

A.I.4.11. Colorants dispersés

Ces colorants sont très peu solubles dans l'eau et la teinture s'effectue non plus en les solubilisant mais en les mettant en suspension dans l'eau sous forme d'une fine dispersion, d'où le nom de colorants dispersés. Ils pénètrent dans les fibres synthétiques (polyester, polyamide, acryl, etc) et s'y fixent sous la forme d'une solution solide. Cette diffusion exige une haute température (>120 °C). Ces colorants sont généralement azoïques ou nitrosés (jaune à rouge), anthraquinoniques (bleu et vert) ou métallifères (toutes les couleurs). Ils représentent la troisième grande classe de colorants dans le Colour Index (~1400 de colorants dispersés dont 40% sont produits actuellement).

Exemple: C.I. Disperse Yellow 1



A.I.4.12. Colorants dispersés

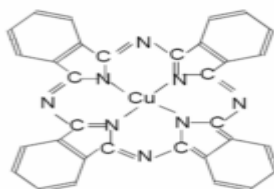
Ces colorants sont très peu solubles dans l'eau et la teinture s'effectue non plus en les solubilisant mais en les mettant en suspension dans l'eau sous forme d'une fine dispersion, d'où le nom de colorants dispersés. Ils pénètrent dans les fibres synthétiques (polyester, polyamide, acryl, etc) et s'y fixent sous la forme d'une solution solide. Cette diffusion exige une haute température (>120 °C). Ces colorants sont généralement azoïques ou nitrosés (jaune à rouge), anthraquinoniques (bleu et vert) ou métallifères (toutes les couleurs). Ils représentent la troisième grande classe de colorants dans le Colour Index (~1400 de colorants dispersés dont 40% sont produits actuellement).

Exemple: C.I. Disperse Yellow 1

A.I.4.13. Pigments

Les pigments sont des molécules insolubles dans l'eau et ne présentent aucune affinité pour les fibres textiles, ils ne peuvent être appliqués qu'en les fixant à la surface des fibres à l'aide d'un liant. Les pigments sont essentiellement utilisés en impression textile, mais également en teinture (par exemple : articles dits dé lavables). Ils sont d'origines très diverses : certains sont simplement des produits minéraux (noir de fumée, blanc de zinc), d'autres sont des produits organiques sélectionnés pour la stabilité de leur coloration. La plupart des pigments sont des colorants azoïques (jaune, orange, et rouge) ou dérivés de phthalocyanine (bleu et vert). Il y a lieu de noter que les niveaux de solidité des teintures ou impressions pigmentaires ne dépendent que peu du pigment lui-même, mais surtout du liant utilisé.

Exemple: C.I. Pigment Blue 15

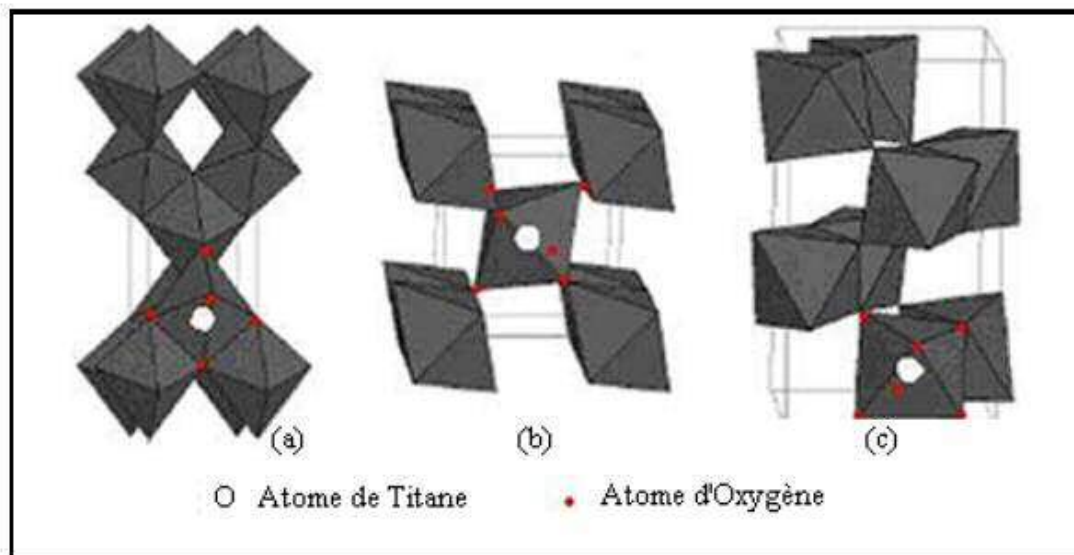


❖ **Dioxyde de titane**

L'oxyde de titane est le pigment blanc le plus utilisé. Il est obtenu à partir du minerai du titane. Environ 95% de la quantité de minerai extraite est utilisée pour la production du pigment et seulement 5% pour la préparation du métal. L'oxyde de titane est largement produit dans le monde, avec un volume de vente annuel supérieur à 3,5 millions de tonnes et une consommation mondiale augmentant d'environ 2% par an. Les principaux producteurs sont le Canada, la Norvège l'Australie et l'Afrique du Sud. Les secteurs d'utilisation sont très variés : peinture, plastique et papier. Cet engouement est expliqué par ses propriétés exceptionnelles.

Le composé photocatalytique le plus utilisé est actuellement le dioxyde de titane : en effet, outre son innocuité et son faible coût de production qui en fait un matériau intéressant du point de vue industriel, il est le composé le plus photoactif sous U.V. et le plus stable. De plus, la position de ses bandes d'énergie lui donne un fort pouvoir oxydant lorsqu'il est excité sous rayonnement ultraviolet.

L'oxyde de titane existe sous trois formes cristallines principales (figure.I.6). Une forme rhomboédrique, la brookite, difficile à synthétiser en laboratoire et peu abondante, et deux formes tétraogonales : le rutile, phase thermodynamiquement stable, et l'anatase, forme métastable. La transformation anatase-rutile a lieu à une température > 623 K, la transition a lieu suivant un processus de nucléation croissance et suit une loi du premier ordre avec une énergie d'activation d'environ $377 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, cette cinétique dépendant fortement de la présence d'impuretés au sein du matériau. La brookite apparaît comme forme intermédiaire avec un domaine de stabilité très étroit.



Structure des différentes phases cristallines de TiO₂
anatase (a), rutile (b) et brookite (c)

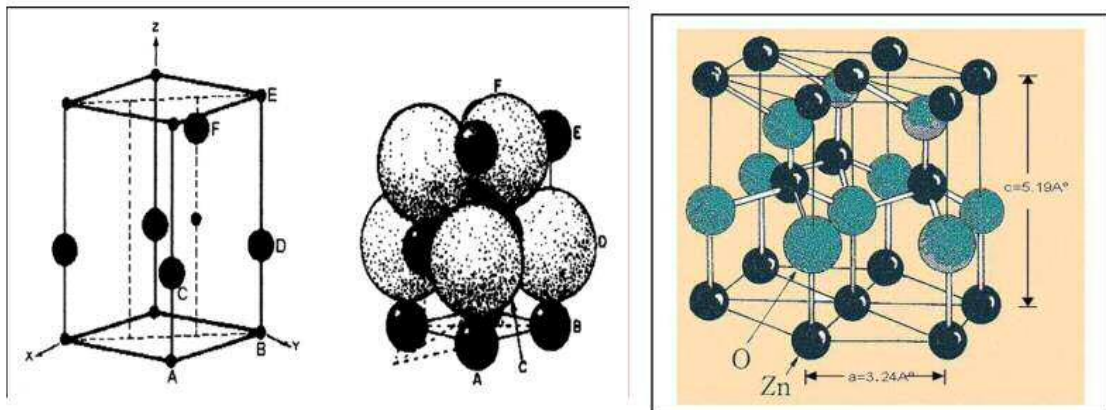
Dans la structure rutile d'une part et anatase et brookite d'autre part, le titane occupe respectivement la moitié des sites octaédriques d'un empilement de type hexagonal

Annexes II: Propriétés physico chimique des deux catalyseurs et des deux polluants

compact, et cubique à faces centrées compact d'ions O^{2-} . 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. Le dioxyde de titane est très stable grâce à de très fortes liaisons entre les cations Ti^{+4} , tétravalents, et les anions O^{2-} , bivalents ; il est ainsi très inerte chimiquement. Il est insoluble dans tous les liquides à l'exception de l'acide sulfurique concentré et l'acide fluorhydrique.

