

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITÉ de BLIDA 1
Faculté de Technologie
Département de Génie des Procédés



MEMOIRE

Présenté pour l'obtention du diplôme de :
MASTER II Génie des procédés

Spécialité : génie chimique

Intitulé du mémoire

**Contribution à la réalisation d'un photoréacteur
solaire pour le traitement des solutions de l'industrie
des semi-conducteurs**

Présenté par :

ANNAG HALIMA
TELLOU IKRAM

Encadré par :

Mr. AOUDJ SALAHEDDINE

2020/2021

REMERCIEMENTS

On exprime notre profonde gratitude tout d'abord à ALLAH miséricordieux de nous avoir donné le courage, la volonté et la force pour réaliser ce travail.

Au terme de ce travail, il nous est agréable de remercier toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin, directement ou indirectement à la réalisation de ce travail.

Nos remerciements vont particulièrement à :

Notre promoteur S. AOUDJ enseignant au département Génie des Procédés d'avoir bien voulu diriger ce travail et pour tous ses conseils fructueux et ses encouragements. Qu'il trouve ici nos sentiments de gratitude.

Ce travail a été réalisé au niveau de laboratoire d'électrochimie. Nos sincères remerciements à nos enseignants du département de pour leurs efforts dans notre formation tout au long de cursus universitaire.

Enfin, on souhaite adresser nos remerciements spéciaux à nos parents et nos frères et sœurs, pour leur soutien et tout ce qu'ils ont fait pour nous. Ils se sont beaucoup sacrifiés pour nous offrir toutes les conditions nécessaires afin que nous puissions devenir ce que nous sommes.

DEDICACE

✚ *Je dédie ce travail à :*

❖ *A mes très chers parents, mon père et ma chère mère qui m'ont toujours accablé de leur affection et leur amour et qui étaient toujours à coté de moi dans les moments difficiles que Dieu les garde et les protège.*

❖ *A mon fiancé, que Dieu le protège.*

❖ *A mes chères sœurs :houda soumia et houria.*

❖ *A mes amis et collègues et à tous ceux qui sont dans mon cœur.*

Tellou ikram

DEDICACE

Nous dédions ce modeste travail :

A ma famille surtout ma précieuse mère et mon cher père.

Ils m'ont aidés pour réussir et m'ont soutenue tout le temps surtout dans les moments difficiles je vous souhaite la belle vie et le gain du paradis inchaa

ALLAH

J'adresse mon profond amour A mes sœurs Khadîdja, Meriem et ses enfants et

mes frères Mohamed et Ahmed

Mes petites Akram, Imad et serine

A ma binôme Ikram et sa famille

Sans oublier nos amis avec qui nous avons partagé des bons moments au cours

ANNAG HALIMA

TABLE DE MATIERE

REMERCIEMENT

DEDICACE

LISTE DES FIGURE

LISTE DES TABLEAUX

LISTE DES ABREVIATION

RESUME

INTRODUCTION GENERALE1

PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE

Chapitre 1 : les rejets de l'industrie des semi-conducteurs

1.1. Introduction	5
1.2. Chimie et toxicité de l'EDTA	5
1.2.1. Chimie de l'EDTA	6
1.2.1. Toxicité de l'EDTA	7
1.3. Techniques d'élimination de l'EDTA	7
1.3.1. Fenton chimique	8
1.3.2. La photo fenton	8
1.3.3. Méthode électrochimique	8
1.4. Chimie du chrome (VI).....	8
1.5. Propriétés du chrome (VI).....	9
1.6. Les procédés d'élimination du chrome (VI).....	10
1.6.1. Procédés membranaires	10
1.6.2. Extraction par solvant	11
1.6.3. Procédés d'échange d'ions	12
1.6.4. Electrocoagulation	12
1.6.5. Précipitation chimique	13
1.6.6. Précipitation électrochimique	13
1.6.7. Photo catalyse sur le Cr(VI)	13

Chapitre 2 : les procédés photocatalytique

2.1. Introduction	17
2.2. Historique	18
2.3. Domaines d'applications de la photocatalyse	19
2.4. Photocatalyse Solaire	19
2.5. Photocatalyse hétérogène	21
2.6. Les applications du dioxyde de titane	22
2.7. Principe de la photocatalyse	22
2.8. Choix du photocatalyseur	25
2.8.1. Structure cristalline	26
2.8.2. Le dopage du dioxyde de titane	31
2.9. Paramètres d'influence de la réaction photocatalytique	33
2.9.1. La surface spécifique	34
2.9.2. Masse de photocatalyseur	34
2.6.3. Concentration de polluant	34
2.6.4. pH de la solution	35
2.9.5. Température	35
2.9.6. Longueur d'onde	36
2.9.7. Influence du flux lumineux	36
2.9.8. Turbidité	37

Chapitre 3 : Matériels et méthodes

3.1. Produits utilisés	39
3.2. Dispositif expérimental	40
3.3. Mode opératoire	41
3.3.1. Préparation de la solution synthétique	41
3.3.2. Préparation des catalyseurs B-TiO ₂ , N-F-TiO ₂ , Ag-TiO ₂ et Fe-TiO ₂	41
3.3.3. Démarches expérimentales	42

3.4. Méthode d'analyse	42
3.4.1. Mesure de PH	42
3.4.2. Détermination de la concentration de l'EDTA	42
3.4.3. Détermination de la concentration du chrome hexavalent	45

Chapitre 4 : Résultats et discussion

4.1. Introduction	49
4.2. Elimination simultanée du chrome hexavalent et de l'EDTA	49
4.3. Effet du dopage du TiO ₂	50
4.4. La photolyse	55
4.5. Comparaison entre élimination de EDTA dans le visible et le solaire	56

Conclusion générale	59
----------------------------------	----

Référence bibliographique

Annexe

Liste des figures

Figure 1.1 : La structure moléculaire de l'EDTA	5
Figure 2.1 : Spectre solaire avant et après pénétration dans l'atmosphère selon American Society for Testing and Materials (ASTM)	20
Figure 2.2 : Mécanisme de dégradation photocatalytique	23
Figure 2.3 : Motif de la maille TiO ₂	26
Figure 2.4 : Maille élémentaire de TiO ₂ Rutile	27
Figure 2.5 : Le TiO ₂ rutile dans la nature	28
Figure 2.6 : Structure de TiO ₂ Anatase	29
Figure 2.7 : Le TiO ₂ anatase dans la nature	29
Figure 2.8 : Structure du Brookite	30
Figure 2.9 : Le TiO ₂ Brookite dans la nature	30
Figure 2.10 : Influence du flux photonique sur la cinétique de dégradation Photocatalytique	36
Figure 3.1 : dispositif expérimentale du procédé photocatalytique dans UV-visible	40
Figure 3.2 : dispositif expérimentale du procédé photocatalytique dans le solaire	41
Figure 3.3 : réaction de EDTA à 535 nm	43
Figure 3.4 : courbe d'étalonnage du chrome hexavalent à $\lambda = 543$ nm.....	46
Figure 4.1 : Comparaison entre l'élimination séparée et simultanée du Cr(VI) et EDTA....	49
Figure 4.2.a : Effet du dopage sur l'élimination du Cr(VI) sous la lumière visible	50
Figure 4.2.b : Effet du dopage sur l'élimination de l'EDTA sous la lumière visible.....	50
Figure 4.3.a : Effet du dopage sur l'élimination du Cr(VI) sous irradiations de soleil	51
Figure 4.3.b : Effet du dopage sur l'élimination de l'EDTA sous irradiations de soleil	52

Figure 4.4.a : Effet du dopage sur l'élimination du Cr(VI) sous la lumière visible par des éléments métallique.....	53
Figure 4.4.b : Effet du dopage sur l'élimination du EDTA sous la lumière visible par des éléments métallique	53
Figure 4.5.a : Effet du dopage sur l'élimination du Cr(VI) sous irradiations de soleil par des éléments métalliques.....	54
Figure 4.5.b : Effet du dopage sur l'élimination du EDTA sous irradiations de soleil par des éléments métalliques.....	55
Figure 4.6 : Elimination de chrome sans catalyseur.....	55
Figure 4.7 : Elimination de EDTA sans catalyseur.....	56
Figure 4.8 : comparaison entre élimination de EDTA dans le visible et le solaire	56

Liste des tableaux

Tableau 1.1 : Conditions et rendement de dégradation de l'EDTA par photo-Fenton	8
Tableau 1.2 : Divers propriétés physiques du chrome	10
Tableau 2.1 : présente quelques semi-conducteurs ainsi que leur bande d'énergie Interdite et la longueur d'onde maximale requise pour leur activation Photocatalytique.....	18
Tableau 2.2 : Energies de la bande interdite de plusieurs photocatalyseurs	25
Tableau 2.3 : Propriétés du TiO ₂ rutile.....	28
Tableau 2.4 : Quelques propriétés du TiO ₂ brookite	31
Tableau 2.5 : Quelques caractéristiques cristallographiques des différentes phases du dioxyde de titane	31
Tableau 3.1 : Produits chimiques utilisés avec leur formule et emploi.....	39

Abréviations

EDTA	Éthylène Diamine Tétra-Acétique
TOA	Technique d'Oxydation Avancée
POA	Procédés d'oxydation avancée
Simul	Simultanée
BV	Bande de valence
BC	Bande de conduction

Résumé

L'industrie des semi-conducteurs a un intérêt économique important. Cependant, elle figure parmi les industries les plus polluantes. Les effluents de cette industrie sont généralement acides et contiennent un nombre important de polluants organiques et inorganiques. L'objectif de ce travail est le post-traitement des effluents de l'industrie des semi-conducteurs par un procédé photocatalytique de solutions synthétiques contenant Cr(VI) et EDTA. L'effet de dopage par des métaux et non métaux en présence de lumière visible et solaire. Une élimination simultanée des deux polluants à des taux d'efficacité importants sont faits. Une élimination de 100% de Cr(VI) a été observé par TiO₂-B et 97% avec TiO₂-NF, et 89% EDTA pour TiO₂-Ag et 71% pour TiO₂-Fe dans le visible, on note 100% de EDTA par TiO₂-B et 96% par TiO₂-NF, 99.5% pour TiO₂-Fe et 92% pour TiO₂-Ag de même pour le Cr(VI) un rendement de 98% avec TiO₂-Fe et 73% par TiO₂-Ag dans le solaire.

Mots clés : Cr(VI), EDTA, photocatalyse, TiO₂, dopage, visible, solaire.

Abstract

Semiconductor industry has an economic interest. However, it is among most polluting industries. Effluents from this industry are generally acid and contain a lot of organic and inorganic contaminants. The goal of this study is a post-treatment of effluents from semiconductor industry by using a photocatalytic process of synthetic solutions of Cr(VI) and EDTA. Effects of doping with metallic and non-metallic elements in presence of visible and sunlight. Simultaneous removal of both pollutants with good efficiencies may be done. 100% elimination of Cr(VI) was observed by TiO₂-B and 97% with TiO₂-NF, and 89% EDTA for TiO₂-Ag and 71% for TiO₂-Fe in the visible. there is 100% EDTA by TiO₂-B and 96% by TiO₂-NF, 99.5% for TiO₂-Fe and 92% for TiO₂-Ag similarly for Cr(VI) a 98% yield with TiO₂-Fe and 73% by TiO₂-Ag in the Solar.

Keywords : Cr(VI), EDTA, photocatalysis, TiO₂, doping, visible, Solar.

ملخص:

لصناعة أشباه الموصلات أهمية اقتصادية كبيرة. ومع ذلك، فهي واحدة من أكثر الصناعات تلويثًا. والنفايات السائلة من هذه الصناعة حمضية بوجه عام وتحتوي على عدد كبير من الملوثات العضوية وغير العضوية. والهدف من هذا العمل هو ما بعد معالجة النفايات السائلة من صناعة أشباه الموصلات من خلال عملية نسخ للحلول الاصطناعية التي تحتوي على الكروم السادس وحمض ثنائي أمين إيثيلين رباعي حمض الأسيتيك. تأثير المنشطات من قبل المعادن وغير الفلزات في وجود الضوء المرئي والشمسي. وفي نفس الوقت يتم القضاء على الملوثين بمعدلات عالية من الفعالية. لاحظ القضاء على كروم السادس بنسبة 100% من خلال TiO₂-B و 97% مع TiO₂-NF، و 89% من حمض ثنائي أمين إيثيلين رباعي حمض الأسيتيك مع TiO₂-Ag و 71% مع TiO₂-Fe في المرئي. هناك 100% من حمض ثنائي أمين إيثيلين رباعي حمض الأسيتيك مع TiO₂-B و 96% مع TiO₂-NF، 99.5% في المائة بالنسبة TiO₂-Fe و 92% بالنسبة TiO₂-Ag بالمثل بالنسبة للكروم السادس الحاصل على عائد قدره 98% TiO₂-Fe.

الكلمات المفتاحية: الكروم السادس، حمض ثنائي أمين إيثيلين رباعي حمض الأسيتيك، التحليل الضوئي، أكسيد التيتان، المنشطات، المرئية، الشمسية.

Introduction générale

Introduction générale

A l'heure actuelle, le dioxyde de titane est parmi les semi-conducteurs les plus utilisés à cause de son bas coût, sa non toxicité et sa grande stabilité chimique et mécanique. Plus encore il possède un indice de réfraction élevé et une grande transmittance dans le domaine de la lumière visible ce qui fait de lui un composé fort attractif dans plus d'un domaine d'applications optiques

En photocatalyse le dioxyde de titane se présente comme le semi-conducteur le plus efficace en dégradant un très grand nombre de polluants à des vitesses très appréciables. Cependant, son efficacité est limitée par deux problèmes majeurs : la recombinaison de charges et l'activation par la seule irradiation UV. La modification de TiO_2 par l'ajout de différents éléments est considérée comme une solution qui peut augmenter l'efficacité du photocatalyseur en faisant face à ces deux problèmes.

Notre travail est une contribution dans le domaine de l'amélioration, toujours recherchée, de l'activité photocatalytique du TiO_2 en se basant sur trois aspects : le coût de la synthèse de la poudre, la diminution de la taille des particules et le dopage [1].

Ces dernières années ont connu une tendance internationale vers la mise au point de photo réacteurs dont le rôle est l'élimination de polluants récalcitrants tels que les complexants, les colorants et les métaux lourds. L'avantage de ces photo réacteurs est la possibilité d'être actifs sous la lumière solaire ce qui constitue un gain économique considérable et durable.

Ces dernières décennies, les procédés photocatalytiques, basés sur des oxydes métalliques tels que l'oxyde de titane (TiO_2), ont connu un succès remarquable dans l'élimination de nombreux polluants organiques et inorganiques. En effet, ces procédés ont été utilisés dans l'oxydation du phénol, des colorants, des agents complexant, etc. ainsi que la réduction d'ions tel que les nitrates, chromates, etc... [2].

Dans ce travail, un procédé photocatalytique a été proposé pour l'élimination simultanée du Cr(VI) et de l'EDTA deux polluants omniprésents dans les effluents issus des processus de fabrication des cellules photovoltaïques.

Ce mémoire est réparti en deux parties :

La première partie est théorique. Elle comporte deux chapitres :

Le premier expose la problématique des rejets de l'industrie de semi-conducteur

Le deuxième chapitre aborde les procédés photocatalytiques.

La deuxième partie est expérimentale. Elle comporte :

Le troisième chapitre qui montre la procédure expérimentale adoptée et les méthodes d'analyses utilisées.

Le quatrième chapitre concerne les résultats expérimentaux et leur discussion.

Cette partie sera suivie d'une conclusion générale.

Chapitre 1 :
Rejets de l'industrie de
semi-conducteur

1.1. Introduction

Plus de deux centaines de produits organiques et inorganiques de haute pureté sont employés dans les opérations de l'usinage durant la fabrication des semi-conducteurs tel que l'industrie photovoltaïque. En plus, ce procédé requiert de grandes quantités d'eau ultra pure pour le lavage des plaquettes dans le procédé de traitement. Ceci entraîne la génération de grande quantités de rejets aqueux qui sont connus contenir en plus des acides, des nano particules (SiO_2), des agents d'oxydation (H_2O_2), dispersants/tensioactifs, des solvants organiques, des additifs et des agents complexant tels que l'EDTA, des métaux lourds tels Cu^{2+} , Cr(VI) ...

1.2. Chimie et toxicité de l'EDTA

L'EDTA est un complexant hexadentate (groupements amine et carboxyle), largement utilisé pour des applications industrielles, par exemple dans l'industrie du textile et du papier, l'industrie métallurgique, l'industrie des semi-conducteurs, comme inhibiteur de corrosion dans les systèmes de refroidissement, comme agent complexant dans les lessives. Il est utilisé pour éviter la formation de précipités, pour extraire un métal d'un système, pour garder un métal disponible en solution [3], il est également utilisé comme additif alimentaire et présente un cas des contaminants qui peuvent exister dans les effluents lors de la fabrication des cellules photovoltaïques.

Dans un système contrôlé, l'EDTA peut être utilisé par les microorganismes comme source de carbone. La dégradation dépend pour beaucoup du type de microorganismes, du substrat et de la spéciation de l'EDTA. En effet, d'après Witschel et al. (1999) [4] seul l'EDTA libre ou les complexes Me-EDTA ayant une constante de complexation inférieure à 10^{14} sont assimilés par les micro-organismes alors que les complexes plus stables doivent être d'abord dissociés. L'EDTA reste tout de même persistant dans l'environnement et sa présence peut entraîner des lessivages incontrôlés des métaux [5].