❖ Oxyde de zinc

L'oxyde de zinc (ZnO) est connu sous trois formes cristallographiques : la forme cubique (Rocksalt), la forme blende, et la forme hexagonale (Wurtzite). La plus stable thermodynamiquement est la structure hexagonale compacte, zincite, avec une structure de type Wurtzite. Cette structure est constituée de couches d'atomes de zinc en alternance avec des couches d'oxygène. C'est un matériau à structure anisotrope dont l'axe préférentiel de croissance cristalline est l'axe c. Cette structure est représentée par un empilement de type $-Zn-O-Zn-O-$, de couches d'atomes arrangés selon le système hexagonal.



Structure hexagonale compact de type Wurtzite.

L'anisotropie structurale (structure non centro-symétrique), de cette forme cristallographique confère une anisotropie optique et des propriétés piézoélectriques. Le long de l'axe c, le cristal de ZnO présente deux faces polaires distinctes. En 1970, les travaux de Reeber montrent que les paramètres de maille de l'oxyde de zinc peuvent varier selon la température. Les paramètres de maille de l'oxyde de zinc ont été déterminés par différentes méthodes comme la diffraction des rayons X.

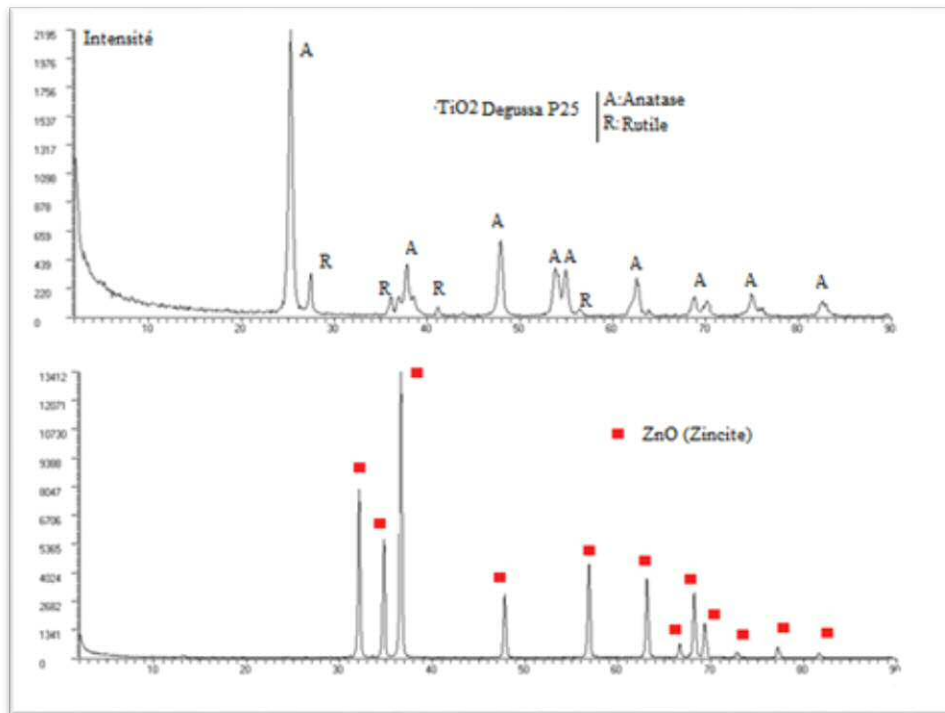
De plus, les atomes de zinc et d'oxygène n'occupent que 40% du volume du cristal, laissant des espaces vides de $0,95\text{Å}$ de rayon. Ainsi, d'autres éléments peuvent se loger dans ces lacunes, par exemple, des dopages par les ions Co^{2+} , Mn^{2+} , Tb^{3+} , In^{3+} , ou V^{2+} , sont possibles. Cela permet ainsi d'expliquer les propriétés particulières de l'oxyde de zinc,

Annexes II: Propriétés physico chimique des deux catalyseurs et des deux polluants

en termes de semi-conductibilité, de luminescence, ainsi que les propriétés catalytiques et chimiques à l'état solide.

❖ Principales caractéristiques des catalyseurs utilisés :

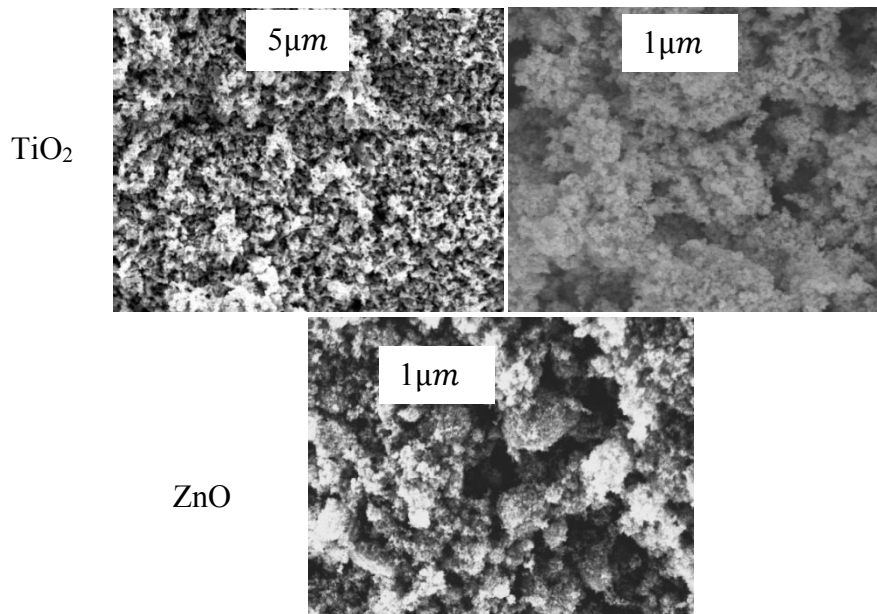
Les mesures de diffraction des rayons X ont été effectuées sur un appareil PW 1729X-RAY GENERATOR de marque PHILIPS. Cet équipement utilise une radiation $\text{CuK}\alpha 1$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$). L'originalité de ce diffractomètre disposant d'un goniomètre 4 cercles est d'être composée d'un détecteur courbe permettant de visualiser en même temps une large fenêtre d'angles de diffraction 2θ ; nos mesures ont été réalisées avec un angle d'incidence de 5° .



Spectre de diffraction RX du TiO_2 , ZnO.

La microscopie électronique à balayage permet l'observation de la forme et des dimensions des phases solides, des vides laissés par ces phases (porosité) et des relations de ces phases entre elles. Les échantillons ont été observés au microscope électronique à balayage pour étudier précisément leur morphologie. Ces échantillons sont déposés sur des supports en aluminium recouverts d'adhésive double face conductrice. L'appareil utilisé est un microscope PHILIPS XL.

Annexes II: Propriétés physico chimique des deux catalyseurs et des deux polluants



Photographie des grains de TiO₂ et de ZnO obtenues par Microscopie Electronique à Balayage (MEB).

❖ Propriétés physico-chimiques et structures des polluants utilisés dans ce travail

a) Tartrazine

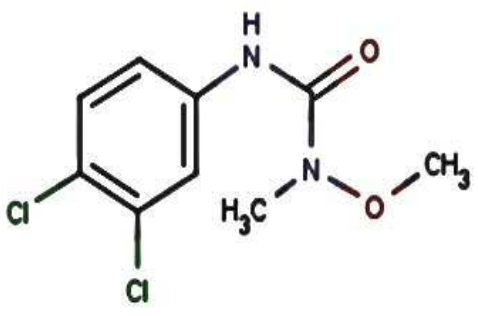
La tartrazine est un composé pétrochimique artificiel, de la famille des colorants azoïques. C'est une poudre nuancé du jaune au jeune orange très soluble dans l'eau. C'est un produit très utilisé, facile à produire et à incorporer. La tartrazine se trouve surtout dans les textiles, l'alimentation transformée, les pharmaceutiques et les cosmétiques.