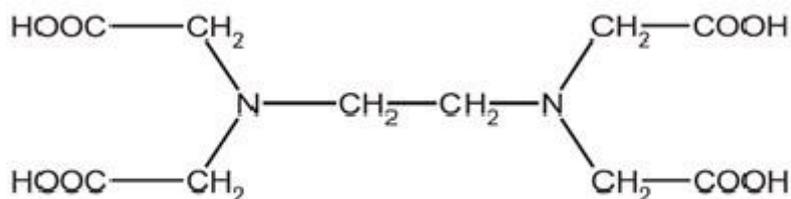
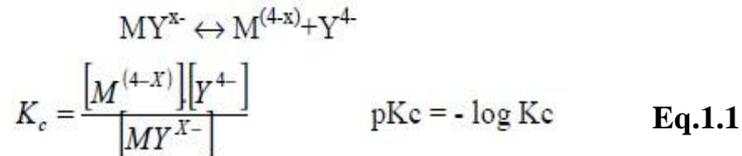


Figure 1.1 : La structure moléculaire de l'EDTA

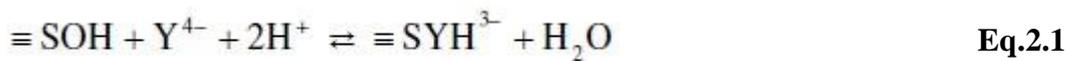
1.2.1. Chimie de l'EDTA

L'EDTA est un complexant puissant d'après les constantes de dissociation (K_c) des complexes formés entre l'EDTA et les éléments. **(Eq.1.1)**

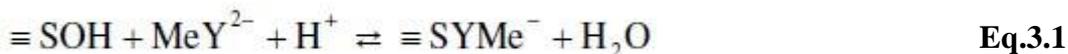


avec M = ion métallique
Y = EDTA

L'EDTA libre (Y^{4-}) s'adsorbe sous la forme d'un complexe de sphère interne **(Eq.2.1)** (libération de HO^-). A pH acide (jusqu'à pH = 6,5), il forme un complexe binucléaire, tandis qu'à pH basique, il forme un complexe mononucléaire. Son adsorption sur les sites de surface est suivie d'une réaction de dissolution des oxydes, cette dissolution est limitée à faible pH [6].



Le complexe, MeY^{2-} , formé entre l'EDTA et un élément métallique de type Me^{2+} , peut réagir avec les sites de surface de la goethite **(Eq.3.1)**. Il s'adsorbe sous la forme d'un complexe de sphère interne grâce au groupement $COOH$ resté libre (Nowack et Sigg, 1996) :



L'adsorption du complexe MeY^{2-} , influence la mobilisation des métaux. En effet, l'adsorption se fait comme pour l'EDTA libre **(Eq.2.1, Eq.3.1)**. L'EDTA joue le rôle de lien entre le site de surface et le métal, qui est alors fortement fixé aux sites de surface. Par conséquent, la mobilisation des métaux peut s'en trouver diminuée. Dans le cas, d'une réaction entre l'EDTA et un élément métallique de type Me^{3+} , le complexe formé est un complexe de sphère externe, faiblement adsorbé aux sites de surface. Les liaisons mises en jeu sont des liaisons de type électrostatique. Le métal pourra, par un changement des conditions, être remobilisé [7].

1.2.2. Toxicité de Ethylène Diamine Tétra Acétate

L'EDTA, Ethylène Diamine Tétra Acétate, est un agent chélatant peu biodégradable utilisé dans de nombreuses applications et entrant notamment dans la composition des détergents. Il s'agit d'une substance irritante pour la peau et les yeux. En 2004, un rapport de risque européen sur l'EDTA énonce la nécessité de limiter la présence de cette substance dans l'environnement suite aux rejets trop importants, notamment des sociétés industrielles. Elle met en effet en évidence l'existence d'un risque pour les organismes aquatiques, ainsi que l'augmentation de la concentration des métaux lourds dans l'eau pour consommation humaine. En 2006, la Commission Européenne conseille ainsi aux Etats-Membres de fixer les conditions, valeurs limites d'exposition et valeurs limites d'émissions pour différentes substances dont l'EDTA [8].

La molécule d'EDTA seule dans le milieu naturel ne présente pas un risque de bioaccumulation mais lorsqu'il y a formation du complexe ligand-métal ceci peut augmenter significativement la bioaccessibilité avec des métaux lourds extrêmement dangereux et dans certains cas, augmenter leur degré de toxicité, comme c'est le cas des complexes Hg-EDTA et Cd (II) - EDTA et Cu (II) – EDTA chez les daphnies magmas, qui sont plus toxiques que leurs métaux libres respectifs [9].

Le complexe EDTA-Métal est toxique pour les plantes aussi car il inhibe la division cellulaire, la synthèse chlorophylle et la production de la biomasse algale, et en raison de sa faible biodégradabilité, il entraîne la contamination du sol et des eaux souterraines par infiltration. La molécule d'EDTA peut conduire à l'eutrophisation des eaux de surface lorsqu'elle contient approximativement 10% de nitrogène [10].

1.3. Techniques d'élimination de Ethylène Diamine Tétra Acétate

La plupart des techniques d'élimination de l'EDTA sont basées sur la destruction par oxydation de la molécule ce qui entraîne sa dégradation en composés biodégradables ou sa minéralisation totale. On peut citer les techniques suivantes :

1.3.1. Fenton chimique

Gislaine et al [11] ont étudié la destruction de l'EDTA on utilisant le Fenton chimique. Les conditions de la dégradation utilisent 5mmol/l de l'EDTA acide dans une solution de pH= 3 en présence de H₂O₂ et les métaux Fe²⁺, Fe³⁺. Au bout de 4 heures, les rendements obtenus sont 92,7% avec les Fe²⁺ et 83,1% avec les Fe³⁺.

1.3.2. Le photo-Fenton

M.E.T. Sillanpaa et al [12] ont aussi travaillé sur la destruction de l'EDTA en utilisant le photo-fenton en présence des radiations UV. Les résultats obtenus de la dégradation sont reportés dans le tableau suivant :

Tableau 1.1 : Conditions et rendement de dégradation de l'EDTA par photo-Fenton

Type de polluant	Temps de réaction (min)	Concentration de polluant (mM)	Rendement (%)
EDTA	30	70	99
EDTA	90	0,13	100

1.3.3. Méthodes électrochimiques

Chaudhary *et al.* [13], ont utilisé une cellule composée d'une anode en Ti/IrO₂ et une cathode en acier inoxydable pour le traitement d'une solution contenant cuivre et EDTA. Ils ont atteint, à pH 3,5 et après 8 heures, une récupération de cuivre allant jusqu'à 80,5% par électrodéposition, alors que l'électro-oxydation permet la destruction de 38,9% d'EDTA.

Johnson *et al.* [14], ont montré que lors du dépôt du cuivre sur une cathode de platine platinée en solution acide, l'EDTA présent dans le bain est oxydé anodiquement sous forme de plusieurs composés tels que le CO₂, le formaldéhyde et l'éthylènediamine.

1.4. Chimie du chrome (VI)

L'isotope du chrome le plus abondant est le ⁵²₂₄Cr. Comme les autres métaux de transition, il existe de nombreux composés du chrome suivant le nombre de valences, les plus importants sont les composés de l'état II (chromeux), de l'état (III) (chromiques) et de l'état (VI) (chromates); l'état II est basique, l'état III est amphotère et l'état (VI) est acide et basique.

Cependant seuls les états d'oxydation (III) et (VI) sont présents dans l'environnement [15].

En effet, l'état chromeux Cr (II) est instable et passe facilement à l'état chromique Cr (III) par oxydation. Cette instabilité limite l'utilisation des composés chromeux. Les composés chromiques, par contre, sont très stables et entrent dans de nombreux produits en multiples applications dans l'industrie dont l'oxyde chromique et le sulfate basique de chrome sont les plus importants.

Le chrome à l'état d'oxydation (+6), Cr (VI), est présent dans les applications industrielles les plus nombreuses, par suite de ses propriétés acides et oxydantes, et de son aptitude à former des sels fortement colorés et insolubles. Les plus importants composés contenant du chrome hexavalent sont le dichromate de sodium, le dichromate de potassium et le trioxyde de chrome [16].

La plupart des autres chromates sont produits industriellement à partir de dichromates en tant que sources de Cr (VI). La principale application du chrome (VI) est le chromage ou dépôt électrolytique de chrome sur de nombreux articles manufacturés, tels que des pièces d'automobiles et du matériel électrique. On utilise de grandes quantités de chrome allié au fer et au nickel pour obtenir l'acier inoxydable, d'une part, et au nickel, au titane, au niobium, au cobalt, au cuivre et à d'autres métaux pour la fabrication d'alliages spéciaux, d'une autre part [17].

1.5. Propriétés du chrome (VI)

Le chrome est un élément chimique, métallique, de symbole Cr, de numéro atomique 24 et de masse atomique 51,996 u.m.a, il appartient au groupe 6 (ou VI b) du tableau périodique. Cet élément est un métal de transition, dur et d'une couleur grise, acier-argenté. Il résiste à la corrosion et au ternissement. Il est souvent en substitution du fer (rayons ioniques très proches Fe (III) = 0,067 nm, Cr (III) = 0,061 nm, Cr (VI) = 0,044 nm. Les traces de chrome présentes dans ces minéraux sont souvent responsables de leurs couleurs : le vert de l'émeraude ou le rouge du rubis [18]. Sa température de fusion est à 1875 °C. D'autres propriétés physiques de cet élément sont regroupées dans le tableau 1.2:

Tableau 1.2 : Divers propriétés physiques du chrome.

Etat ordinaire	Solide
Rayon de covalence	$1,39 \pm 0,05 \text{ \AA}$
Configuration électronique	$[\text{Ar}]3d^5 4s^1$
Électrons par niveau d'énergie	2, 8, 13, 1
Point de fusion	$1\ 875 \text{ }^\circ\text{C}$
Point d'ébullition	$2\ 671 \text{ }^\circ\text{C}$
Énergie de fusion	$16,9 \text{ kJ mol}^{-1}$
Énergie de vaporisation	$344,3 \text{ kJ mol}^{-1}$
Volume molaire	$7,23 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$

1.6. Procédés d'élimination du chrome (VI)

Dans la littérature, plusieurs procédés ont été utilisés pour l'élimination et la récupération du chrome. Nous développons ci-dessous les principaux procédés :

- Les procédés membranaires (osmose inverse, électrodialyse, nano-filtration, ultrafiltration).
- Les procédés chimiques (coagulation, précipitation, complexations, extraction par solvant).
- Les procédés biologiques (bio-réduction, bio-rémédiation).
- Les procédés d'adsorption (échange d'ions, résine spécifique).

1.6.1. Procédés membranaires

Les procédés membranaires sont devenus de plus en plus présents dans divers secteurs comme l'industrie pharmaceutique, l'industrie agro-alimentaire, la production d'eau potable, le traitement des eaux d'égouts et des rejets [19,20]. Nous distinguons trois groupes de procédés en fonction de la nature de la force de transport de matière.

Les procédés Baro-membranaires où le transport de matière ionique ou neutre s'effectue sous l'effet d'un gradient de pression. Il s'agit de l'osmose inverse, la nanofiltration et l'ultrafiltration.

Les procédés électro-membranaires où le transport de matière ionique s'effectue sous l'effet d'un gradient de potentiel électrique, le plus couramment utilisé est l'électrodialyse.

Les procédés de dialyse, dont la force motrice de transport de matière ionique ou neutre est le gradient de la concentration. On retrouve dans cette catégorie, les procédés de dialyse ionique croisée et dialyse neutre. Cette catégorie de procédés n'a jamais été testée pour l'élimination du chrome.

Les procédés membranaires sont des procédés assez efficaces pour la réduction des concentrations de chrome mais ce sont des procédés très chers. En plus ces procédés peuvent poser des problèmes comme :

- Le colmatage des membranes, qui se traduit en général par une baisse de la perméabilité et une modification de la sélectivité.
- La durée de vie des membranes est limitée, soit par perte de résistance mécanique soit par suite d'une mauvaise tenue aux réactifs utilisés pour le nettoyage.
- La nécessité de faire circuler le liquide à filtrer tangentiellement à la membrane à des vitesses relativement élevées ($2 \text{ à } 5 \text{ m s}^{-1}$), ce qui implique des pompes de grande taille et une consommation d'énergie élevée [21].

1.6.2. Extraction par solvant

L'extraction par solvant est une technique de séparation et de purification efficace. Elle offre une alternative pour la récupération des différents ions métalliques contenus dans les effluents industriels.

En plus des applications industrielles, elle peut être aussi réalisée dans divers domaines tant minéraux qu'organique. Dans le domaine de traitement des effluents industriels pour l'extraction des métaux toxiques tels que :

La récupération du chrome (VI) n partir des solutions acides par le TPP (Triphenylphosphine) et par l'Amine 336 (Tri-(CS-C10) amine) [22].

- L'extraction de Cr(VI), de Mo(V) et de w(VI) contenant dans une solution d'acide sulfurique Par une amine Primaire.
- L'extraction de l'Hg(II) d partir d'une solution d'acide chlorhydrique par l'Aliquat 336 (Tri- octyl méthyle ammonium chloride).
- L'extraction de Zn(II) de Cd(II) et de Cr(III) d partir de solutions d'acide phosphorique par études sur le chromele TBP (Tri-n-butyl phosphate).
- L'extraction du strontium d partir de solutions d'acide nitrique par les éthers Couronnes.

1.6.3. Procédés d'échange d'ions

Les procédés d'échange d'ions sont essentiellement des réactions d'échange entre des ions en solutions et des ions dans une phase solide insoluble ou liquides non miscibles appelé résine échangeuse d'ions comportant des cations ou des anions mobiles susceptibles d'être réversiblement échangeables avec les ions de même charge des solutions d'électrolytes avec lesquelles ils sont mis en contact jusqu'à l'obtention d'un équilibre dicté par la loi d'action de masse [23].

Les échangeurs d'ions sont utilisés comme masse filtrante pour le traitement de l'eau [24]. L'échange d'ions est une technique permettant d'extraire sélectivement les sels de l'eau : adoucissement, décarbonatation, déminéralisation. Pour l'élimination du chrome, plusieurs résines spécifiques ont été utilisées dont on peut citer l'Amber lite IRA-96 et Dowex 1×8. Pour l'Amber lite IRA96, l'absorption diminue quand on augmente le pH alors que pour la Dowex 1×8, l'efficacité de la sorption de Cr(VI) augmente avec le pH du milieu jusqu'à atteindre une valeur optimale [25].

Les résines type Amber lite IR 120 (résine cationique acide fort), Amber lite IRA 420 (résine anionique base forte), Amber lite IR 67RF (résine anionique base faible), ont été utilisées pour éliminer le Cr(VI) à partir d'effluent industriel de platinage. On peut affirmer que le meilleur système pour le traitement des solutions contenant du chrome est un combiné, composé de résine cationique « forte » et résine anionique « faible ».

Cette combinaison permet d'avoir un taux d'élimination voisin de 95% qui reste valable que pour les solutions de faibles teneurs de chrome [26].

1.6.4. Electrocoagulation

L'électrocoagulation est réalisée grâce à une électrode en Aluminium ou en Fer. L'action du courant entre les deux électrodes permet la libération d'ions métalliques (Al^{3+} ou Fe^{2+}) par oxydation à l'anode et des ions hydroxyle à la cathode. La formation des hydroxydes métalliques $Al(OH)_3$ ou $Fe(OH)_2$ favorisent la formation de floccs. Ces groupements hydroxyles OH^- permettent aussi la formation d'hydroxydes métalliques ($M(OH)_n$) avec les ions métalliques (Mn^+) contenus dans une solution à traiter. Dans le traitement des surfaces, cette technique peut être utilisée sur les eaux de rinçage après dégraissage ou décapage, sur les bains de passivation et sur les bains de dépôts

électrolytiques [27]. L'un des avantages de cette technique est un coût de fonctionnement plus faible que celui d'un procédé classique nécessitant l'ajout périodique de réactifs.

Dans ce cas du Cr(VI) l'électrocoagulation permet d'atteindre des pourcentages d'élimination de l'ordre de 100 % à un pH = 11 avec une intensité de courant fixée à 7,4 A, la concentration de l'électrolyte NaCl 33,6 mM et un temps de contact de 70 min. Toutefois une quantité importante de boues est générée en utilisant cette méthode. Ces boues ne sont pas dangereuses mais restent gênantes pour l'environnement [28].

1.6.5. Précipitation chimique

La précipitation s'effectue en deux étapes [29] : La première consiste à réduire le Cr (VI) en Cr (III) qui est moins toxique, moins soluble et moins mobile que le Cr (VI). La réduction du Cr (VI) se déroule habituellement dans des conditions acides (pH 2-3). La deuxième correspond à la précipitation du Cr (III) dans un domaine de pH basique (8-10) pour former l'hydroxyde de chrome Cr(OH)₃.

Généralement les agents réducteurs utilisés sont le dioxyde de soufre, le sulfite de sodium, le bisulfite de sodium et le sulfate ferreux.

Dans le cas de l'utilisation de ce dernier réactif, on note que le fer (II) joue un rôle important comme réducteur et précipitant du Cr(VI). Les deux étapes se déroulent simultanément et donnent lieu à la formation d'hydroxyde ferrique insoluble qui est Coprécipité avec l'hydroxyde de Cr(III) [30]. Cette technique n'est utilisable que dans le cas d'eaux faiblement minéralisées et à forte concentration en chrome.

1.6.6. Précipitation électrochimique

La précipitation électrochimique a été utilisée pour éliminer le chrome dans des eaux usées. Les taux d'élimination du chrome par ce procédé sont supérieurs à 99% et la concentration de chrome résiduel est inférieure à 0,5 mg L⁻¹. L'efficacité de cette méthode pour la solution diluée est très faible [31]. Bien que l'efficacité de l'élimination du chrome par un tel procédé soit très élevée, la consommation énergétique induite par cette technique réduit considérablement son application à l'échelle industrielle.

1.6.7. Photo catalyse sur le Cr(VI)

Récemment, la réduction photo-catalytique de Cr (VI) à Cr (III) utilisant la technologie de photo-catalyse à semi-conducteurs a reçu une attention considérable [32].