Tartrazine	
Formule chimique	Propriétés physiques
<chem>O=C(O)[Na]c1nc(N=Nc2ccc(S(=O)(=O)[Na])cc2)c(O)c1</chem>	Etat physique Solide
	Apparence Poudre orange
	T° Fusion 35 °C
	Solubilité dans l'eau 200 g/L (eau, 25 °C)
Propriétés chimiques	
Formule brute C ₁₆ H ₉ N ₄ Na ₃ O ₉ S ₂	
Masse Molaire 534,36 g/mol	

b) Linuron

Annexes II: Propriétés physico chimique des deux catalyseurs et des deux polluants

Le Linuron est un herbicide . Il fait partie de la famille des urées substituées. Il pénètre par les racines puis est transporté jusqu'aux feuilles par la sève brute. Il agit au maximum pendant 4 mois. Il est utilisé à des doses de 500 à 1000g/ha.

Linuron	
Formule chimique	Propriétés physiques
	Etat physique Solide
	Apparence Poudre blanche
	T° Fusion 93 à 94 °C
	Solubilité dans l'eau 75 mg/L(eau, 25 °C)
	Propriétés chimiques
	Formule brute C ₉ H ₁₀ Cl ₂ N ₂ O ₂
	Masse Molaire 249,09 g/mol

A.III.1. Courbe d'étalonnage de linuron

Nous avons effectué des dilutions de concentration variant de 0,5 à 10 mg /L à partir d'une solution mère de concentration de 10 mg/L. Ces solutions sont analysées à l'aide du spectrophotomètre UV.

La figure A.III.1 représente la courbe d'étalonnage tracée à partir des absorbances relevées à $\lambda=245$ nm.

L'équation de la droite est de la forme :

$$Abs = A \times C \text{ (mg/L)}$$

Avec:

Abs: Absorbance de la solution ;

C: Concentration en polluant (mg/L) ;

A:Pente de la droite.

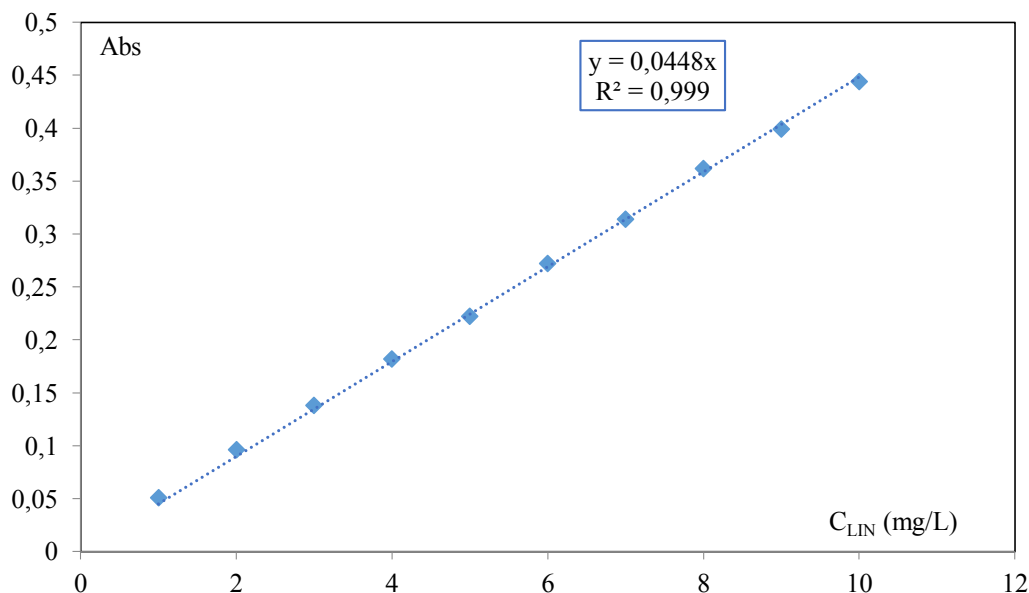


Figure A.III.1. Courbe d'étalonnage du Linuron

L'équation s'écrit donc :

$$Abs = 0.0048.C$$

A.III.2. Courbe d'étalonnage de la tartrazine

De même pour ma tartrazine, nous avons tracé les absorbance enregistrées à la longueur d'onde maximale d'adsorption de ce dernier

La figure A.II.2 représente la courbe d'étalonnage tracée à partir des absorbances relevées à $\lambda=427$ nm.

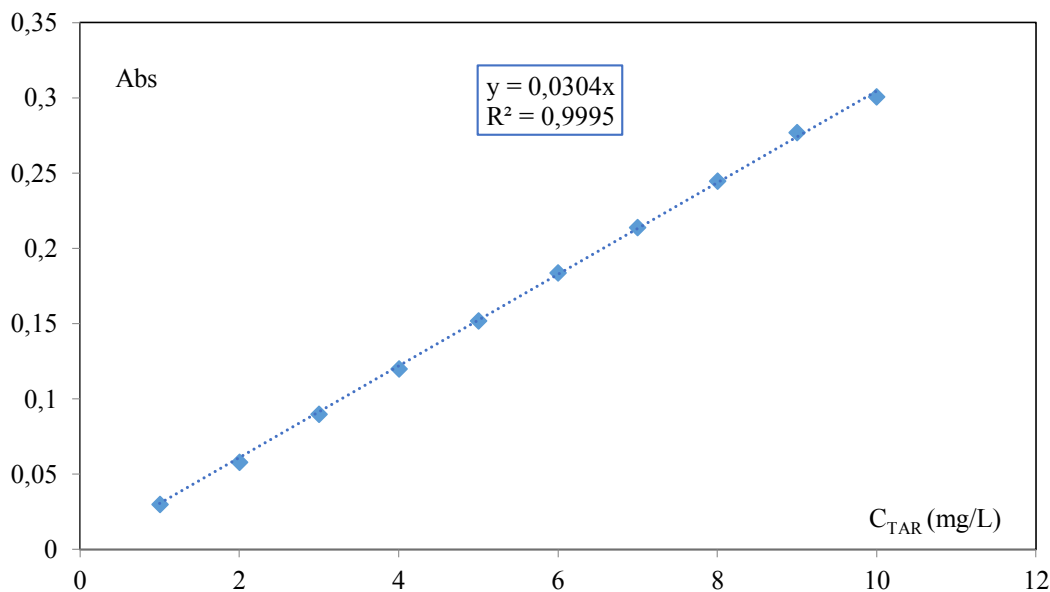


Figure A.III.2. Courbe d'étalonnage de la tartrazine

Nous obtenons : $Abs = 0.0304.C$

A.III.3. Courbe d'étalonnage du mélange tartrazine – linuron

Pour l'étude de la codégradation tartrazine-linuron, nous avons tracé les absorbances enregistrées aux longueurs d'onde maximales d'absorbance de la tartrazine et du linuron et cela pour un rapport $R=1$ (figures A.III.3). Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau A.III.1