De tous les semi-conducteurs, le TiO_2 est le photo-catalyseur le plus utilisé en raison de son produit chimique favorable, haute stabilité et coût relativement faible [33]. Electron (e^-) et Trou (h^+) sont générés pendant la transformation de la photolyse de TiO_2 .

Ces photoélectrons et trous recombinent ou s'impliquent dans des réactions redox. Les électrons photographiques dans la zone DSC sous l'irradiation de la lumière peuvent arriver rapidement à la zone de catalyse [34], favorisant la réduction de la transmission du Cr (VI). Dégradation de la biologie, les photoélectrons peuvent attaquer O_2 pour produire des espèces actives $\text{O}_2^{\cdot -}$, H_2O_2 . Les trous de photo avec une capacité très oxydante peuvent directement participer à la dégradation oxydative de la production d'armes ou de l'eau oxydante pour produire HO^{\cdot} . Ces espèces actives générées $\text{O}_2^{\cdot -}$, H_2O_2 et HO^{\cdot} peuvent dégrader complètement les produits biologiques au CO_2 et à l'eau.

Par conséquent, les photoélectrons et les trous peuvent jouer un rôle dans la dégradation des polluants organiques [35]. Pour la réduction photo-catalytique de Cr (VI), des électrons à la bande de conduction (BC) de TiO_2 réduisent Cr (VI) à Cr (III).

Mais les trous de photo ne peuvent pas être utilisés pour réduire le Cr (VI) et même produire OH^{\cdot} de l'oxydation de l'eau, l'élément qui s'oxyde sera Cr (III) à Cr (VI). De plus, les trous de photo ne peuvent pas être utilisés pour réduire de la même manière Cr (VI) et produire HO^{\cdot} de l'oxydation de l'eau, qui s'oxydera Cr (III) à Cr (VI). Pendant ce temps, la grave recombinaison d'électrons provoque sa réduction très lente. Ainsi, des composés organiques [36], tels que le méthanol, l'éthanol et l'acide, sont souvent ajoutés comme étant le tremplin pour supprimer la recombinaison de charge et éviter la formation de HO^{\cdot} , conduisant ainsi à l'amélioration de la photoréduction.

Alternativement, la réduction photo catalytique de Cr (VI) peut être menée en couple avec l'oxydation des organiques en ajoutant des polluants organiques en solution. Les ions de métaux lourds et polluants inorganiques existent généralement simultanément dans les systèmes de pollution réels. Récemment, La poudre de TiO_2 en suspension s'est avérée être un traitement de photo-catalyseur efficace des eaux usées (Cr (VI)) avec des produits biologiques. Toutefois, sa légère réponse sous irradiation UV de la bande de son gap (3.2 eV), la profondeur de pénétration de la lumière UV, la filtration et la resuspension de ces poudres limitent son application pratique [37]. En plus, il est évident que TiO_2 ne convient pas seul au traitement des eaux usées chargées aux Cr (VI) [38].

Par conséquent, développer des systèmes efficaces et durables dans une réponse légère visible pour la réduction de Cr(VI) devient nécessaire la poudre de TiO₂ en suspension s'est révélée être un traitement photo-catalyseur efficace des eaux usées Cr (VI) avec des produits biologiques, un nouveau film TiO₂ est utilisé pour la réduction photo catalytique de Cr (VI) en solution aqueuse sous irradiation de la lumière visible. Le film TiO₂ préparé était un composite de deux zones, zone de colorant-sensibilisée (DS) et zone de catalyse. Dans la zone DS, une structure similaire de cellules solaires sensibilisées (DSC) sensibilisées (DSC) a été fabriquée, composée d'un film TiO₂ sensible à colorant, d'électrolyte et d'un comptoir [39].

L'absorption lumineuse et la séparation de charge sont terminées dans la zone DS. Les électrons injectés de colorants dans (BC) de TiO₂ peuvent diffuser de la zone DS à la zone de catalyse le long du réseau de nanoparticules TiO₂.

Toute espèce avec un potentiel de réduction plus positif que le (BC) de TiO₂ peut consommer ces électrons dans la zone de catalyse, parmi lesquels la réduction de Cr (VI) à Cr (III) est encline à être réalisée. En outre, l'efficacité de travail élevée à travers le film TiO₂ nous a inspiré pour vérifier la possibilité d'une réduction photo catalytique de Cr (VI) en l'absence de tout organique [40,41].

Chapitre 2 :

La photocatalyse

hétérogène

2.1. Introduction

La photocatalyse hétérogène est un processus catalytique qui repose sur l'excitation d'un semi-conducteur par un rayonnement lumineux conduisant à l'accélération de la photoréaction en faisant intervenir des réactions entre les paires électron/trou et les produits organiques adsorbés à la surface du semi-conducteur.

Le processus de la photocatalyse hétérogène peut se décomposer en 5 étapes indépendantes comme tout procédé de catalyse hétérogène [42] :

- 1 - Transfert du ou des réactifs de la phase fluide vers la surface du catalyseur
- 2 - Adsorption d'au moins d'un réactif
- 3 - Réactions en phase adsorbée
- 4.- Désorption des produits intermédiaires et/ou finals
- 5 - Transfert de ces produits de la région de surface dans la phase fluide.

Plusieurs semi-conducteurs ont été testés dans la photocatalyse comme TiO_2 , ZnO , ZnS , WO_3 , GaP , Fe_2O_3 et CdS [43,44]. Les semi-conducteurs CdS et GaP ont l'avantage d'absorber par rapport au TiO_2 une fraction plus importante du spectre solaire, mais malheureusement ces semi-conducteurs sont instables durant l'oxydation photocatalytique. TiO_2 , au contraire, est stable et constitue un bon compromis entre efficacité et stabilité. C'est le semi-conducteur le plus utilisé en photocatalyse hétérogène en raison de son faible coût et sa grande efficacité à minéraliser des polluants organiques [45]. Plusieurs auteurs ont trouvé une efficacité photocatalytique plus importante en présence de TiO_2 [46,47,44].

Tableau 2.1 : Quelques semi-conducteurs avec leurs bandes d'énergie interdite et la longueur d'onde maximale requise pour leur activation photocatalytique

Semi-conducteurs	Energie de bande interdite (eV)	Longueur d'onde (nm)
BaTiO ₃	3,3	375
CdO	2,1	590
CdS	2,5	497
CdSe	1,7	730
Fe ₂ O ₃	2,2	565
GaAs	1,4	887
GaP	2,3	540
SnO ₂	3,9	318
SrTiO ₃	3,4	365
TiO ₂	3,2	390
WO ₃	2,8	443
ZnO	3,2	390
ZnS	3,7	336

2.2. Historique

La photocatalyse a été découverte au début du 20^{ème} siècle, par Eibner *et al* qui ont mis en évidence, en 1911, l'action de l'oxyde de zinc (ZnO) sous irradiation sur les peintures et le bleu de prusse. Renzet *et al* ont ensuite découvert en 1921 le bleuissement du dioxyde de titane TiO₂ sous lumière solaire en présence de glycérol, suggérant la réduction partielle du semiconducteur sous irradiation. En 1972, Fujishima et Honda réalisent des travaux déterminants dans la promotion du processus photocatalytique et de ses potentialités. Ils rapportent dans le journal *Nature* la production de dihydrogène à partir d'eau sur une photoanode en TiO₂ irradiée sous UV. Depuis, la photocatalyse a connu un essor considérable d'abord pour la production de dihydrogène pendant la crise pétrolière de 1973 puis pour la dégradation de polluants aqueux comme les mono- et di-chlorobiphényles. L'avantage de la photocatalyse réside dans son action sur une large gamme de polluants, à des concentrations faibles et dans des conditions de

températures et de pressions ambiantes, et dans l'utilisation d'une énergie abondante et gratuite, le soleil [48].

2.3. Domaines d'applications de la photocatalyse

Cette technique a trouvé rapidement de multiples applications industrielles, et des systèmes pour la purification de l'air, l'élimination des odeurs, ainsi que des revêtements autonettoyants de surface (vitrage, sol, mur, toiture) sont déjà commercialisés.

D'autres secteurs restent cependant à développer, en particulier dans la limitation de la prolifération bactérienne en milieu médical, et la purification–potabilisation de l'eau. Les applications de la purification de l'eau sont encore aujourd'hui au stade de prototype mais de nombreux essais pilotes notamment à la plateforme solaire d'Almeria en Espagne ont montré l'efficacité du procédé. Les tests obtenus en laboratoire avec TiO_2 peuvent ainsi être extrapolés à des réacteurs de 500 L recevant des photons de tout le spectre solaire. Les programmes AQUACAT en Afrique du Nord et SOLWATER en Amérique latine ont permis de réaliser des prototypes produisant 1 m^3 d'eau potable grâce à la photocatalyse [49]. L'industrialisation de cette technologie reste cependant conditionnée à deux facteurs : l'optimisation de la récolte de la lumière solaire et l'optimisation du contact entre le polluant et le photocatalyseur tout en facilitant la récupération du photocatalyseur après traitement.

2.4. Photocatalyse solaire

Le transfert de la technologie de la photocatalyse sous irradiation artificielle vers une utilisation de l'énergie solaire comme source d'UV est intéressante, notamment en terme de réduction des coûts et dans l'optique de développer un procédé propre. L'énergie reçue par an à la surface de la terre provenant de la source solaire représente 15000 fois la consommation d'énergie annuelle mondiale. L'énergie solaire est utile pour de nombreuses applications, aussi bien pour créer de la chaleur ou du froid mais également pour produire de l'électricité, développer la biomasse, traiter les eaux usées....

Une partie du spectre solaire est filtrée par différentes couches atmosphériques. Une certaine quantité de photons (particules élémentaires de la lumière) est absorbée ou bien diffusée. Finalement, le spectre solaire atteignant la surface de la terre est réduit à des longueurs d'onde allant de 280 à 3000 nm (Figure 2.1). Le rayonnement solaire qui atteint la surface de la terre est appelé rayonnement global. Ce dernier est la somme du rayonnement direct et du

rayonnement diffus. Le rayonnement direct atteint la surface de la terre sans avoir été dévié par des éléments présents dans l'atmosphère. Le rayonnement diffus est, à contrario, celui qui a subi des déviations au cours de son passage dans l'atmosphère. La part de chacun d'entre eux est fluctuante et dépend des conditions climatiques. Par exemple, dans le cas d'un ciel très nuageux, la part du rayonnement diffus peut atteindre les 50% du rayonnement total alors que pour un ciel très dégagé, le rayonnement direct peut atteindre 90% du rayonnement global.

Dans des conditions optimales d'ensoleillement et sous réserve de travailler avec une orientation et une inclinaison adéquates, la densité de flux atteignant la surface de la terre est de 1000 W.m^{-2} .

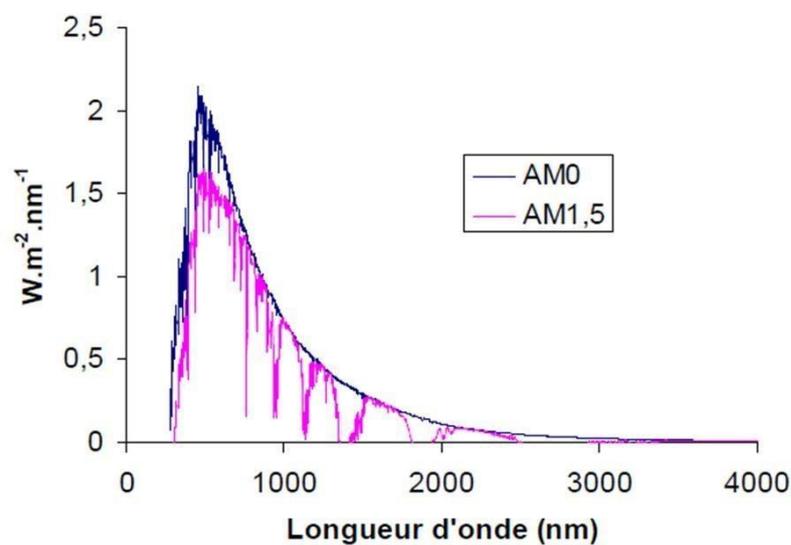


Figure 2.1 : Spectre solaire avant et après pénétration dans l'atmosphère selon American Society for Testing and Materials (ASTM) (Air mass (AM) 0 et 1,5).

Selon les intervalles de longueur d'onde, le spectre solaire est divisé en trois domaines qui sont le rayonnement ultraviolet (UV), le rayonnement visible (VIS) et le rayonnement infrarouge (IR). Ils représentent respectivement 5% (50 W.m^{-2}), 40% (400 W.m^{-2}) et 55% (550 W.m^{-2}) du rayonnement atteignant la surface terrestre. Pour la photocatalyse, seule la partie UV et une très faible partie du visible sont utiles.

En effet, la photo-excitation du semi-conducteur dépend de ses propriétés et en particulier de son gap énergétique. Cela correspond au passage d'un électron de la bande de valence vers la bande de conduction. Pour la plupart des semi-conducteurs utilisés en photocatalyse, notamment celui reconnu comme référence : le TiO_2 , l'activation ne se réalise que par les rayonnements dont les longueurs d'ondes sont inférieures à 400 nm, soit ceux du domaine de l'UV.

Le rayonnement UV solaire couvre une plage allant de 200 à 400 nm. C'est la région à plus faible longueur d'onde du spectre solaire. Son domaine est divisé en trois parties : les UVA, UVB et UVC, chacune d'entre elles correspond à une plage de longueur d'onde.

L'absorption d'un photon UV par une molécule va entraîner une excitation électronique en son sein.

Plusieurs cas se présentent alors. On aboutit soit à une dissipation de l'énergie sous forme de chaleur, soit à une désexcitation électronique (retour de l'électron dans la bande de valence), soit l'électron peut être arraché de la liaison formée entre deux atomes. Dans ce cas, l'énergie portée par le photon correspond à l'énergie de rupture de la liaison dans la molécule. Dans ce cas, la molécule organique est dégradée par photolyse.

La plus grande part (≈95%) du rayonnement UV est du rayonnement UVA, dont la plage de longueur d'onde s'étend de 315 à 400 nm. Certaines liaisons chimiques telles que C-Cl (353 nm) ou bien C-C (344 nm) peuvent être rompues par un rayonnement UVA. Néanmoins, d'autres liaisons comme C-H ou C=C qui composent certains composés biorécalcitrants ne peuvent être rompues exclusivement par un rayonnement UVA, ce qui limite le phénomène de photolyse. La plage correspondant au domaine de l'UVB s'étend de 280 à 315 nm et représente 5% du domaine UV. Ces UVB permettent la rupture de la liaison C-H. Enfin, les UVC n'atteignent pas la surface terrestre, ils sont absorbés par la couche atmosphérique. Ils peuvent cependant être produits artificiellement par des lampes, notamment à des fins de désinfection des eaux : c'est une action bactéricide.

Le rayonnement visible s'étend de 400 à environ 700 nm. Celui-ci représente 40% du spectre solaire. De ce fait, de nombreuses études sur la photocatalyse ont été menées afin de rendre certains photocatalyseurs actifs dans le visible. Le dopage de TiO₂ fait partie de ces études [50].

2.5. Photocatalyse hétérogène

La photocatalyse est une Technique d'Oxydation Avancée (TOA) qui permet la minéralisation de polluants organiques en CO₂, H₂O et acides minéraux correspondants, contrairement aux techniques traditionnelles comme l'utilisation du charbon actif qui ne permettent que le changement du polluant d'une phase à une autre. Elle est définie comme étant une accélération de la vitesse d'une réaction chimique sous l'action de la lumière en présence d'un semi-

conducteur appelé photocatalyseur. Elle consiste à l'irradier avec des photons d'énergie égale ou supérieure à celle de sa bande interdite [1].

2.6. Les applications du dioxyde de titane

Le TiO_2 est appliqué dans plusieurs secteurs industriels, revêtements pour la protection contre la corrosion, en photovoltaïque avec le développement d'une nouvelle génération de pile solaire sensibilisée dite de type Grätzel et en matériaux photochromiques, en plus on assiste à un engouement pour l'utilisation dans d'autres domaines émergents notamment la photocatalyse, avec des approches innovantes et originales.

Depuis la découverte des propriétés photo-électrochimiques du TiO_2 , notamment la capacité à décomposer l'eau, en produisant de l'hydrogène en 1972. La photocatalyse commence alors à avoir plus d'attention, dès lors, les recherches s'accroissent, et les applications de cette technologie émergente se diversifient. Les propriétés électroniques du TiO_2 , son faible coût économique, sa stabilité chimique, et son non toxicité, font de lui un catalyseur de choix pour cette technologie.

L'anatase et le rutile, sont connus pour leur activité photocatalytique. Cette activité est due aux propriétés électroniques des deux polymorphes. En effet, l'énergie de la bande interdite de l'anatase (3,23 eV, 384 nm) et du rutile (3eV, 411 nm) et la position de la bande de valence permet la formation des trous énergétiques et une oxydation facile des espèces adsorbées. L'anatase a été identifié comme la variété la plus efficace des deux en photocatalyse [50].

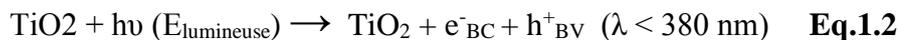
2.7. Principe de la photocatalyse

La photocatalyse hétérogène est une technologie de type AOP basée sur l'oxydant et sont capables de minéraliser partiellement ou totalement la plupart production et l'utilisation de radicaux hydroxyles OH^\bullet . Ces radicaux ont un important pouvoir des composés organiques [51].

La photocatalyse consiste à irradier un semi-conducteur, généralement du dioxyde de titane (TiO_2), à l'aide d'un rayonnement ultraviolet (UV) produit naturellement via la lumière solaire ou artificiellement à l'aide d'une lampe UV.