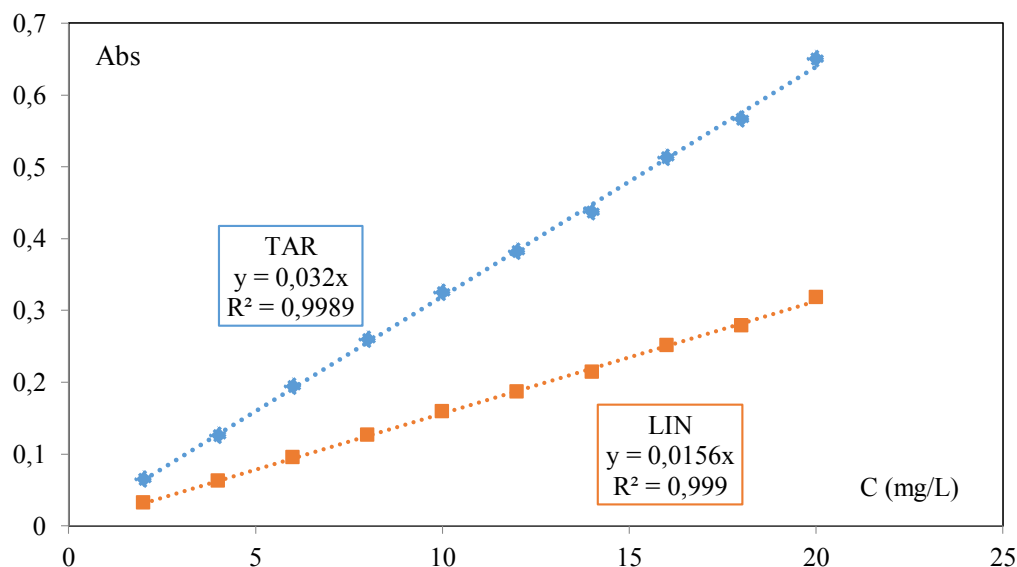


Figure A.III.3. Courbe d'étalonnage de tartrazine-linuron

L'équation s'écrit pour :

Linuron : $Abs = 0,156.C_{LIN}$

Tartrazine: $Abs = 0,32.C_{TAR}$

A partir du tracé $-\ln(C/C_0)$ en fonction du temps, nous avons déterminé par régression linéaire les valeurs des constantes de vitesse apparentes.

Réacteur à lit fixe solaire

A.IV.1. Photodégradation de la Tartrazine

A.IV.1.1. Effet de l'intensité du flux lumineux solaire

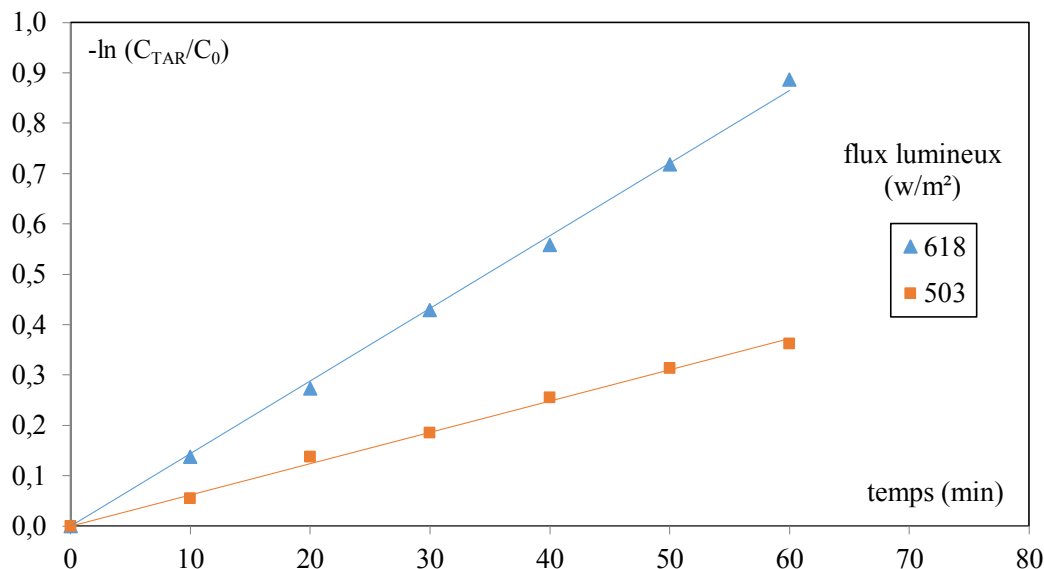


Figure. A.IV.1 : Evolution temporelle de $-\ln(C/C_0)$ pour différents flux lumineux lors de la dégradation de la tartrazine.

$C_{TiO_2} = 0,3 \text{ mg/cm}^2$, $C_{TAR} = 10 \text{ mg/L}$, $Q = 60 \text{ ml/s}$.

A.IV.1.2. Effet du pH de la solution

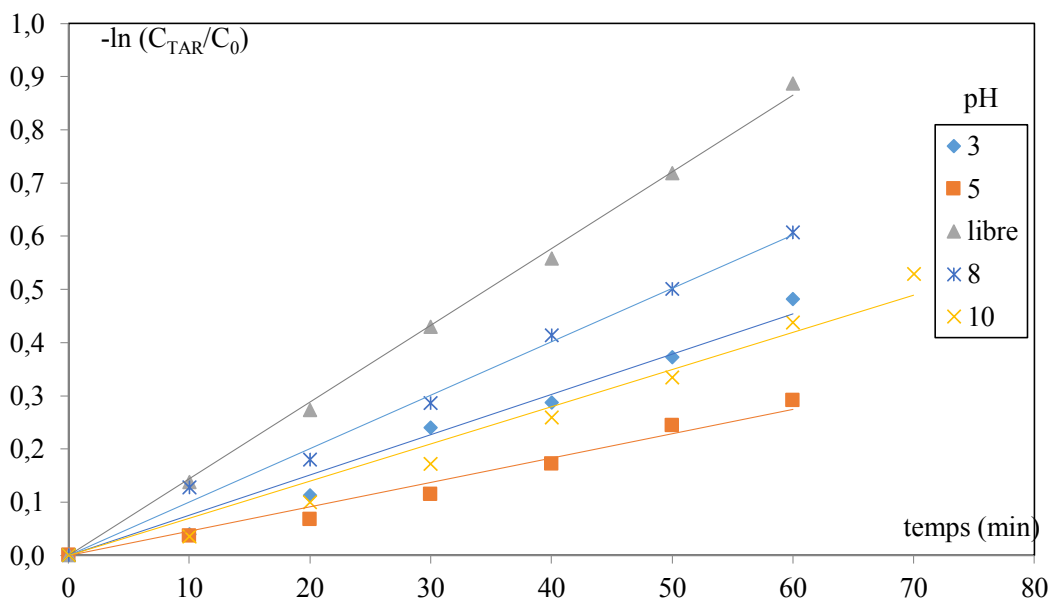


Figure.A.IV.2 : Evolution temporelle de $-\ln(C/C_0)$ pour différents pH de la solution

$C_{TiO_2} = 0,3 \text{ mg/cm}^2$, $C_{TAR} = 10 \text{ mg/L}$, $Q = 60 \text{ ml/s}$

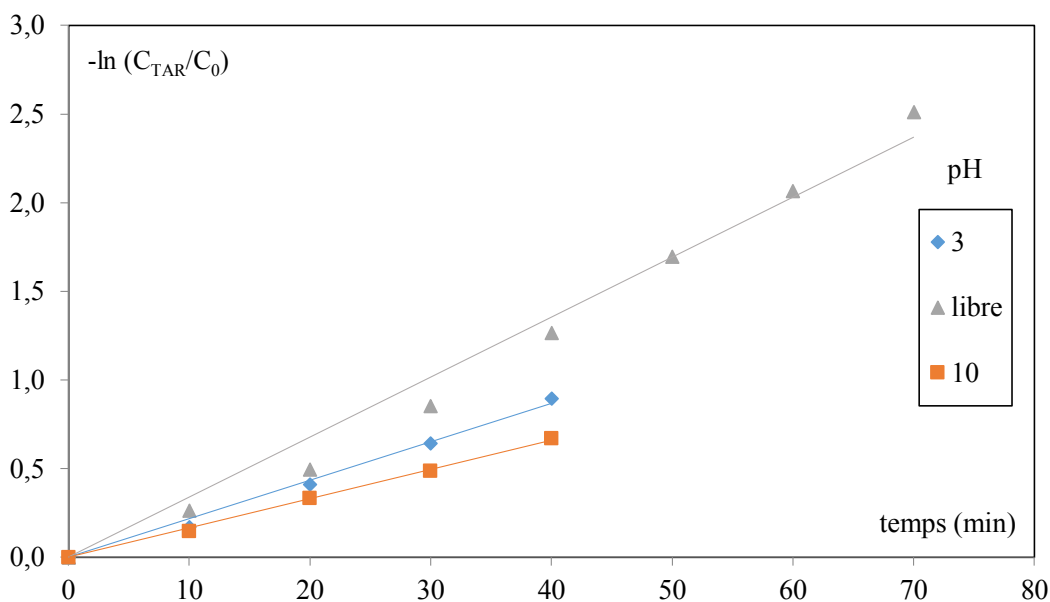
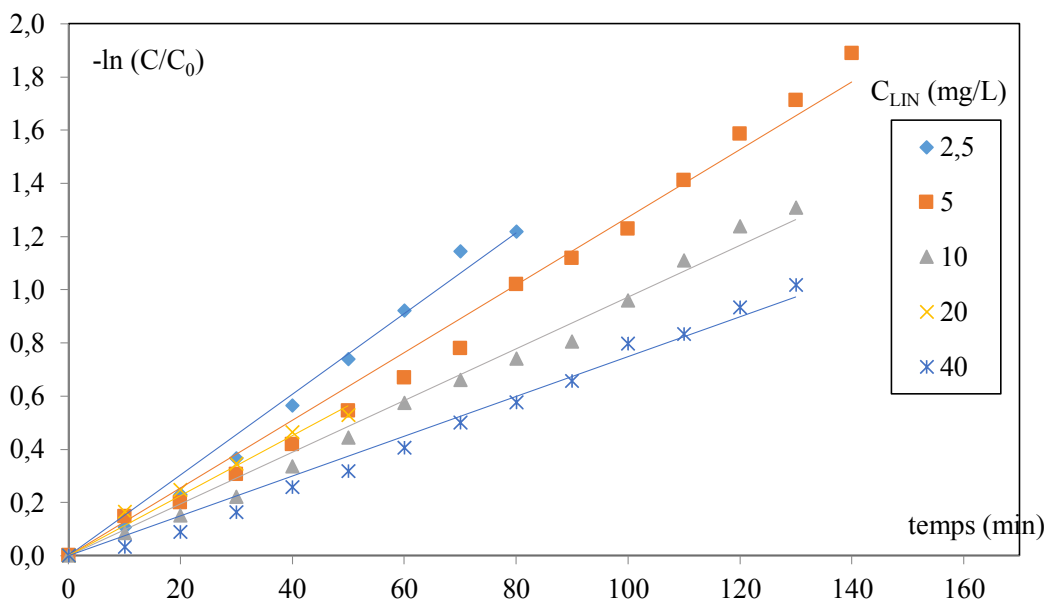


Figure.A.IV.3 : Evolution temporelle de $-\ln(C/C_0)$ pour différentes pH de la tartrazine. $C_{ZnO}=0,3 \text{ mg/cm}^2$, $C_{TAR}=10\text{mg/L}$, $Q=60 \text{ ml/s}$

A.IV.2. Photodégradation du linuron

A.IV.2.1. Influence de la concentration initiale en linuron



FigureA.IV.6 : Evolution temporelle de $-\ln(C/C_0)$ pour différentes concentrations en linuron ($\text{TiO}_2/\text{UV Solaire}$). $C_{\text{TiO}_2}=0.3\text{mg/cm}^2$, $Q=60 \text{ mL/s}$, pH libre.

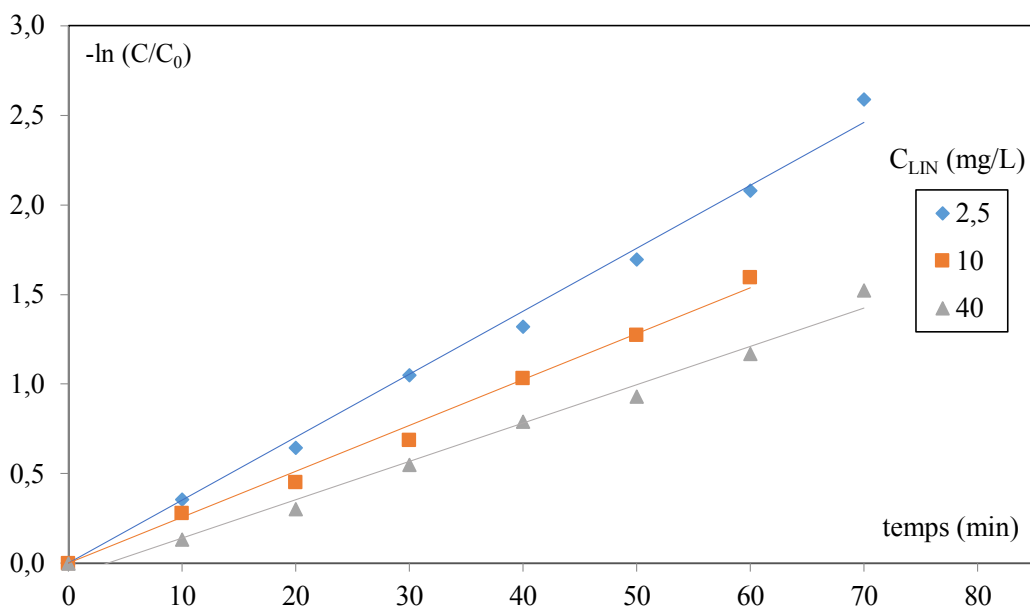


Figure A.IV.7 : Evolution temporelle de $-\ln(C/C_0)$ pour différentes concentrations en linuron (ZnO/UV Solaire). $C_{ZnO} = 0.3 \text{ mg/cm}^2$, $Q = 60 \text{ mL/s}$, pH libre.

A.IV.2.2. Effet du pH de la solution

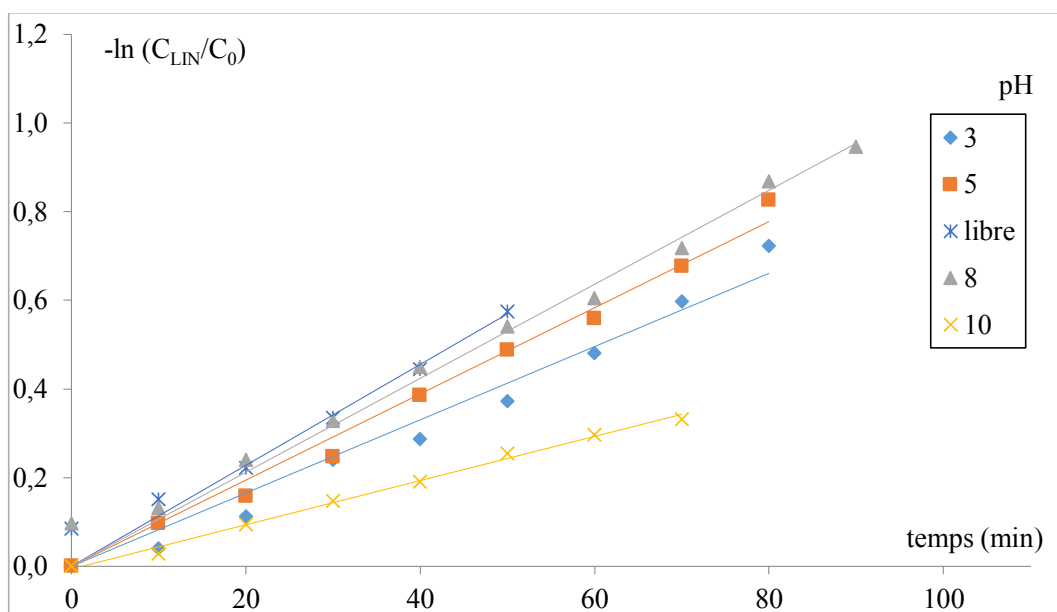


Figure A.IV.8 : Evolution temporelle de $-\ln(C/C_0)$ pour différents pH de la solution. $C_{TiO_2} = 0,3 \text{ mg/cm}^2$, $C_{LIN} = 10 \text{ mg/L}$, $Q = 60 \text{ ml/s}$.