Electrochimiquement parlant, la méthode repose sur un processus électronique qui se produit à la surface du catalyseur, le dioxyde de titane (TiO_2). On peut, de manière succincte, schématiser le processus en quatre étapes successives :

a) Production de paires électron / trou : le dioxyde de titane est un semi-conducteur qui possède une structure électronique à bande interdite. Le processus photocatalytique repose sur l'excitation du TiO₂ par des photons de toutes longueurs d'onde de la région des UV ($\lambda < 380$ nm). Ainsi, s'il est soumis à un rayonnement de photons d'énergie au moins égale à celle de la bande interdite, un électron du semi-conducteur peut passer de la bande de valence (BV) à une orbitale vacante de la bande de conduction (BC). Il y a alors création d'un site d'oxydation (trou h⁺) au niveau de la bande de valence, et d'un site de réduction (un électron e⁻) dans la bande de conduction.



b) séparation des électrons et des trous : la durée de vie des paires (e⁻/h⁺) est de quelques nanosecondes et leur recombinaison s'accompagne d'un dégagement de chaleur. Dès lors, en l'absence d'accepteur et de donneur d'électrons appropriés, une réaction de recombinaison trou/électron très rapide a lieu. Pour que l'oxydation photocatalytique soit efficace, il faut bien entendu éviter cette recombinaison. Ceci est rendu possible par le transfert et le piégeage des charges libres vers des niveaux d'énergie intermédiaires grâce à des irrégularités de structure ou via des molécules adsorbées. Ainsi, le piégeage des électrons peut intervenir au niveau de sites défectueux du catalyseur (Ti³⁺ au lieu de Ti⁴⁺) ou des molécules d'oxygène adsorbées. Dans ce dernier cas, les molécules d'oxygène forment des espèces O₂^{•-} très réactives. Le schéma de la figure 2.2 résume les différentes réactions au niveau du catalyseur (TiO₂) tout en expliquant la dégradation des polluants.

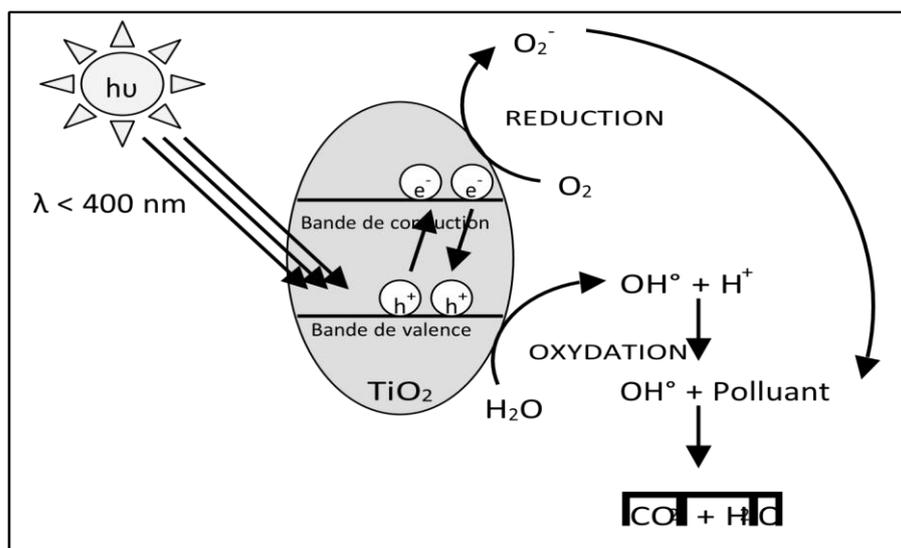
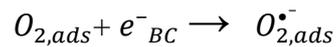
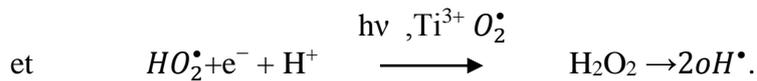
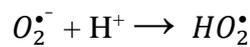


Figure 2.2 : Mécanisme de dégradation photocatalytique

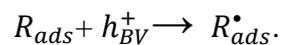
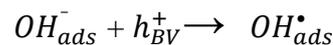
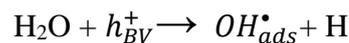
c) réactions d'oxydation et de réduction : les charges créées migrent à la surface du catalyseur et réagissent avec des substances adsorbées susceptibles d'accepter ou de donner des électrons. Ce sont ces réactions d'oxydation ou de réduction qui sont intéressantes pour la dépollution. D'un côté, les électrons réagissent avec des accepteurs d'électrons tels que l'oxygène adsorbé pour former des radicaux superoxydes :



En présence de protons adsorbés, le radical superoxyde peut mener à la formation d'un radical hydroperoxyde puis de peroxyde d'hydrogène décomposé à la surface du catalyseur en radical hydroxyle sous l'action des radiations, ou par réaction avec Ti^{3+} ou $O_2^{\bullet-}$:



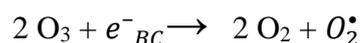
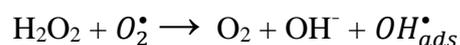
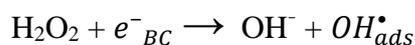
D'autre part, les trous h^+ réagissent avec certaines espèces susceptibles de donner des électrons. Ainsi, ils forment des radicaux hydroxyles et R^{\bullet} en oxydant ces donneurs d'électrons tels que l'eau, les anions OH^- et les produits organiques R adsorbés à la surface du semi-conducteur :



d) dégradation des molécules organiques : à leur tour, les radicaux générés (OH^{\bullet} , $O_2^{\bullet-}$, R^{\bullet}) sont très oxydants et peuvent décomposer des composés (polluants réfractaires, pesticides, herbicides, colorants, etc.) adsorbés sur la surface du semi-conducteur, jusqu'à les minéraliser. Les produits finaux de ce mécanisme sont principalement de l'eau et du dioxyde de carbone.

Comme signalé plus haut, la réaction de recombinaison trou/électron est un facteur qui limite l'efficacité de cette méthode. C'est pourquoi de nombreuses recherches sont effectuées pour augmenter l'efficacité photocatalytique. Dans cette optique, on peut envisager le dopage du semi-conducteur par d'autres métaux (pour élargir la gamme d'adsorption vers le visible) ou

encore l'addition au milieu réactionnel d'accepteurs d'électrons (ozone, peroxyde d'hydrogène, Fe^{3+} , ...) limitant la recombinaison des charges et renforçant considérablement la formation de radicaux OH^\bullet .



2.8. Choix du photocatalyseur

Les oxydes et les sulfures de métaux représentent une grande classe de semi-conducteurs utilisés dans le processus photocatalytique. Le tableau 2.2 représente les principales caractéristiques des semi-conducteurs les plus utilisés.

Tableau 2.2: Energies de la bande interdite de plusieurs photocatalyseurs (Bhantkhande et al. 2001).

Semi-conducteur	Energie de la bande gap (eV)	λ_{exc} (nm)
TiO ₂ (anatase)	3,2	388
TiO ₂ (rutile)	3,0	413
ZnO	3,2	388
ZnS	3,7	335
SnO ₂	3,5	354
CdS	2,4	517
WO ₃	2,7	459

TiO₂, ZnO, WO₃, SnO₂ ont été testés dans la dégradation photocatalytique du monuron, parmi ces catalyseurs le TiO₂ degussa P25 a donné la meilleure activité photocatalytique [Pramauro et al, 1993], contrairement à d'autres études qui ont montré que le ZnO est plus actif que le TiO₂ lors de la dégradation de l'orthophenyl-phenol [Amine Khodja et al., 2001]. ZnO est photo corrosif en milieu acide contrairement au TiO₂ qui s'est montré plus stable.

Le choix d'un semi-conducteur dans le procédé photocatalytique apparaît limité par suite des critères très sélectifs comme l'activité catalytique, l'insolubilité, la non toxicité au contact du milieu réactionnel et sous irradiation. Le TiO₂ s'impose donc comme le meilleur compromis entre l'activité photocatalytique et l'inertie chimique. De plus, le TiO₂ n'est pas coûteux, il est non toxique.

2.8.1. Structure cristalline

A-Motif de base

Le motif de la maille élémentaire est un octaèdre (TiO₆) plus ou moins déformé. Ce motif est constitué d'un atome de titane occupant le site octaédrique entouré de six atomes d'oxygène situés aux sommets de l'octaèdre (Fig. 2.3). La grande distance (O-Ti-O) du motif des mailles cristallines se confond avec la direction [001] de l'anatase et la direction [010] du rutile. L'enchaînement des octaèdres se fait souvent par les sommets, rarement par des arrêtes et pratiquement jamais par des faces [52].

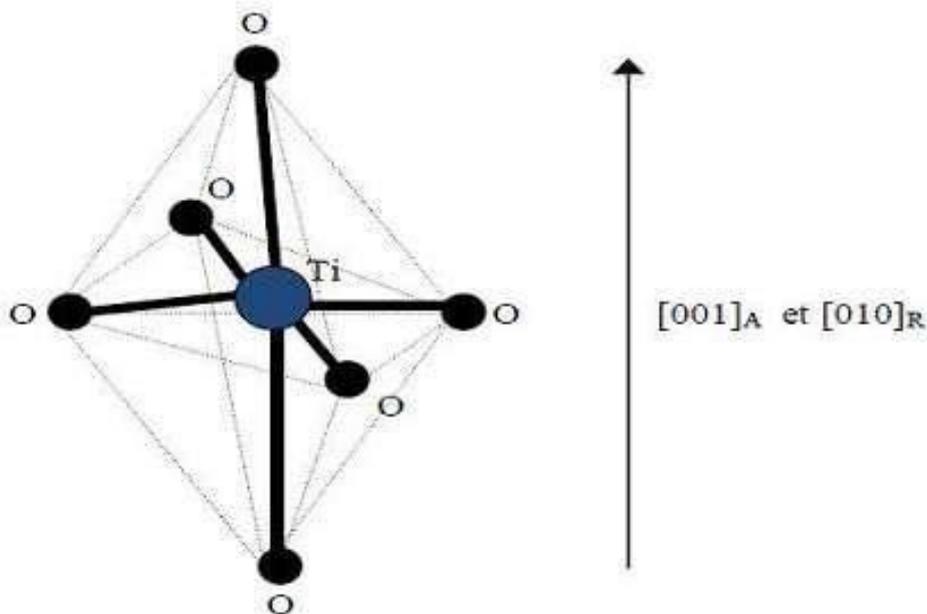


Figure 2.3 : Motif de la maille TiO₂

B- Différents forme d'oxyde de titane

Le dioxyde de titane est constitué de trois principales phases cristallines à savoir : l'anatase, le rutile et la brookite. Les trois phases cristallines sont toutes constituées d'octaèdres d'oxygène autour d'atome de titane soit une maille de formule TiO_6 mais avec une organisation différente d'une phase à l'autre [53].

Pour les applications photo catalytiques, la phase cristalline anatase est prouvée être la plus active par rapport au rutile [53].

- **TiO₂ Rutile**

La structure TiO_2 rutile (Fig.2.4) dont la maille élémentaire est quadratique, se décrit comme un empilement tétragonal compact d'atomes d'oxygène dont un site octaédrique sur deux est occupé par un ion Ti^{4+} . Dans sa forme stœchiométrique, le réseau de Bravais est tétragonal et contient six atomes par maille, ses paramètres cristallins sont : **$a = 0,4594 \text{ nm}$** et **$c = 0,2958 \text{ nm}$** .

C'est la forme la plus dense du dioxyde de titane, qui est stable. Sous cette forme, le TiO_2 rutile est isolant avec une bande interdite d'environ 3,2 eV à la température ambiante [54].

Il réfracte fortement la lumière, avec un indice de réfraction élevé de valeur comprise entre (2.7-3.1), il n'est pas très dur, il est connu aussi sous les noms suivants : Cajuelite, Rutilite, Crispite et Edisonite [55].

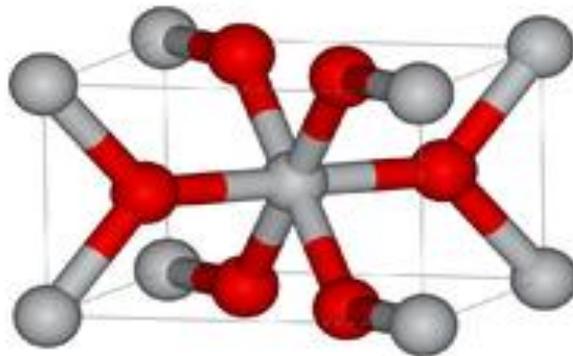


Figure2.4. Maille élémentaire de TiO_2 Rutile (Ti en gris- grosse boule, O en rouge petite boule) [52]

La figure 2.5 indique le TiO₂ Rutile tel qu'on le retrouve dans la nature.



Figure 2.5 : Le TiO₂ rutile dans la nature [55]

Le tableau 2.3 regroupe quelques propriétés physiques du TiO₂ rutile [55].

Tableau 2.3 : Propriétés du TiO₂ rutile

Caractérisations	Spécifications
Catégorie	Minéral
Formule brute	TiO ₂
Système cristallin	Tétragonal
Maille élémentaire	Octaédrique
Indice de réfraction	2,61-2,9
Transparence	Transparent à opaque
Densité	4,2-4,3 g/cm ³

- **TiO₂ anatase**

C'est un minéral tétragonal, possédant une densité théorique de 3.893 g/cm³, son indice de réfraction est compris entre 2.55 et 2.75. Chauffé au-delà de 700 °C, il se transforme en rutile. La structure cristalline de l'anatase est nettement plus complexe que celle du rutile, les octaèdres y ont été déformés [55]. La maille de l'anatase est représentée sur la figure 2.6.

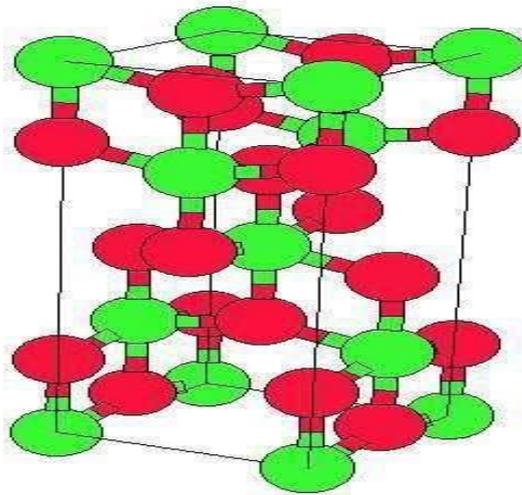


Figure 2.6 : Structure de TiO_2 Anatase (Ti en verte - grosse boule, O en rouge Boule plus petite) [55]

L'anatase est principalement utilisée comme pigment et opacifiant pour toutes sorte d'applications : peinture, le blanc de titane, mais aussi comme agent opacifiant pour toutes les teintures : papier, plastique, céramique dentifrices, etc.....

La figure 2.7 indique le TiO_2 anatase tel qu'on le retrouve dans la nature.



Figure 2.7 : Le TiO_2 anatase dans la nature [55]

- **TiO_2 brookite**

Le brookite est orthorhombique avec une structure plus complexe (Fig.2.8). Bien que les distances soient similaires aux autres structures, elle se forme à des températures plus basses que celle du rutile. Dans la nature le rutile est le plus connu, tandis que le brookite est peu abondant. En effet, parmi les phases de TiO_2 les structures de l'anatase et du rutile ont été obtenues en utilisant différentes méthodes et leurs propriétés ont été largement étudiées, mais les travaux concernant la préparation du brookite pur et l'étude de ses propriétés sont limités. Le

brookite est une phase métastable, donc il est difficile de préparer le brookite pur au laboratoire, mais il est possible de le retrouver comme une phase secondaire avec l'anatase et le rutile [55].

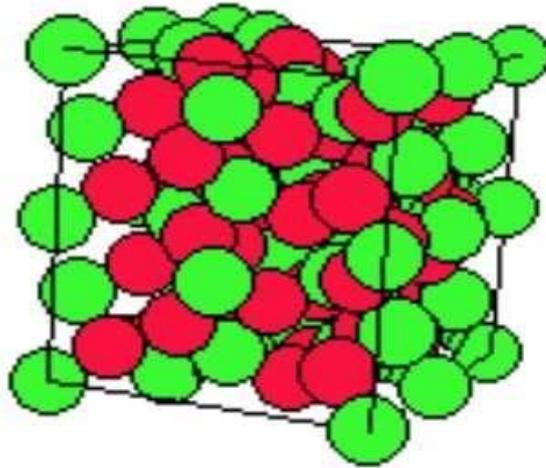


Figure 2.8 : Structure du Brookite (Ti en verte : grosse boule, O en rouge : petite boule) [55]

La figure 2.9 indique le TiO_2 brookite tel qu'on le retrouve dans la nature.



Figure 2.9 : Le TiO_2 Brookite dans la nature

Le tableau 2.4 regroupe quelques propriétés physiques du TiO₂ brookite [56].

Tableau 2.4: Quelques propriétés du TiO₂ brookite

Les paramètres (Å)‘	a =5.4558 ;b=9.1819
La densité (g.cm ⁻³)	4,17
La masse molaire g/mol	79,866
Dureté (échelle de Mohs)	5,5 à 6,0
Coordinance : Z	8
La couleur	Brune foncée ou noir
La liaison Ti-O (en Å)	1,9
L’indice de réfraction	2,586
Température de fusion (°C)	1825

Enfin nous résumons les principales caractéristiques cristallographiques des différentes phases du dioxyde de titane [57,58] dans le **tableau 2.5**.

Tableau 2.5 : Quelques caractéristiques cristallographiques des différentes phases du dioxyde de titane

Phase cristalline	Système	Groupe d'espace	Paramètres de maille (nm)
Rutile	quadratique	$P\frac{4_2}{m}$	a=b= 0,4587, c= 0,2954
Anatase	quadratique	$I\frac{4_1}{a}$	a=b= 0,3782, c= 0,9514
Brookite	orthorhombique	Pbca	a= 0,9184, b= 0,5447, c= 0,5145

2.8.2. Le dopage du dioxyde de titane

Plusieurs études ont été consacrées au dopage et à leur influence sur les propriétés structurales des couches minces d’oxyde de titane obtenues par différentes méthodes. La modulation de ces propriétés ne dépend pas seulement du type de dopant, mais aussi de sa concentration, de sa distribution dans le réseau de TiO₂, de la technique et des conditions de préparation.

Le dioxyde de titane TiO₂ peut être utilisé pur ou dopé avec des métaux ou des oxydes métalliques. Il a été montré dans certains cas que le dopage donne lieu à une augmentation de

sa photoactivité et améliore ses propriétés électriques et magnétiques. Les paramètres déterminants pouvant influencer les propriétés des matériaux dopés sont : la méthode de synthèse, la concentration, la nature du dopant et le traitement thermique.

Le dopage des couches minces de TiO_2 est accompagné par des changements de structure et de morphologie importants, comme par exemple la transformation de la structure anatase à la structure rutile, la transformation de la structure brookite à la structure rutile et l'apparition de nouvelles phases.

A. Semi-conducteurs composites

Il s'agit de l'association de TiO_2 et d'un autre semi-conducteur dans le but de séparer les charges photo-induites mais aussi d'élargir la gamme spectrale d'irradiation. Deux types de système sont possibles : les radiations incidentes sont absorbées par un seul matériau ou par les deux matériaux à la fois. Dans le cas où les deux semi-conducteurs sont excités par une irradiation à $\lambda < 380 \text{ nm}$, il y a création de charges au sein des deux semi-conducteurs. Tandis que l'électron de la bande de conduction du semi-conducteur ajouté est transféré à TiO_2 , le trou formé dans TiO_2 est transféré dans la bande de valence de l'autre semi-conducteur. Ce système permet donc une séparation des charges efficace et l'augmentation de la durée de vie des charges photo induites. L'excès de trous à la surface du semi-conducteur ajouté oxyde les composés adsorbés alors que les électrons présents à la surface de TiO_2 engendrent la formation d'espèces réactives oxydantes.

Pour le couplage CdS-TiO_2 , l'irradiation simultanée des deux semi-conducteurs est résumée par l'équation :



B. Dopage avec des matériaux aux propriétés adsorbantes

L'activité photocatalytique de TiO_2 pour la dégradation de polluants peut être optimisée en ajoutant à sa surface des matériaux qui modifient les propriétés physico-chimiques de TiO_2 .

Ainsi, TiO_2 a été déposé avec succès sur des matériaux poreux tels que des zéolithes.

Il est certain que la surface du photocatalyseur est modifiée par la combinaison d'oxydes.

L'augmentation de l'acidité ainsi que les modifications de texture et de structure, surtout dans les couches de surface contribuent au gain photocatalytique. Des particules de petites tailles permettent aussi la stabilisation de la forme anatase aux hautes températures.

Par exemple, le couplage avec SiO_2 ou WO_3 permet la diminution des tailles des particules et d'améliorer la capacité adsorbante (en exacerbant l'acidité) de la surface de TiO_2 pour les composés organiques hydrophiles. Les polluants peuvent migrer du matériau adsorbant à la surface photocatalytique ou bien, ils peuvent être directement dégradés sur la surface adsorbante par des espèces réactives photo-induites à la surface de TiO_2 . Ainsi les propriétés de chaque matériau (dégradation photocatalytique et adsorption) sont couplées de manière synergique [59].

C. Dopage cationique avec métaux de transition

Le dopage de l'oxyde de TiO_2 avec des métaux de transition est l'une des plus importantes approches [60] et plusieurs travaux ont été réalisés avec différents métaux : fer (III), zirconium, cérium, manganèse, chrome et cobalt, tungstène, argent [61,62]. Plusieurs auteurs rapportent que ce type de dopage cationique diminue le seuil énergétique du TiO_2 en réduisant la largeur de sa bande interdite [63] Cependant, la majorité des travaux adhèrent au fait que ce dopage augmente la recombinaison des charges (électrons et trous) [64].

D. Dopage anionique avec les non métaux

C'est au début des années 1990 que le premier rapport sur le dopage anionique a été réalisé par *Sato et al.* [65] En utilisant de l'azote. Il a fallu attendre les travaux d'*Asahi et al.* en 2001[66], qui a rapporté l'activité photocatalytique dans le visible suite au dopage à l'azote. Cette étude a stimulé la recherche afin de produire une seconde génération de TiO_2 , qui soit à la fois active dans l'UV, et encore plus dans la région du visible. L'engouement des scientifiques pour ce challenge se traduit par le nombre de publications croissant sur ce type de dopage. Les études relatives à la photocatalyse hétérogène établissent que le dopage anionique est un prélude à une nouvelle génération de nanomatériaux photocatalytiques actifs sous le rayonnement visible. L'activité photocatalytique dans le visible a été rapportée dans plusieurs études portant sur le dopage anionique de TiO_2 par l'azote, le carbone, le soufre, le fluor, et le chlore [61,67].

2.9. Paramètres d'influence de la réaction photocatalytique

L'efficacité du traitement photocatalytique dépend plusieurs facteurs qui régissent la cinétique de la photocatalyse, tels que les paramètres opératoires et paramètres structuraux du

photocatalyseur. Dans cette section, nous présentons brièvement les principaux effets de chaque paramètre sur les réactions photocatalytiques.

2.9.1. La surface spécifique

Dans de nombreuses réactions photocatalytiques, il est possible de trouver une relation linéaire entre la vitesse de dégradation et la quantité de substrat adsorbé à la surface du photocatalyseur. Quand on augmente la surface spécifique (aire développée par unité de masse de solide photocatalytique), sans en changer les propriétés de surface, la vitesse de réaction entre les e^- et les h^+ avec le substrat devient plus rapide du fait du nombre plus important de molécules adsorbées entourant les paires e^-/h^+ . Ainsi une surface spécifique plus grande permet d'envisager une activité photocatalytique plus importante [68].

2.9.2. Masse du photocatalyseur

La vitesse initiale d'une réaction photocatalytique est trouvée directement proportionnelle à la masse du catalyseur. Ceci indique que la photocatalyse est un vrai processus de catalyse hétérogène. Néanmoins, au-delà d'une certaine valeur, la vitesse de la réaction devient constante et indépendante de la masse du photocatalyseur. Cette valeur limite est tributaire de la géométrie et les conditions de travail du photoréacteur. Elle correspond à la quantité maximale de TiO_2 pour laquelle toutes les particules, autrement dit toute la surface exposée, sont totalement illuminées. Pour des quantités plus importantes de catalyseur, un effet d'écrantage des particules entre elles survient, ce qui masque une bonne partie de la surface photosensible. La masse optimale du catalyseur devrait être choisie de sorte à i) éviter l'excès de catalyseur et ii) assurer une absorption totale des photons [69].

2.9.3. Concentration initiale du polluant

La cinétique de dégradation d'un composé suit le modèle de Langmuir-Hinshelwood confirmant le caractère hétérogène du système photocatalytique. Ce modèle permet d'évaluer la vitesse de dégradation d'un polluant organique à différentes concentrations. Les hypothèses sur lesquelles est fondé ce modèle sont les suivantes :

- À l'équilibre, le nombre de sites d'adsorption est fixe.
- Une seule molécule de substrat est adsorbée par site d'adsorption (adsorption en monocouche)

- L'énergie d'adsorption est identique pour tous les sites d'adsorption et indépendante du taux de recouvrement de la surface.
- L'adsorption est rapide par rapport aux réactions secondaires du substrat en solution.
- Seules les molécules adsorbées à la surface du catalyseur réagissent.

Le rendement de dégradation généralement diminue avec l'augmentation de la concentration initiale du polluant. Une forte concentration initiale du polluant signifie une concentration plus élevée du polluant adsorbé à la surface, qui diminue le rendement de la dégradation, ainsi la pénétration des photons à la surface [70].

2.9.4. pH de la solution

Selon le pH de la solution la surface du catalyseur peut être chargée positivement, négativement ou neutre. Herrmann et al. ont indiqué qu'une élévation de pH au-dessus de 10 provoque une augmentation du taux de réaction, due à une augmentation du taux de formation de radicaux OH^\bullet , l'adsorption et l'efficacité photocatalytique dépend aussi de la nature du composé organique. Guillard et al. ont étudié l'effet du pH sur la dégradation photocatalytique des différents colorants (rouge Congo, orange G (OG), bleue de méthylène (BM), etc.) en présence de TiO_2 . Ils ont trouvé une meilleure dégradation du BM à pH élevé, où il se présente sous sa forme cationique, ce qui favorise son adsorption sur la charge négative de TiO_2 . En revanche, la charge négative de OG a empêché son adsorption à pH élevé [70].

2.9.5. Température

Le système photocatalytique ne nécessite pas l'apport de chaleur, du fait qu'il s'agit d'un processus d'activation photonique. La majorité des photoréactions sont non sensibles aux petites variations de température. La diminution de la température favorise l'adsorption qui est un phénomène spontanément exothermique. Au contraire, quand la température augmente au-dessus de 80°C , l'adsorption exothermique des polluants est défavorisée. La température optimale pour l'activité photocatalytique est généralement comprise entre 20 et 80°C , ce qui justifie le fait d'équipement des installations solaires fonctionnant avec des concentrateurs de systèmes de refroidissement [71]. L'absence de chauffage justifie justement l'intérêt du procédé de photocatalyse dans la purification des milieux aqueux en permettant l'économie d'énergie. Ce qui explique le faible coût de la photocatalyse par comparaison avec d'autres procédés. Cette faible dépendance de la vitesse de la réaction photocatalytique en fonction de

la température dans cet intervalle est reflétée par la faible énergie d'activation (520 kJ mol^{-1}) en comparaison avec celle des réactions thermiques ordinaires [72].

2.9.6. Longueur d'onde

Les variations de la vitesse de la réaction photocatalytique en fonction de la longueur d'onde suivent la même allure que le spectre d'absorption du photocatalyseur, avec le seuil fixé par l'énergie de sa bande interdite, la phase cristalline et tout état de modifications de photocatalyseur. Pour le TiO_2 Degussa P25 qui a un rapport cristallin d'anatase 70/30 ou 80/20, des photons d'une longueur à $\lambda < 380 \text{ nm}$ sont suffisants pour l'activer[42]. La phase cristalline de rutile a une bande interdite de 3.02 eV , par rapport au TiO_2 anatase de 3.2 eV , peut être activée avec une longueur d'onde jusqu'à 400 nm [73]. Le spectre électromagnétique UV est classé en fonction de la longueur d'onde d'émission comme UVA ($315\text{-}400 \text{ nm}$), UV-B ($280\text{-}315 \text{ nm}$) et UV-C ($100\text{-}280 \text{ nm}$)[74]. Dans la plupart des études antérieures, la lumière UV-A fournit des photons d'énergie suffisante pour l'activation maximale des photocatalyseurs [75-77].

2.9.7. Influence du flux lumineux

Plusieurs auteurs [42,78] 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 (I) (ordre 1) ($v = k I$), puis varie en fonction de $I^{0.5}$ ($v = k I^{0.5}$), indiquant qu'une valeur trop élevée du flux lumineux entraîne une augmentation du taux de recombinaison des paires électron-trou. Aux intensités élevées, la vitesse de réaction est constante ($v = k I^{0.0}$) (Figure. 2.10).

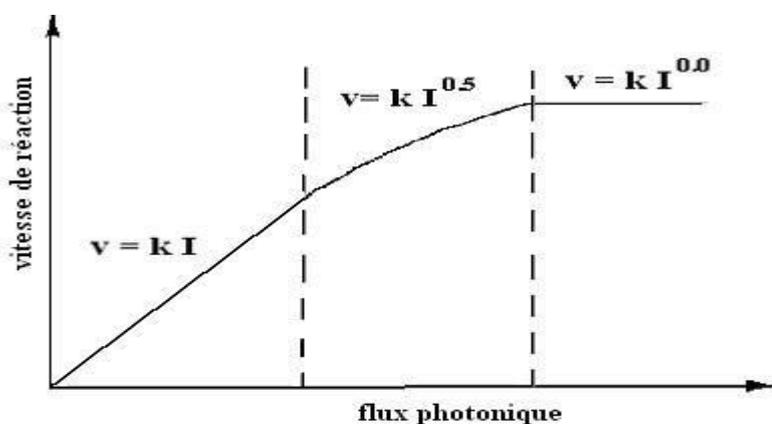


Figure 2.10 : Influence du flux photonique sur la cinétique de dégradation photocatalytique.

2.9.8. Turbidité

La turbidité se réfère souvent à des particules insolubles, qui sont présentes dans les eaux. La présence de ces matières particulaires insolubles est très préjudiciable au traitement photocatalytique car ils peuvent affecter la pénétration de la lumière UV par une forte diffusion et absorption des rayons [79]. Afin d'assurer une réaction photocatalytique rapide, la turbidité de l'eau doit être maintenue au-dessous de 5 Unité de Turbidité Néphélométrique (UTN) [80,81].

Chapitre3 :

Matériels et méthodes

Le chapitre suivant présente les réactifs, les dispositifs et les procédures expérimentales utilisés dans cette étude. Les techniques d'analyses des polluants sont aussi abordées.

3.1. Produits utilisés

Le tableau suivant présente les différents produits chimiques utilisés dans les essais photocatalytiques et dans les techniques analytiques [83 ;84], [85], [86], [87], [88].

Tableau 3.1 : Produits chimiques utilisés avec leur formule, emploi et solubilité

Produit	Formule chimique	Emploi	La solubilité
EDTA-Na₂	C ₁₀ H ₁₄ N ₂ Na ₂ O ₈	Source de L'EDTA	1g/L (eau ;25°C) 400mg/L (eau ;20°C)
Dichromate de potassium	K ₂ Cr ₂ O ₇	Source de Cr(VI)	4,3% (eau, 0°C) 11.7% (eau, 20°C) 20,9% (eau, 40°C) 42% (eau, 80°C) 49,9% (eau, 100°C)
Xylénol orange	C ₃₁ H ₂₈ N ₂ Na ₄ O ₁₃ S	Indicateur coloré	510 g/l (eau, 20°C)
Oxychlorure de Zirconium	ZrOCl ₂ .8H ₂ O	Réactif pour l'analyse	Soluble dans l'eau
Hydroxyde de sodium	NaOH	Ajustement de pH	1090g/l'eau ,20°C) Et soluble dans l'éthanol et méthanol
Acide sulfurique	H ₂ SO ₄	Ajustement de pH Et réactif pour le dosage de Cr(VI)	Soluble dans l'eau Entièrement miscible
Acide chlorhydrique	HCl	Préparation de Xylénol et zirconium	700g/l (eau)
hydroxylamine chlorhydrique	NH ₂ OH.HCl	Préparation de l'indicateur pour analyse	470g/l (eau ,20°C)
Acétone	CH ₃ COCH ₃	Solvant pour 1,5-Diphenylcarbazine	Miscible avec l'eau ,l'éthanol, l'oxyde de diethyle, les ester, le benzène, le diméthylformamide ,le chloroforme , la plupart des huiles
1,5-Diphenylcarbazine	C ₁₃ H ₁₄ N ₄ O	Réactif pour le dosage du Cr(VI)	0,25g/l légèrement soluble

3.2. Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental du procédé photocatalytique est constitué des éléments suivants :

Pour les essais de visible : **figure 3.1**

- Une lampe UV-visible (de marque LED) de puissance 16 W. La lampe est distante de 15 cm.
- Un support
- Un réacteur en verre
- Un agitateur

Pour les essais de solaire : **figure 3.2**

Le même dispositif expérimental avec sans utilisation de lampe



Figure 3.1 : Dispositif expérimental du procédé photocatalytique dans le UV-visible



Figure 3.2 : Dispositif expérimental du procédé photocatalytique dans le solaire

3.3. Mode opératoire

3.3.1. Préparation de la solution synthétique

Les rejets des effluents acides du process PV contiennent de grand nombre de polluants, inorganiques tels que le chrome hexavalent et des matières organiques dissoutes comme l'EDTA. Pour simuler ces effluents, les solutions synthétiques utilisées dans les différents essais sont préparées par dilution de solutions mères (1g/L de Cr(VI) et 2g/L d'EDTA) à des concentrations bien déterminées. Après ajout TiO_2 , le pH initial est ajusté par des solutions 1N de H_2SO_4 et 1N de NaOH.

Il faut signaler que les essais sur l'effet de dopage sur l'activité catalytique ont été réalisés par des catalyseurs synthétisés ($\text{TiO}_2\text{-B}$; $\text{TiO}_2\text{-NF}$; $\text{TiO}_2\text{-Ag}$ et $\text{TiO}_2\text{-Fe}$)

3.3.2. Préparation des catalyseurs B- TiO_2 , N-F- TiO_2 , Ag- TiO_2 et Fe- TiO_2

La préparation des catalyseurs, basée sur la méthode d'imprégnation sol-gel, est détaillée dans l'étude de Giannakas et al [82]. Dans cette technique, 3,4 mL du précurseur n-butoxyde de titane (IV) est ajoutée goutte à goutte à 50 mL d'une solution aqueuse contenant des quantités bien déterminées de dopant : soit H_3BO_3 , NH_4F , AgNO_3 ou FeSO_4 selon le catalyseur. La suspension obtenue est laissée au repos pendant 24 h à la température ambiante. Elle est,

ensuite, séchée à 110°C pendant au moins 48 h. Les xérogels ainsi obtenus subissant une calcination à 500 °C d'une durée d'une heure avec une vitesse de chauffe de 5°C/min. Les poudres calcinées sont ensuite dispersées dans de l'eau sous un traitement ultrasons pour enlever les impuretés. Finalement, les matériaux sont de nouveau séchés à 110°C pendant 24 h et broyés avec un mortier en agate.