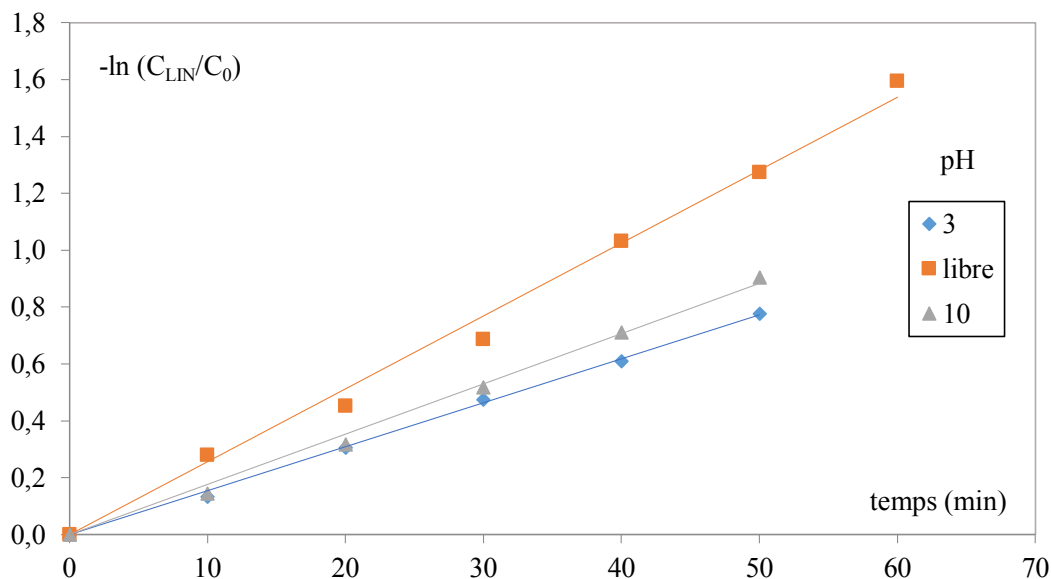


Figure.A.IV.9 : Evolution temporelle de $-\ln(C/C_0)$ pour différents pH de la solution. $C_{ZnO}=0,3 \text{ mg/cm}^2$, $C_{LIN}=10\text{mg/L}$, $Q= 60 \text{ ml/s}$.

A.IV.3. Etude de la codégradation des polluants

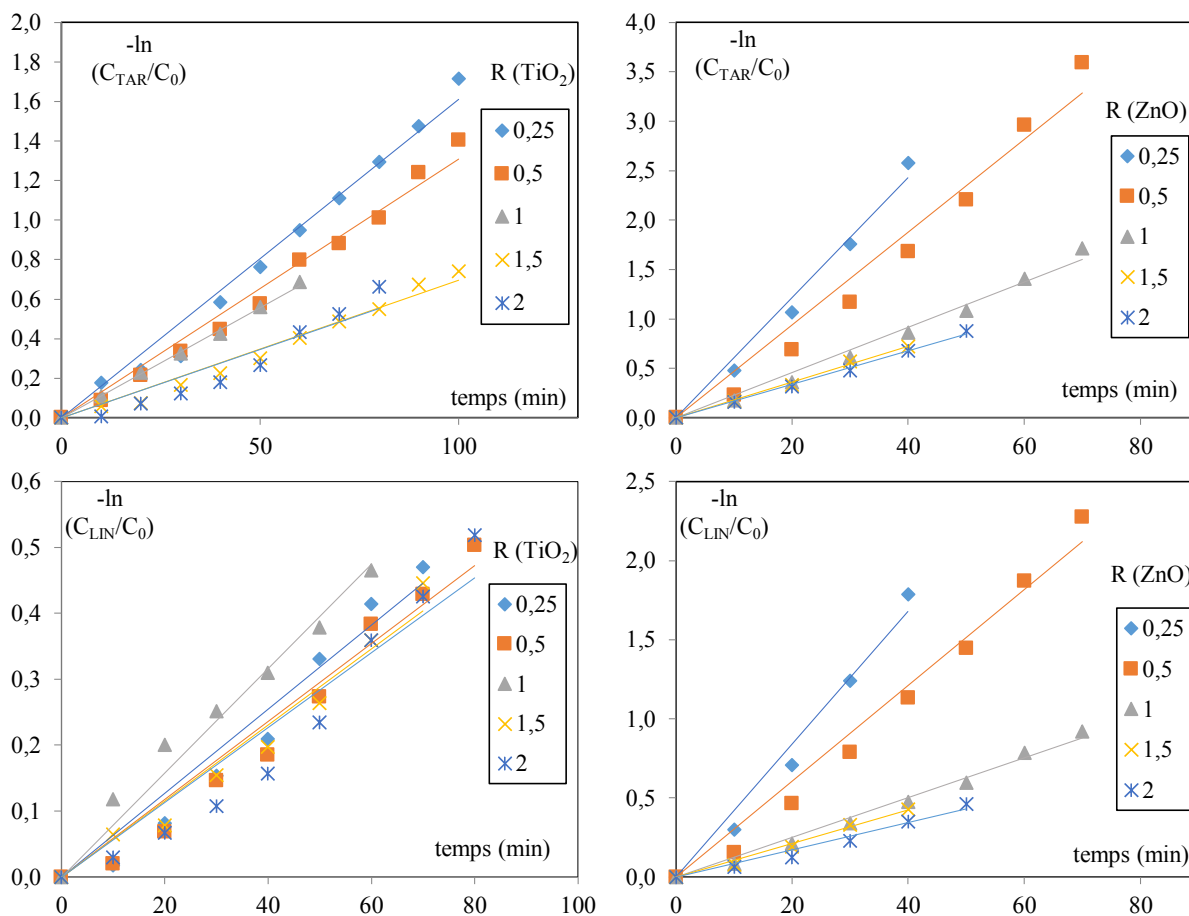


Figure.A.IV.10 : Evolution temporelle de $-\ln(C/C_0)$ différentes R lors de la codégradation de la tartrazine et le linuron (ZnO et TiO₂/UV Solaire). $C_{CAT}=0,3 \text{ mg/cm}^2$, $C=10\text{mg/L}$, $Q= 60 \text{ ml/s}$, pH libre.

Réacteur hexagonal U.V.

A.IV.4. Dégradation de la tartrazine

A.IV.4.1. Effet de la concentration initiale en polluant

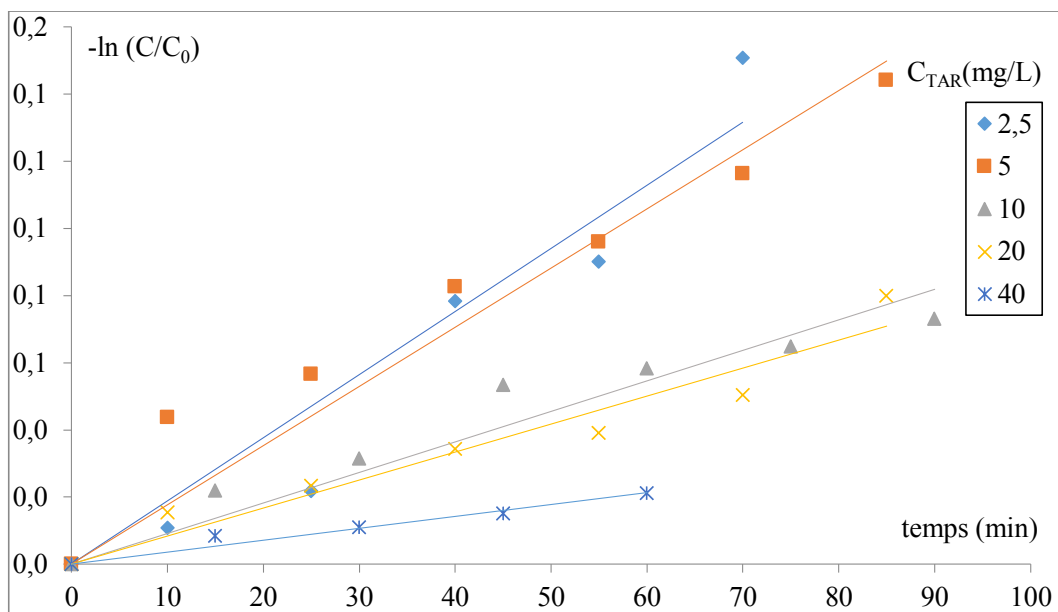


Figure A.IV.11: Evolution temporelle de $-\ln(C/C_0)$ pour différentes concentrations en tartrazine (TiO_2 /UV lampe).

$C_{TiO_2} = 0,55 \text{ mg/cm}^2$, $Q = 60 \text{ mL/s}$, pH libre.

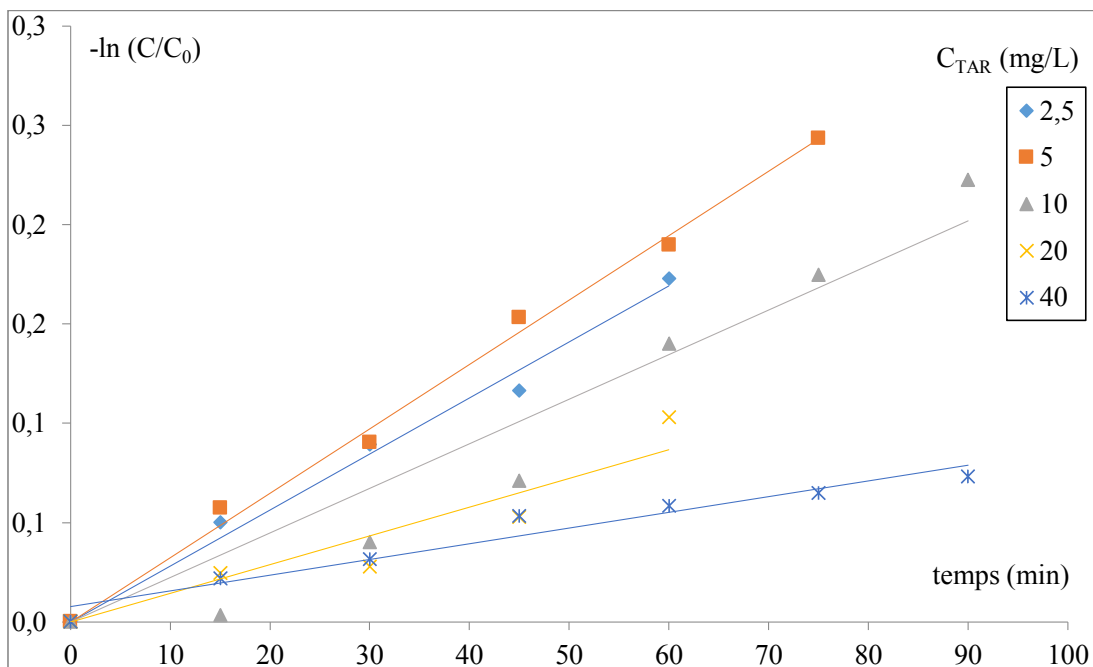


Figure A.IV.12: Evolution temporelle de $-\ln(C/C_0)$ pour différentes concentrations en tartrazine (ZnO /UV lampe).

$C_{ZnO} = 0,55 \text{ mg/cm}^2$, $Q = 60 \text{ mL/s}$, pH libre.

A.IV.5. Dégradation du linuron

A.IV.5.1. Effet de la concentration initiale en linuron

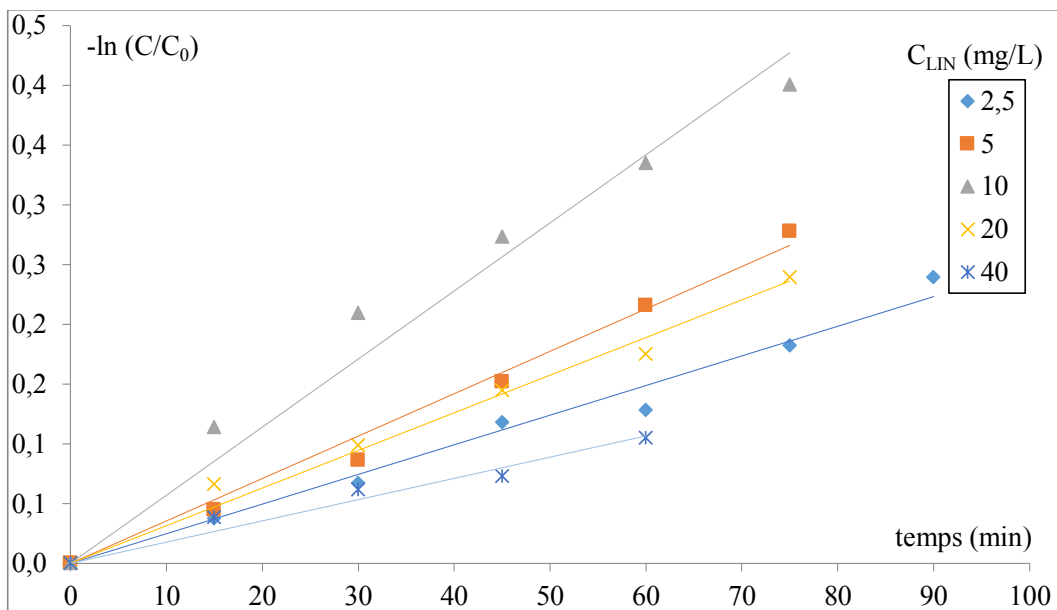


Figure A.IV.13: Evolution temporelle de $-\ln(C/C_0)$ pour différentes concentrations en linuron (TiO₂/UV lampe).

$C_{TiO_2} = 0.55$ mg/cm², $Q = 60$ mL/s, pH libre.

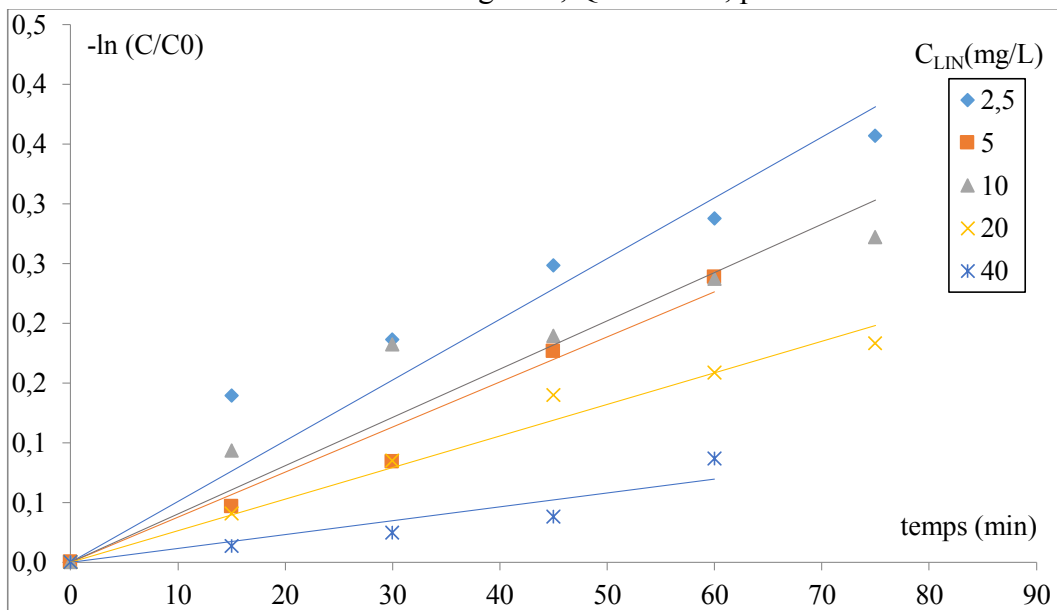


Figure A.IV.15: Evolution temporelle de $-\ln(C/C_0)$ pour différentes concentrations en linuron (ZnO/UV lampe).

$C_{TiO_2} = 0.55$ mg/cm², $Q = 60$ mL/s, pH libre.