3.3.3. Démarches expérimentales

Tous les essais ont été effectués en mode batch et à température ambiante. L'agitation est maintenue constante durant tout l'essai et pour tous les paramètres étudiés. La solution synthétique à traiter (250 ml) est introduite dans un réacteur en verre et gardée avant tout essai au noir pendant 30 minutes pour permettre d'atteindre l'équilibre d'adsorption entre les polluants et le photocatalyseur. Après mise en marche de la lampe UV-visible, le chronomètre est déclenché. Des prélèvements périodiques (chaque heure) égale à 4 ml sont effectués afin de suivre l'évolution de la concentration de l'EDTA et du Cr(VI). Les échantillons prélevés sont filtrés à l'aide de filtres seringues de 0,22µm de diamètre de pore de membrane.

Les résultats sont exprimés en termes de concentration réduite (C/C_0) mais également en termes de taux de l'élimination (efficacité de traitement R) qui est donné par l'équation suivant :

$$R(\%) = \frac{(C_0 - C)}{C_0} \times 100 \quad \text{Eq.1.3}$$

Avec :

C_0 : concentration initiale (mg/l)

C : concentration au temps t

3.4. Méthodes d'analyse

3.4.1. Mesure de pH

Le pH de la solution, lors des expériences, a été mesuré en utilisant un pH-mètre de type HANNA HI2210. La valeur de pH est fixée dans toutes les essais à 2,5.

3.4.2. Détermination de la concentration de l'EDTA

La concentration de l'EDTA est déterminée par la méthode test du sel sodium d'EDTA. L'intensité de la coloration rouge du complexe zirconium-xylénol orange, formé en milieu

acide fort, est réduite par la présence des molécules EDTA libres ou ses complexes métalliques à travers la formation d'un complexe zirconium-EDTA beaucoup plus stable.

Cette intensité est mesurée à la longueur d'onde 535nm, par le biais d'un spectrophotomètre de marque Shimatzu.

Une série de solutions étalons sont préparées en pipetant des volumes de 0 ; 2,5 ; 5 ; 7,5 ; 10 et 12,5 ml d'une solution fille d'EDTA- Na_2 (0,107mmol/L) dans des fioles de 50 ml contenant 2,5 ml de la solution du réactif de zirconium (0,526mmole/L) et 2,5 ml de la solution d'orange de xylénol. Pour les échantillons la prise d'essai est de 2,5mL.

La figure 3.3 représente la réaction de l'EDTA à 535nm :

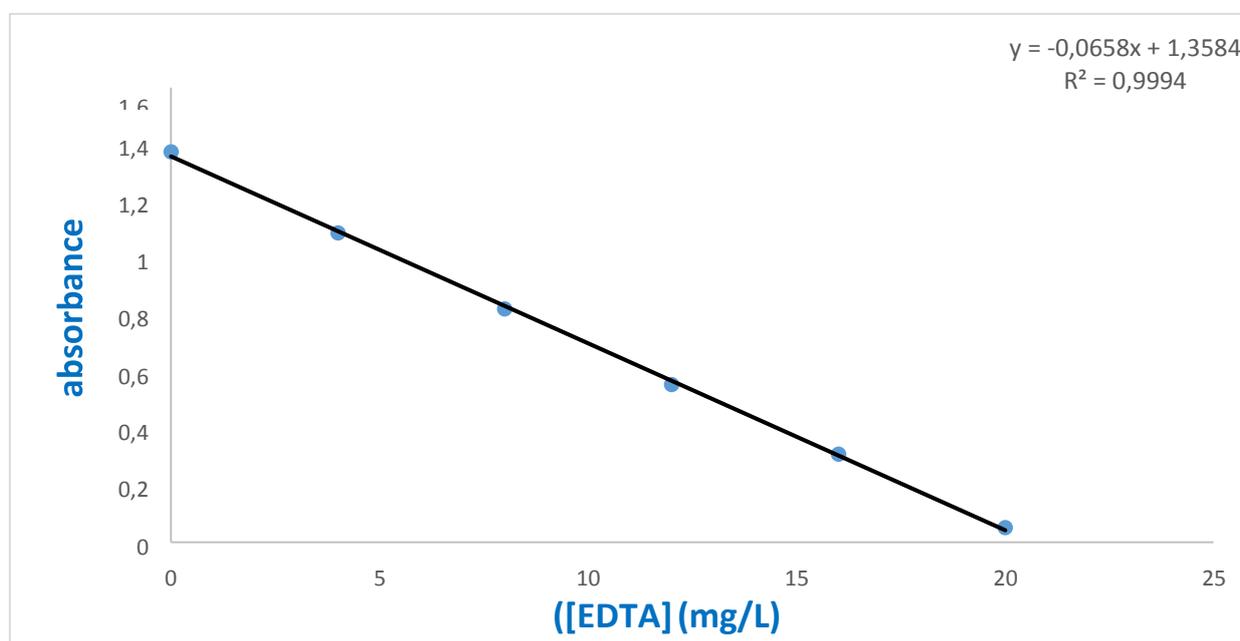


Figure 3.3 : réaction de l'EDTA à 535nm

a-Préparation des réactifs

- **Solution mère EDTA A-1**

Dans une fiole de 1000ml, Dissoudre 2g de disodium éthylamine tetracetate déshydraté ($\text{Na}_2\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_8\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) dans l'eau distillé et compléter jusqu'à le traie de jauge sachant que 1ml = 2mg EDTA. Na_2

- **Solution fille EDTA A-2**

Dans une fiole de 500ml diluée 10ml de la solution A-1 et on complète avec de l'eau distillé jusqu'à le traie de jauge.

- **Solution indicateur Xylénol Orange**

Dans une fiole de 1000ml, Dissoudre 0,80 g de Xylénol orange dans 335ml de HCl, ajouter 100g d'hydroxylamine chlorhydrique ($\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$) et compléter avec l'eau distillée jusqu'à le traie de jauge, laisser la solution reposer pendant toute la nuit, une filtration est assurée avec des filtre seringue 10 μm .

- **Solution réactif mère Zirconium B-1**

Dans une fiole de 250ml, dissoudre 1,05925g de Zirconium oxychlorure ($\text{ZrOCl}_2\cdot 8\text{H}_2\text{O}$) et 16,25 ml de HCl dans 125 ml de l'eau distillée, compléter avec l'eau distillée jusqu'à le traie de jauge.

- **Solution réactif fille Zirconium B-2**

Dans une fiole de 250ml diluée 10ml de la solution mère B-1 et ajouter 5ml de HCl, compléter avec l'eau distillée jusqu'à le traie de jauge.

b- Protocole d'analyse

- **Préparation de l'échantillon**

- Premièrement, la dilution des échantillons est effectuée, puis de chaque échantillon on prend :
- 2,5 ml (échantillon) +2.5 ml de l'eau distillée et l'introduire dans une fiole de 25ml.
- Ajouter à l'aide d'une autre pipette 2,5ml de la solution Zirconium B-2 dans chaque fiole.
- Ajouter lentement 2,5ml à l'aide d'une pipette de l'indicateur Xylénol orange dans chaque fiole.
- Compléter avec l'eau distillée jusqu'à le traie de jauge.
- Homogénéiser l'échantillon.
- laisser reposer pendant 1h.

c-Dosage

- Ajuster la longueur d'onde du spectrophotomètre à 535nm.
- Essuyer l'extérieur des tubes avant de faire les lectures de l'absorbance.

3.4.3. Détermination de la concentration du chrome hexavalent

Nous avons utilisé la méthode de spectrophotométrie d'adsorption moléculaire au 1.5 diphénylcarbazine. La colorimétrie a été utilisée grâce à un spectrophotomètre Shimadzu à la longueur d'onde $\lambda=543$ nm. En milieu fortement acide, le Cr(VI) réagit d'une manière totale avec la diphénylcarbazine ($C(NH)_4O(C_6H_5)_2$), pour former un complexe fortement coloré en violet de carbazine et d'un ion chromeux Cr(II). La concentration de ce complexe peut être mesurée par spectrophotométrie au visible, à de très faibles teneurs. La réaction est très spécifique au Cr(VI), même si plusieurs autres espèces métalliques sont connues pour réagir avec la diphénylcarbazine, en l'occurrence le Cu(II), le Fe(III), l'Hg(II), le Mo (VI) et le V(V).

- **Préparation de la solution de diphénylcarbazine**

Dans une fiole jaugée de 50ml, dissoudre 250mg de 1.5-diphényl-carbazine dans environ 45ml d'acétone et compléter au trait de jauge avec de l'acétone.

- **Préparation de la solution d'acide sulfurique (2N)**

Dans une fiole jaugée de 500 ml, verser lentement 28 ml de H_2SO_4 , et compléter au trait de jauge avec de l'eau

- **Préparation de la solution mère étalon de chrome à 1000 mg/L**

On dissout 2,828 g du dichromate de potassium ($K_2Cr_2O_7$) (préalablement séché à $105^\circ C$ pendant 2 heures) dans 1000 ml d'eau distillée.

- **Préparation de solution fille étalon de chrome (VI) de 100mg/L**

Dans une fiole jaugée de 100 ml, introduire à l'aide d'une pipette 10 ml de la solution étalon de chrome (VI) de 1000 mg/l et compléter au trait de jauge avec de l'eau distillé.

Afin d'établir la courbe d'étalonnage, des solutions filles. Il s'agit de solutions de : 0,2 ; 0,5 ; 0,8 ; et 1 mg/L.

- **Préparation des échantillons**

- Premièrement, la dilution des échantillons est effectuée, puis de chaque échantillon on prend 1 ml (Échantillon) +5ml de l'eau distillée

- Dans un tube de verre de 16×125 mm, ajouter 5 ml d'échantillon (solution diluée), 4 ml d'acide sulfurique 2 N, 0,2 ml de la solution acide de diphénylcarbazide et 0,8 ml d'eau distillée. Notons que le témoin contient tous les réactifs sauf le diphénylcarbazide.

d-Dosage

- Effectuer la mise sous tension du spectrophotomètre.
- Ajuster la longueur d'onde à 543nm.
- Visser les bouchons sur les tube et inverser quelque fois.
- Nettoyer et bien essuyer l'extérieur des tubes.
- laisser au moins 15 minute avant analyse pour le développement de la couleur.
- Après avoir ajusté la longueur d'onde du spectrophotomètre à 543 nm, on fait passer nos échantillons pour dosage.

Avant toutes séries d'analyses, une courbe d'étalonnage du Cr(VI) est élaborée, en utilisant des étalons allant de 0,2 à 1,0 mg/L la courbe d'étalonnage ainsi obtenue est représentée par la figure suivante :

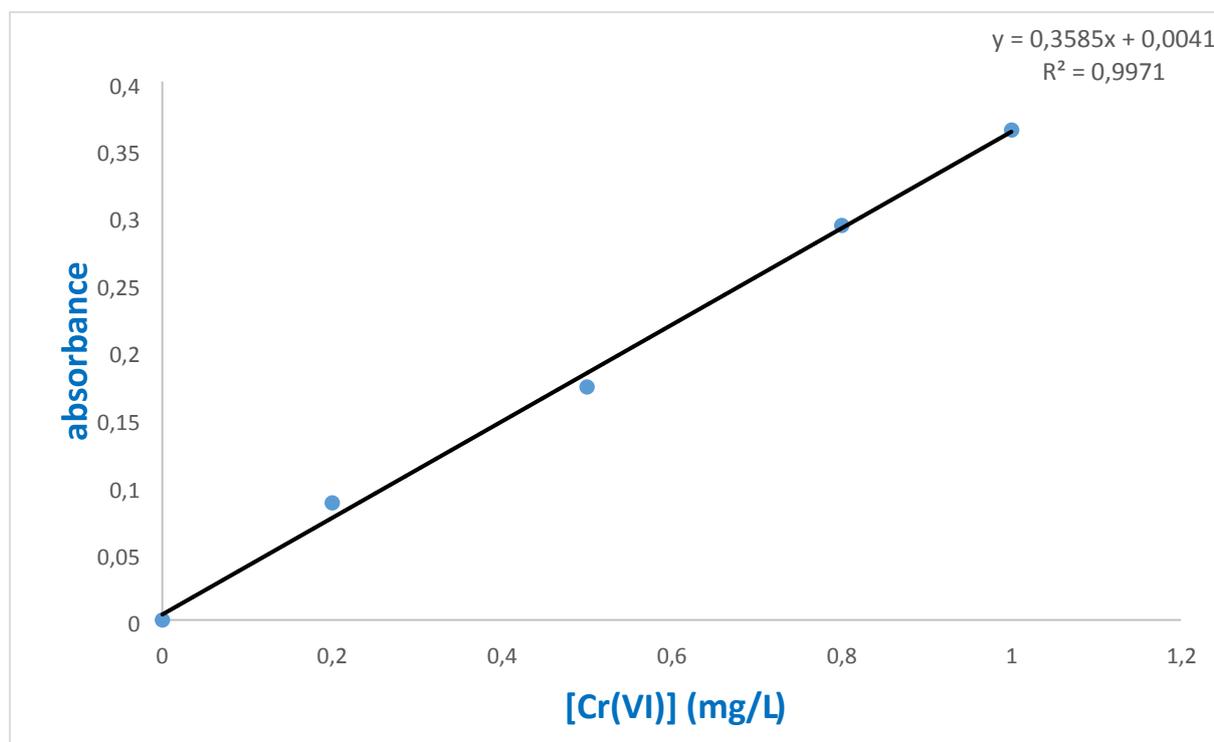


Figure 3.4 : courbe d'étalonnage du chrome hexavalent à $\lambda=543$ nm

Chapitre 4 :

Résultats et discussions

4.1. Introduction

L'objectif principal de cette étude est de mettre en évidence l'efficacité épuratrice du TiO_2 en présence d'une lampe visible et le rayonnement solaire ainsi que l'effet du dopage d'un photocatalyseur. Dans cette optique, notre travail consiste à étudier l'élimination de deux polluants issus du process de fabrication des cellules photovoltaïques à savoir le chrome hexavalent et l'EDTA.

4.2. Elimination simultanée du chrome hexavalent et de l'EDTA

Il a été établi que le procédé photocatalytique utilisant TiO_2 est efficace pour l'élimination du Cr(VI) mais également de l'EDTA. A cet effet, nous avons effectué des essais de traitement de Cr(VI) et EDTA séparément. D'après la figure 4.1, les efficacités obtenues après 6 heures de traitement sont 64% et 74% respectivement.

L'essai de traitement, dans les mêmes conditions, en présence des deux polluants, met en évidence une élimination simultanée des deux composés. En plus, on note, dans ce cas, une amélioration des efficacités de traitement soient 83% pour le Cr(VI) et une diminution l'EDTA 54% après 6 h de traitement. Ceci montre un effet synergique entre le chrome hexavalent et l'EDTA qui favorise la réduction du Cr(VI) et l'oxydation de l'EDTA

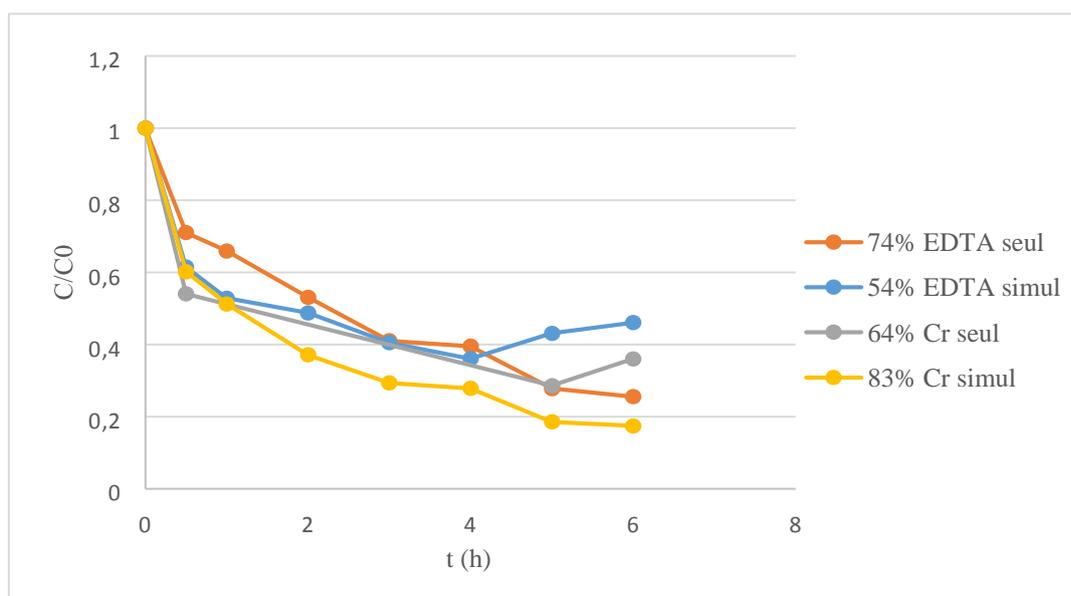


Figure 4.1 : Comparaison entre l'élimination séparée et simultanée du Cr(VI) et EDTA.