A.IV.6. Etude de la codégradation des polluants

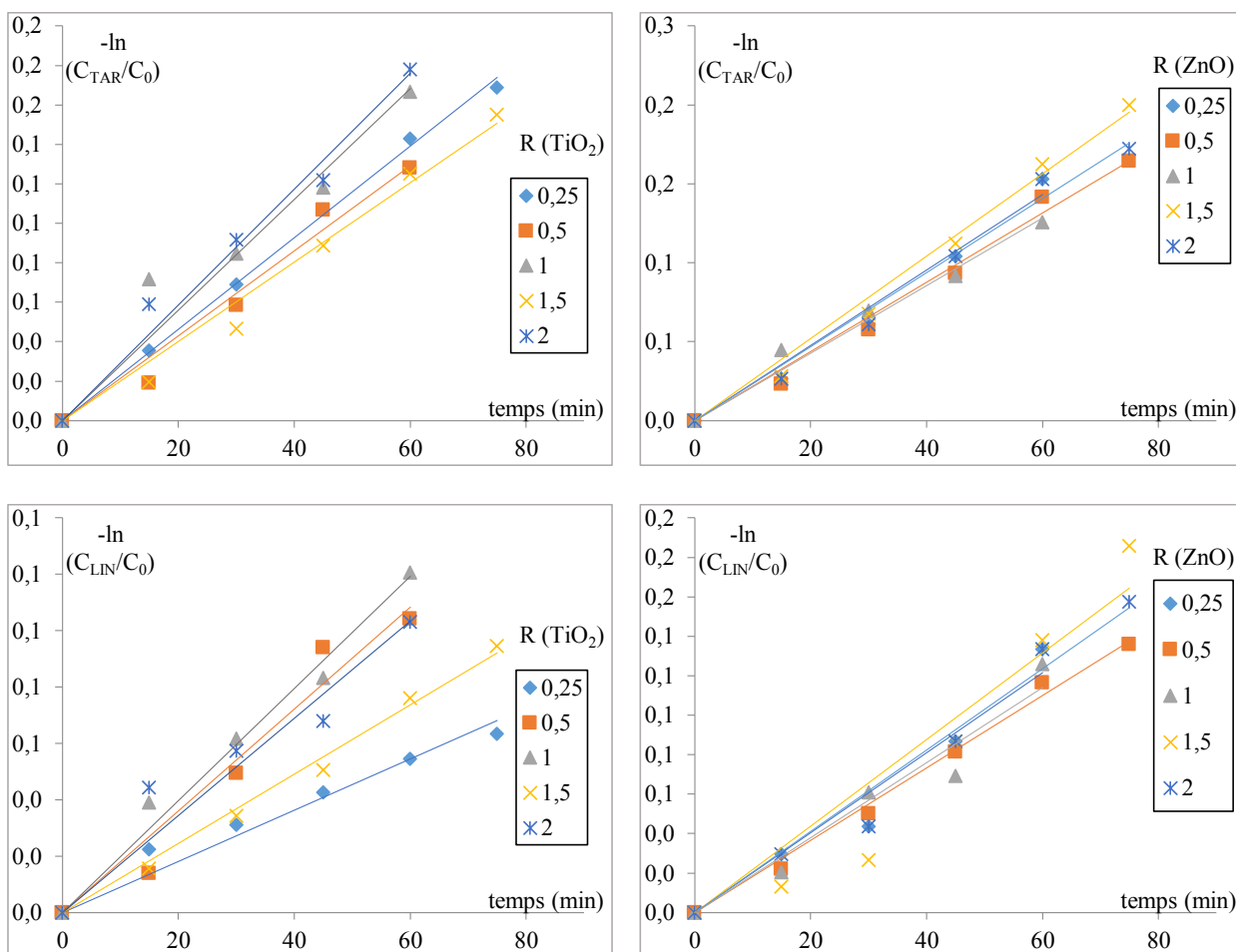


Figure.A.IV.16 : Evolution temporelle de $-\ln(C/C_0)$ différentes R lors de la codégradation de la tartrazine et le linuron (ZnO et TiO₂/UV lampe).

$C_{CAT}=0,55 \text{ mg/cm}^2$, $C=10\text{mg/L}$, $Q=60 \text{ ml/s}$, pH libre.

Solar photocatalysis elimination of linuron by using fixed bed reactor

Anes Abdessemed², Meriem Ghenna², Nadia Chekir¹, Djilali Tassalit¹, Ouassila Benhabiles¹, Rachid Issaadi²

¹Unité de Développement des Equipements Solaires, UDES/EPST, Centre de Développement des Energies Renouvelables, Route Nationale n°11, BP386, Bou Ismaïl, 42400, Tipaza, Algeria.

²Université Saad Dahlab Blida (USDB), Faculté de Génie des Procédés, BP 270 Blida, Algeria.

Abstract

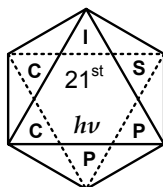
The pollution of a given substance is the introduction of a contaminant that may change its physical properties. The latter might be chemical, genetic or even Energy. Water pollution comes in many forms: Natural, Domestic, Industrial or Agricultural.

This study focuses on the Industrial Pollution, in this case contamination by pesticide, which can be a serious threat to the environment because of their presence in water; even in small doses is undesirable. A treatment will be necessary to eliminate these harmful substances to the environment.

Photocatalysis consists in the creation of OH• radicals, they have a very high oxidizing power, they attack the organic compounds to the total mineralization of pollutants in the treated water, forming carbon dioxide and water. In addition to other mineral products such as chlorine Sulphur or nitrogen (depending upon the composition of the organic molecule).

The work done in “Unité de Développement des Equipements Solaire U.D.E.S” consists to achieve degradation of a polluted liquid by recalcitrant organics in this case the organic molecule is Linuron, a pesticide with a general formula: $C_9H_{10}Cl_2N_2O_2$. The Hardware used in this study is a photo-reactor with a curved plastic bed. The semi-conductor fixed on it is called Titanium Dioxide, with the help of the solar radiations, a solution was synthesized and treated afterwards, and the changes took place in the parameters including the concentrations and the pH. In Photolysis the degradation of the organic molecule didn't give any results as expected. Neither in Adsorption where there was no solar radiations. Meanwhile in Photocatalysis the degradation achieved earnestly 96% in about 300 minutes. With the application of the Langmuir-Hinshelwood model, the K_{app} difference was indeed found; it appears to fall from 0.013 to 0.007 from a concentration of 2.5mg/l to 40mg/l consecutively. The changes occurring on the pH level were found to be a hindrance for the K_{app} . The solar effects were too studied by experimenting in different weather conditions and it appears to be that these radiations have a major role in the process of Photocatalysis.

Keywords: Advanced oxidation, photocatalysis, TiO₂, pesticides, Linuron, wastewater pollution.



Kraków, May 20th, 2015

Dear Dr Nadia Chekir,
Unité de Développement des Equipements Solaires
UDES/EPST, Centre de Développement des Energies Renouvelables
Alger
Algeria

On behalf of the organizers of the 21st International Symposium on the Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds we would like to invite you to present **a poster “Solar photocatalysis elimination of linuron by using fixed bed reactor ”** (prepared by authors: A. Abdessemed, Meriem Ghenna, N. Chekir, R. Issaadi).

The meeting which will take place in Kraków (Poland) on July 5th-9th, 2015 conference is organized jointly by the Faculty of Chemistry, Jagiellonian University in Kraków and Academic Centre for Materials and Nanotechnology, AGH University of Science and Technology.

The conference will be an international forum devoted to the newest ideas in photochemistry and photophysics related, among others, to: solar cells, photocatalysis, photochemistry and photophysics, molecular devices and many others.

Unfortunately, we cannot offer any financial assistance with respect to your participation in the meeting. It is a general policy of the ISPPCC meetings to limit any financial responsibilities and keep registration fees as low as possible.

We hope to see you soon in Kraków and enjoy your scientific contribution and nice company during the meeting.

With best regards,

Konrad Szaciłowski

Wojciech Macyk