$[\text{Cr(VI)}]_0 = 10^{-4} \text{ M}$, $[\text{EDTA}]_0 = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $\text{pH}_0 = 2,5$, $[\text{TiO}_2] = 0,4 \text{ g/L}$

4.3. Effet du dopage du TiO₂

Dopage par des éléments non métalliques :

Dans le visible

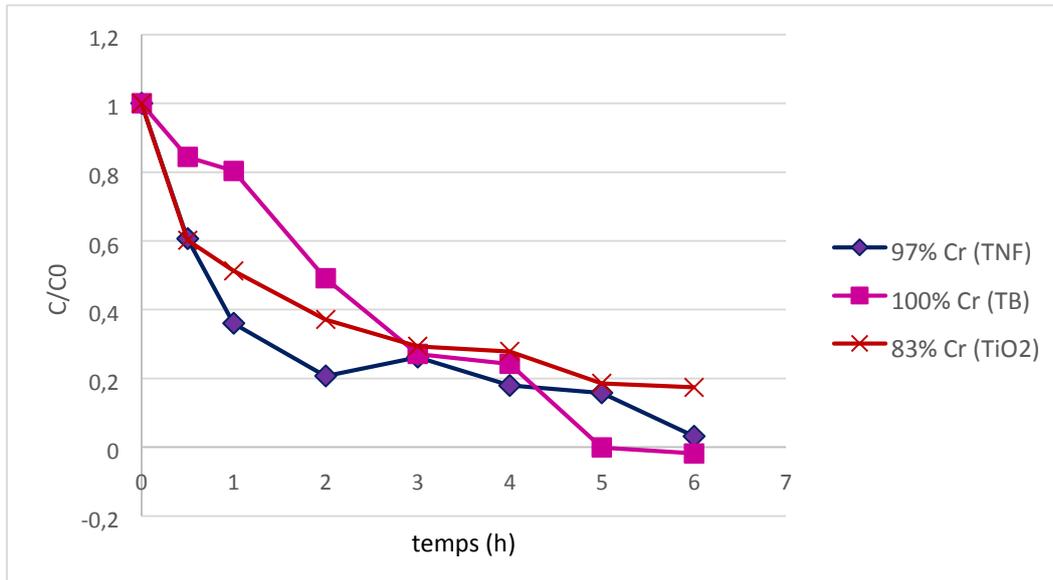


Figure 4.2.a : Effet du dopage sur l'élimination du Cr(VI) sous la lumière visible

[Cr(VI)]₀ : 10⁻⁴ M, [EDTA]₀ = 2,5.10⁻⁴M, pH₀=2,5, [photocatalyseur]=0,4g/L

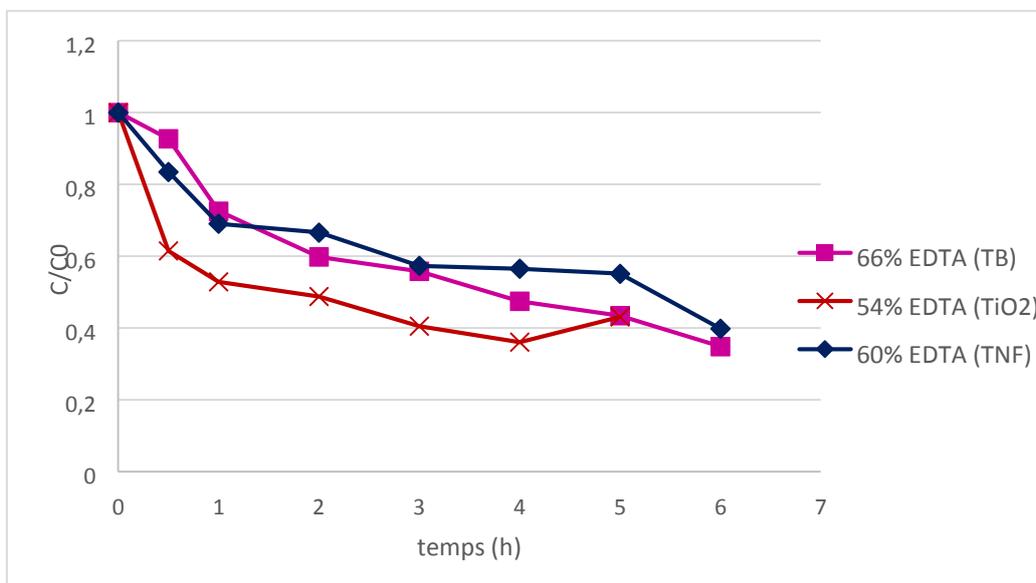


Figure 4.2.b : Effet du dopage sur l'élimination de l'EDTA sous la lumière visible

[Cr(VI)]₀ : 10⁻⁴ M, [EDTA]₀ = 2,5.10⁻⁴M, pH₀=2,5, [photocatalyseur]=0,4g/L

L'activité photocatalytique de TiO_2 peut être optimisée en ajoutant à sa surface des matériaux ou éléments qui modifient les propriétés physico-chimiques de TiO_2 .

Pour étudier cet effet, nous avons utilisé une concentration en catalyseur de 0,4 g/l pour trois types de dioxyde de titane (TiO_2 -synthétisé), TiO_2 -B (TiO_2 dopé bore), TiO_2 -NF (TiO_2 dopé par l'azote et le fluor). Les résultats indiqués sur la figure 4.2.a montrent l'effet du dopage de dioxyde de titane sur l'élimination du Cr(VI). On peut observer que l'élimination est meilleure en présence de dopant (TiO_2 -B, TiO_2 -NF) qu'en absence (TiO_2 seul). On peut aussi remarquer un meilleur rendement de 100% a été observé en utilisant le TiO_2 -B, alors qu'on a 97 % pour le TiO_2 -NF et 83 % pour le TiO_2 -synthétisé. Ces résultats expliquent que le dopage du TiO_2 , par des éléments tels que l'azote/fluor ou le bore, permet un déplacement de la bande d'absorption vers la gamme spectrale du visible. En effet, lorsque ces éléments se lient au titane, des modifications au niveau orbitalaire apparaissent et entraînent une diminution de la largeur de la bande interdite du photocatalyseur.

La forte réduction du chrome hexa valent par TiO_2 -B serait due à l'amélioration du catalyseur et à l'augmentation de la mobilité des porteurs de charge vers la surface photocatalyseur.

De même pour l'EDTA (figure 4.2.b), on note un rendement de 66% pour TiO_2 -B et 60% pour TiO_2 -NF et un faible rendement 54% pour le TiO_2 -synthétisé. Ces résultats montrent que le dopage de TiO_2 améliore sensiblement son activité photocatalytique

b) Dans le solaire

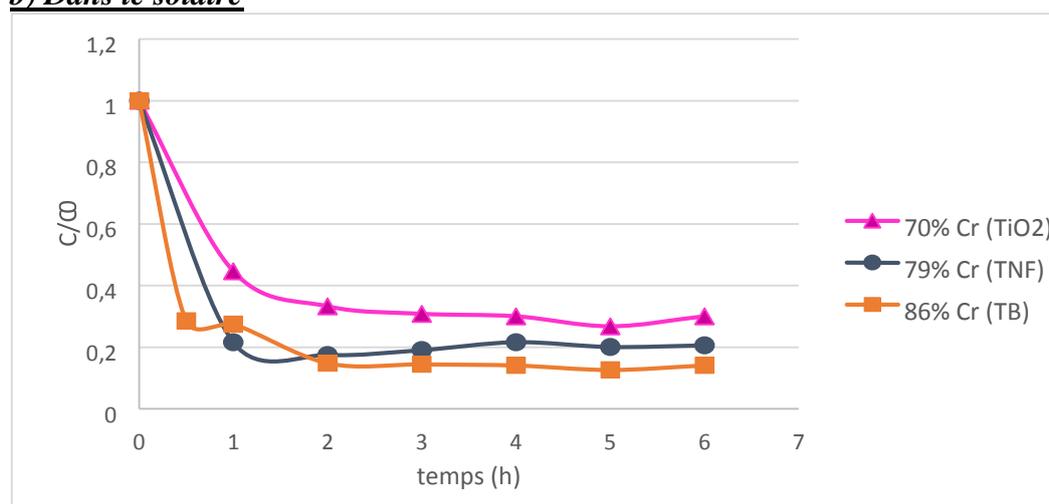


Figure 4.3.a : Effet du dopage sur l'élimination du Cr(VI) sous irradiations de soleil
 $[\text{Cr(VI)}]_0: 10^{-4} \text{ M}$, $[\text{EDTA}]_0= 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $\text{pH}_0=2,5$, $[\text{photocatalyseur}]=0,4\text{g/L}$

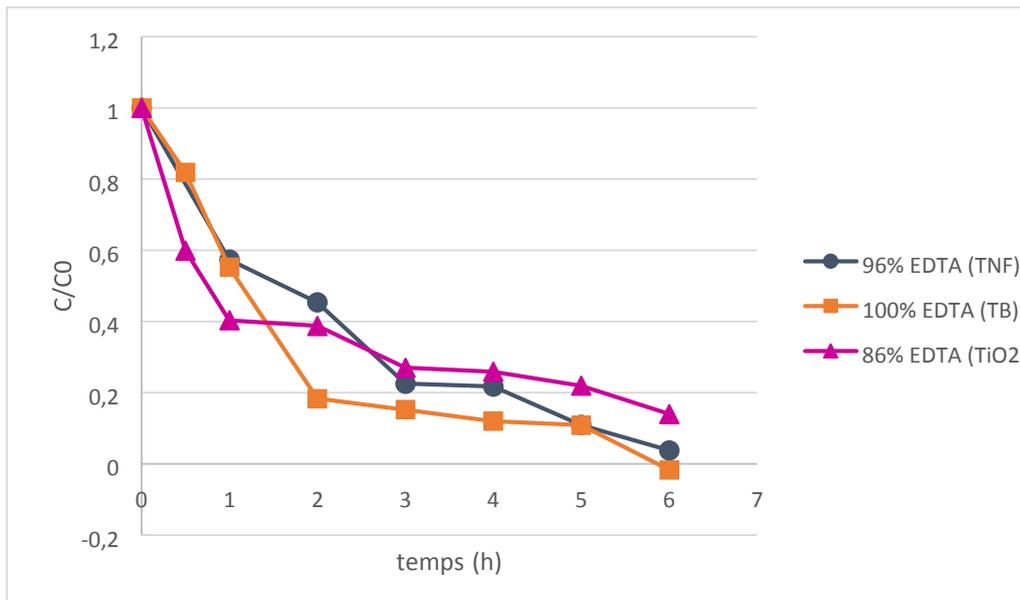


Figure 4.3.b : Effet du dopage sur l'élimination de l'EDTA sous irradiations de soleil
 $[\text{Cr(VI)}]_0: 10^{-4} \text{ M}$, $[\text{EDTA}]_0= 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $\text{pH}_0=2,5$, $[\text{photocatalyseur}]=0,4 \text{ g/L}$

Des résultats intéressants ont été observés dans le cas où le traitement se déroule sous irradiations de soleil. La réduction de chrome hexavalent (figure 4.3.a) avec un rendement de 86% avec $\text{TiO}_2\text{-B}$ et 79% avec $\text{TiO}_2\text{-NF}$ et 70 % avec TiO_2 . De même pour l'EDTA (figure 4.3.b) avec un rendement de 100% pour $\text{TiO}_2\text{-B}$ et un rendement de 96% pour $\text{TiO}_2\text{-NF}$ et 86% pour TiO_2 .

Dopage avec un élément métallique

a) Dans le visible

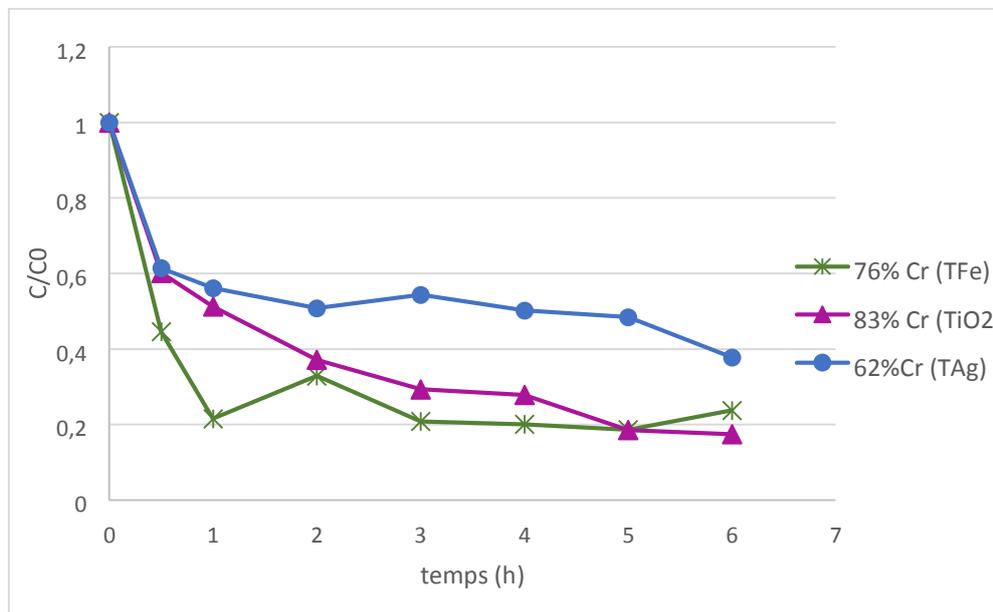


Figure 4.4.a : Effet du dopage sur l'élimination du Cr(VI) sous la lumière visible par des éléments métalliques $[\text{Cr(VI)}]_0 : 10^{-4} \text{ M}$, $[\text{EDTA}]_0 = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $\text{pH}_0 = 2,5$, $[\text{Photocatalyse}] = 0,4 \text{ g/L}$

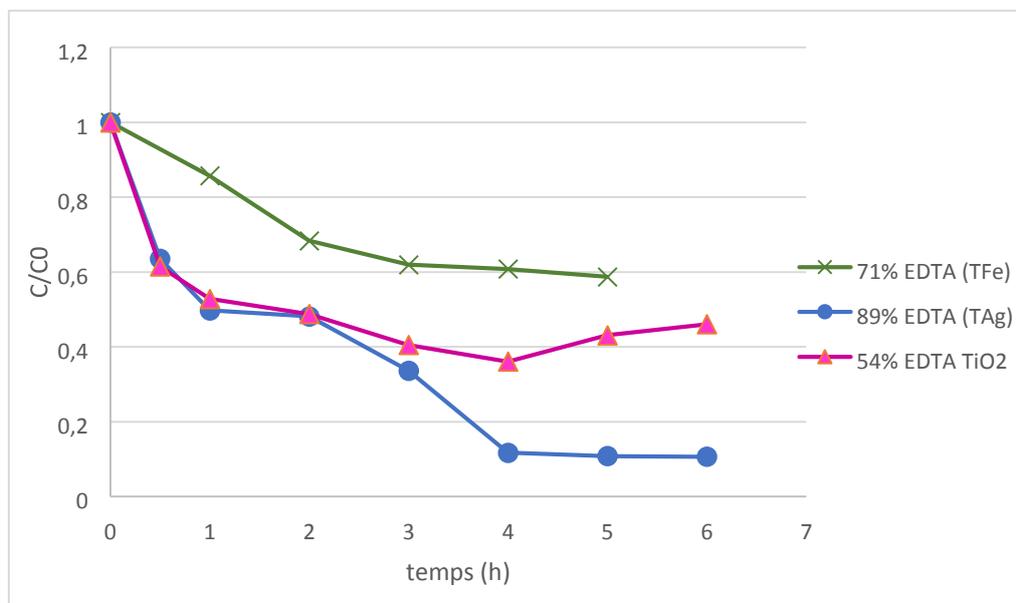


Figure 4.4.b : Effet du dopage sur l'élimination du EDTA sous la lumière visible par des éléments métalliques $[\text{Cr(VI)}]_0 : 10^{-4} \text{ M}$, $[\text{EDTA}]_0 = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $\text{pH}_0 = 2,5$, $[\text{photocatalyse}] = 0,4 \text{ g/L}$

L'activité photocatalytique de TiO_2 peut être améliorée significativement en ajoutant à sa surface des matériaux ou éléments qui modifient les propriétés physico-chimiques de TiO_2 . Le dopage par des éléments métalliques tels que les métaux de transition constitue une intéressante dans ce sens.

Pour étudier cet effet, nous avons utilisé 0,4 g/l deux types de dioxyde de titane (TiO_2 synthétisé), TiO_2 -Ag (dopé argent), TiO_2 -Fe (dopé fer). Les résultats indiqués sur (la figure 4.4.a) montrent l'effet du dopage de dioxyde de titane sur l'élimination du Cr(VI). On note un rendement de 76% a été observé en utilisant le TiO_2 -Fe, alors qu'on a 62% pour le TiO_2 -Ag et 83 % pour le TiO_2 -synthitése.

De même pour l'EDTA (figure 4.4.b), on peut remarquer un meilleur rendement de 89% pour TiO_2 -Ag et 71% pour TiO_2 -Fe et un faible rendement 54% pour le TiO_2 -synthétisé. Ces résultats expliquent que le dopage du TiO_2 , par des éléments tels que argent et le fer a un effet le comportement des catalyseurs,

b) Dans le solaire

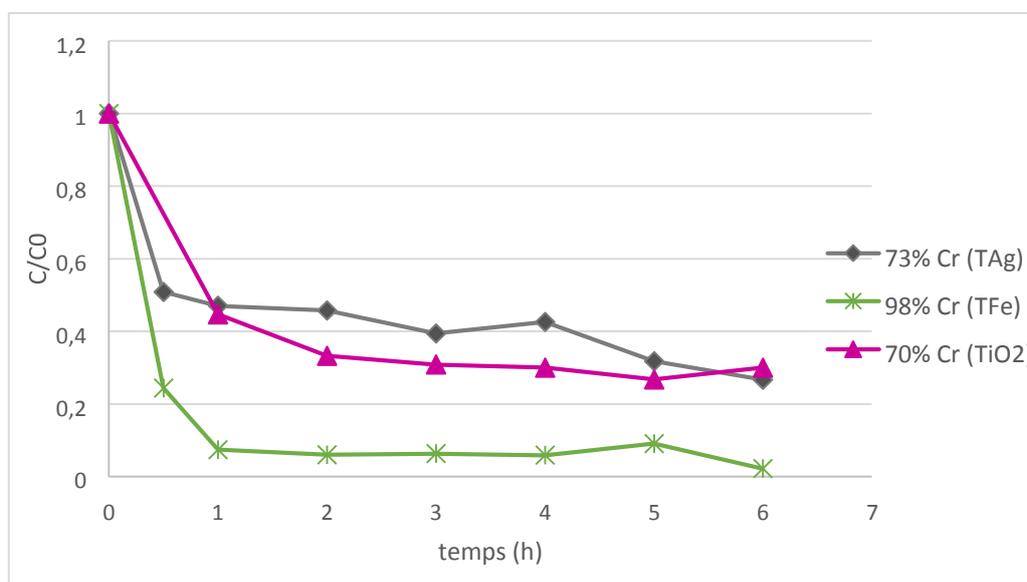


Figure 4.5.a : Effet du dopage sur l'élimination du Cr(VI) sous irradiations de soleil par des éléments métalliques $[\text{Cr(VI)}]_0 : 10^{-4} \text{ M}$, $[\text{EDTA}]_0 = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $\text{pH}_0 = 2,5$, $[\text{photocatalyseur}] = 0,4 \text{ g/L}$

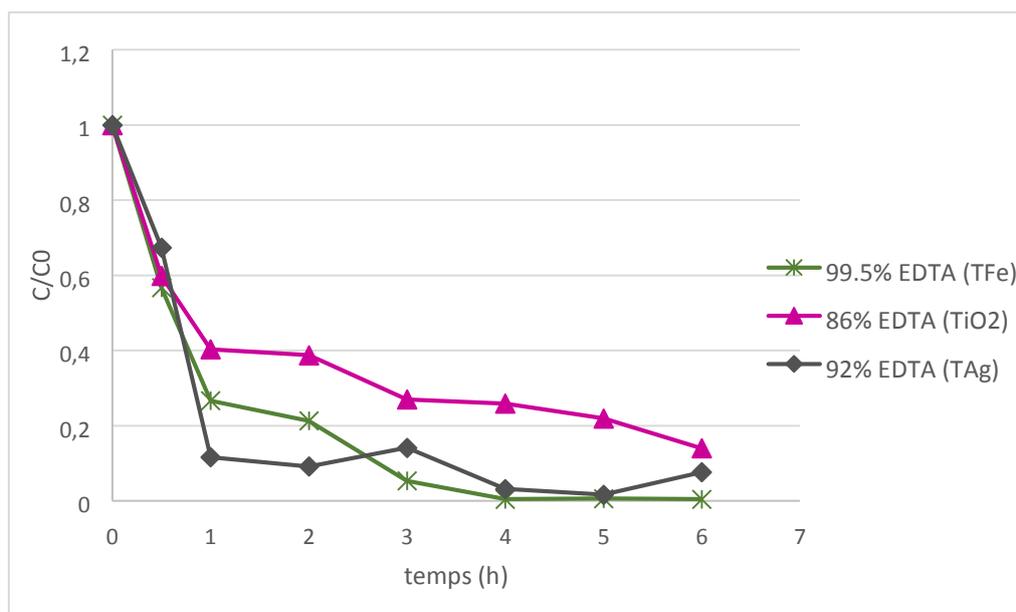


Figure 4.5.b : Effet du dopage sur l'élimination du EDTA sous irradiations de soleil par des éléments métalliques $[\text{Cr(VI)}]_0 : 10^{-4} \text{ M}$, $[\text{EDTA}]_0 = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $\text{pH}_0 = 2,5$, $[\text{photocatalyseur}] = 0,4 \text{ g/L}$

Des résultats intéressants ont été observés dans le cas où le traitement se déroule sous irradiations de soleil la réduction de chrome hexavalent (figure 4.5.a) avec un rendement de 98 % avec $\text{TiO}_2\text{-Fe}$ et 73% avec $\text{TiO}_2\text{-Ag}$ et 70% avec TiO_2 . De même pour l'EDTA (figure 4.5.b) avec un rendement de 99.5% pour $\text{TiO}_2\text{-Fe}$ et un rendement de 92% pour $\text{TiO}_2\text{-Ag}$ et 86% pour TiO_2 .

4.4La photolyse

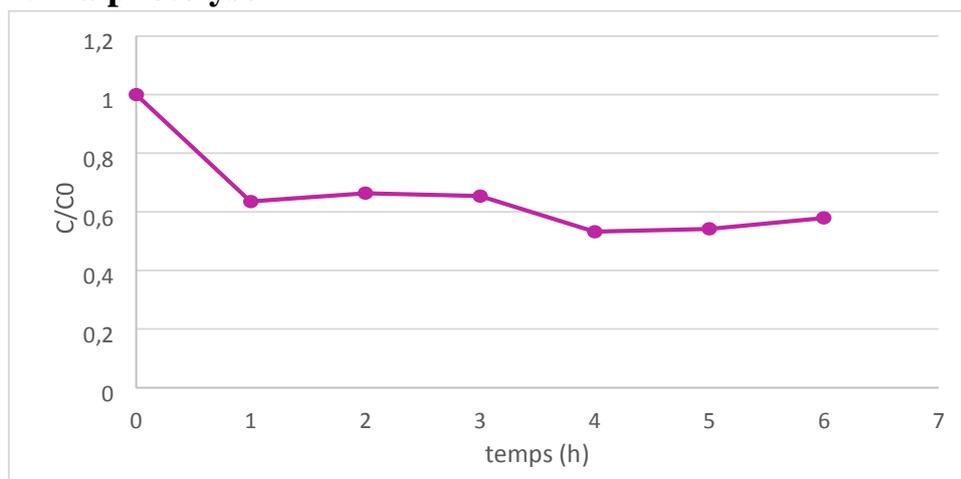


Figure 4.6 : Elimination de chrome sans catalyseur $[\text{Cr(VI)}]_0 : 10^{-4} \text{ M}$, $[\text{EDTA}]_0 = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $\text{pH}_0 = 2,5$.

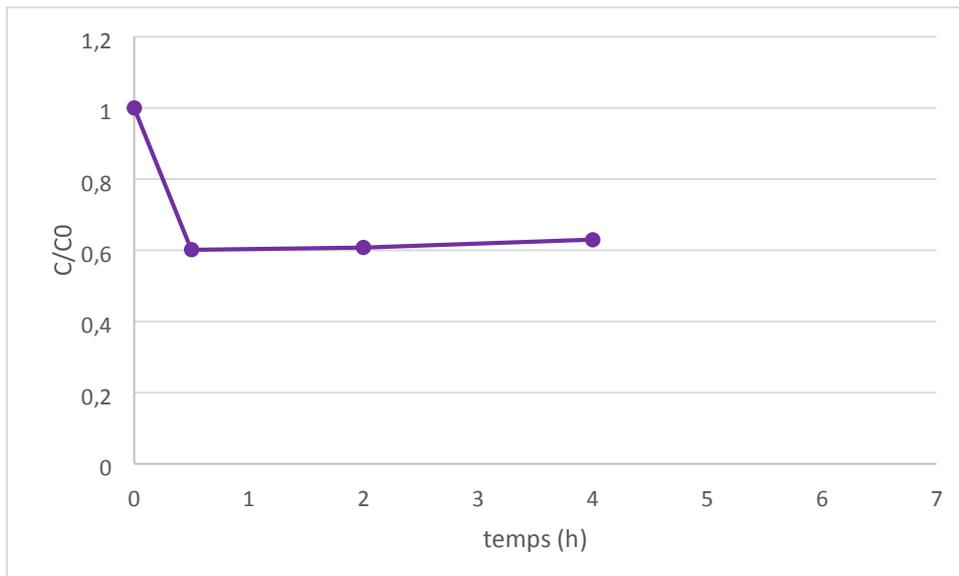


Figure 4.7 : Elimination de EDTA sans catalyseur $[\text{Cr(VI)}]_0 : 10^{-4} \text{ M}$, $[\text{EDTA}]_0 = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $\text{pH}_0 = 2,5$.

Les figures (4.6) et (4.7) représentent les cinétiques d'élimination de Cr(VI) et de l'EDTA respectivement en absence de photocatalyseur. On remarque la partie du polluant éliminée par photolyse ne dépasse pas 40 % pour le chrome et 16% pour l'EDTA. Ceci montre que l'effet du photocatalyseur est capital.

4.5. Comparaison entre élimination de EDTA dans le visible et le solaire

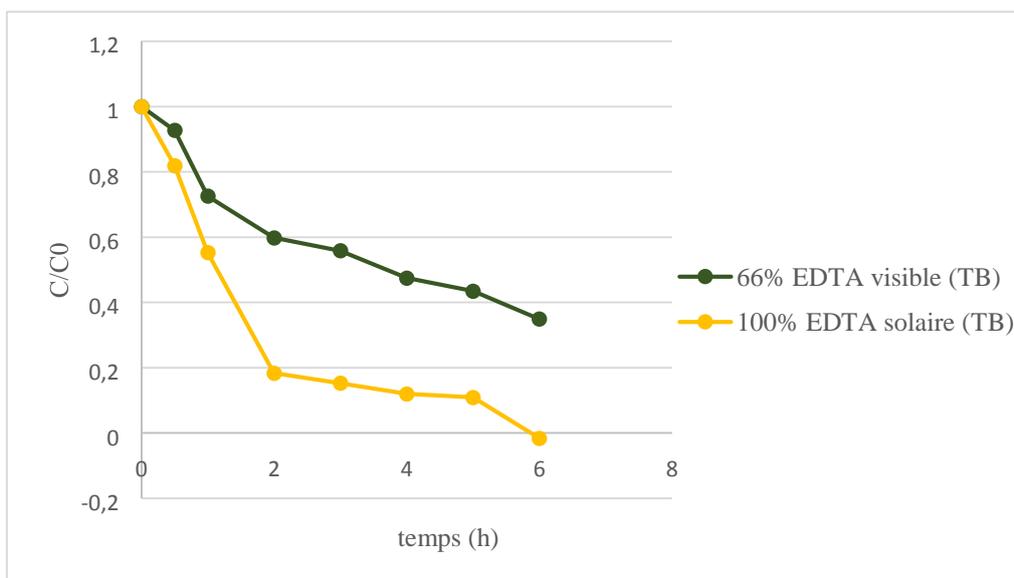


Figure 4.8 : comparaison entre élimination de EDTA dans le visible et le solaire $[\text{Cr(VI)}]_0 : 10^{-4} \text{ M}$, $[\text{EDTA}]_0 = 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, $\text{pH}_0 = 2,5$, $[\text{TB}] = 0,4 \text{ g/L}$

Nous remarquons que l'essai dans le solaire est meilleur que le visible.

Nous savons que la lumière de solaire contient en plus de visible et de UV et nous savons que UV il est très puissant.

Conclusion générale

Conclusion générale

L'objectif principal de cette étude est la mise au point de matériaux de forte activité photocatalytique pour servir de support dans un photoréacteur pour le traitement secondaire ou tertiaire des rejets de l'industrie des semi-conducteurs.

L'étude a montré que les photocatalyseurs préparés sont efficaces pour l'élimination simultanée de Cr(VI) et l'EDTA.

Les catalyseurs sont actifs aussi bien au visible qu'au rayonnement solaire.

L'effet de dopage par les éléments métalliques et non métalliques a été démontré.

Le dopage par le bore donne des résultats meilleurs de 100% pour Cr(VI) et l'EDTA que par l'azote-fluor pour les deux polluants et en utilisant une lampe ou en présence de soleil.

Le dopage par les éléments métalliques donne de meilleurs résultats que les non métalliques en visible et en solaire tel que 98% Cr(VI) et 99.5% EDTA pour TiO₂-Fe.

L'effet de l'ajout de l'argent n'est clair et mérite une étude à part.

Nous recommandons l'utilisation des photocatalyseurs synthétisés au laboratoire comme support fixe (immobilisé) dans un photoréacteur pour le post traitement des effluents étudiés.

Références bibliographique

- [1] Imane SAYAH, Etude de revêtements photocatalytiques à base de dioxyde de titane nanostructuré élaborés par pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive, Thèse de Doctorat, Université de Technologie de Belfort-Montbéliard, (2014).
- [2] C.C Pan, J.C.S Wu, Visible-light response Cr-doped TiO₂-XNX photocatalysts. *Materials Chemistry and Physics*, n° 100, 2006, pp. 102-107.
- [3] M.Bucheli-Witschel, Egli, Environmental fate and microbial degradation of aminopolycarboxylic acids FEMS. *Microbiology Reviews*, n° 25, 2001, pp. 69-106.
- [4] B.Nowack, R.Schulin, B.H.Robinson, Critical assessment of chelant-enhanced metal phytoextraction. *Environmental Science and Technology*, n°40, 2006, pp. 5225-5232
- [5] B.Nowack, L.Sigg, Adsorption of EDTA and metal-EDTA complexes onto goethite. *Journal of Colloid and Interface Science*, n° 177, 1996, pp.106-121.
- [6] K.Güçlü,R. Apak, Modeling the adsorption of free and heavy metal complex-bound EDTA onto red mud by a non electrostatic surface complexation model. *Journal of Colloid and Interface Science*, n° 260,2003, pp. 280-290.
- [7] Recommandations de la Commission du 11 avril 2006 concernant des mesures de réduction des risques pour les substances : phtalate de dibutyle; 3,4-dichloroaniline; phtalate 152 de di-«isodécyle»; acide benzènedicarboxylique-1,2, esters de dialkyles ramifiés en C911, riches en C10; phtalate de di-«isononyle»; acide benzènedicarboxylique-1,2, esters de dialkyles ramifiés en C8-10, riches en C9; éthylènediaminetétraacétate; acétate de méthyle; acide chloracétique; n-pentane; éthylènediaminetétraacétate de tétrasodium. JOUE n°L 104, 2006, 38 p.
- [8] L. Guilhermino, MC. Lopes, AP. Carvalho, Acetylcholinesterase activity in juveniles of *Daphnia magna* Straus. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, n° 57, 1996, pp. 979-985.
- [9] Sillanpää M, Orama M, Oikari, The importance of ligand speciation in environmental research: a case study. *Science of The Total Environment*, n°23-31, 2001,267 p
- [10] S.Aoudj, A.Khelifa, Drouiche, M.Hecini, “HF wastewater remediation by electrocoagulation process”. *Desalination and Water Treatment*, vol.51, n° 7-9, 2013, pp.

- 1596-1602 [11] P.Benaben, Chromage : chromage avec électrolyte au chrome hexavalent. Techniques de l'ingénieur, vol. 2, M1615, 1997, pp. 1-31.
- [12] C.Barrera-Díaz, V.Lugo-Lugo, G.Roa-Morales, S.A.M.Delgadillo, "Enhancing the electrochemical Cr(VI) reduction in aqueous solution". Journal of Hazardous Materials, vol.185, n° 2-3, 2011, pp. 1362–136.
- [13] X. L. Mugnier, Contribution à l'étude de l'évolution de fluorose en Maurienne. Thèse de doctorat : Médecine/ Pharmacie. Lyon : Université Claude-Bernard Lyon 1, 2002, 135 p.
- [14] M.S.Gasser, G.H.A. Morad, H.F.Aly, Batch Kinetics and Thermodynamics of Cr Ions Removal from Waste Solutions Using Synthetic Adsorbents. Journal of Hazardous Materials, vol.36, n°3, 2007, pp. 305-322.
- [15] . Lahmar, H. (2017). Elaboration de nouveaux matériaux semi-conducteurs en vue de leurs applications pour la protection environnementale (Doctoral dissertation).
- [16] Hamani, L., Sidi, H., & Senhadji, O. (2016). Récupération et séparation d'ions métalliques par la méthode de membranes liquides émulsionnées (Doctoral dissertation, Université de Bejaia).
- [17] Marzouk Trifi, I. (2012). Étude de l'élimination du chrome VI par adsorption sur l'alumine activée par dialyse ionique croisée (Doctoral dissertation, Paris Est).
- [18] Rachid, M. D. (2016). Élimination du Cr (VI) en solution aqueuse par le kaolin de Tamazert et son dosage sous forme de complexe (Doctoral dissertation, Université Badji Mokhtar Annaba).
- [19] Trifi, I. M. (2012). Étude de l'élimination du chrome VI par adsorption sur l'alumine activée par dialyse ionique croisée (Doctoral dissertation).
- [20] Harrelkas, F. (2008). Couplage des procédés membranaires aux techniques physico-chimiques ou biologiques pour le traitement des rejets liquides de l'industrie de textile (Doctoral dissertation, Institut National Polytechnique de Lorraine).
- [21] Ayed, B., Hassen, A., Jedidi, N., Salai, N., Bouzaiane, O., & Murano, F. (2005). Caractérisation des paramètres physico-chimiques et microbiologiques au cours d'un cycle de compostage d'ordures ménagères. Déchets, Sciences et Techniques, (4), 4-11.

- [22] Iddou, A., & Ouali, M. S. (2005). Étude de l'élimination de Cr (VI) par une boue biologique après épandage. *Water Quality Research Journal*, 40(2), 184- 190.
- [23] Lu, W. (2010). Étude de l'échange d'ions modulé électriquement: application du couplage échange d'ions-électrodialyse à la séparation de biomolécules (Doctoral dissertation, Institut National Polytechnique de Lorraine).
- [24] Fauvarque, J. (2012). Etude de l'élimination du chrome (VI) par adsorption sur l'alumine activée et par dialyse ionique croisée (Doctoral dissertation, Université Paris-Est Créteil).
- [25] Edebali, S., & Pehlivan, E. (2010). Evaluation of Amberlite IRA96 and Dowex 1× 8 ionexchange resins for the removal of Cr (VI) from aqueous solution. *Chemical Engineering Journal*, 161(1-2), 161-166.
- [26] Tenorio, J. A. S., & Espinosa, D. C. R. (2001). Treatment of chromium plating process effluents with ion exchange resins. *Waste management*, 21(7), 637- 642.
- [27] Mohri, S., & Oubachir, K. (2017). Traitement d'un effluent de l'eniem par coagulationfloculation (Doctoral dissertation, UMMTO).
- [28] Ölmez, T. (2009). The optimization of Cr (VI) reduction and removal by electrocoagulation using response surface methodology. *Journal of Hazardous Materials*, 162(2-3), 1371-1378.
- [29] San Roman, M. F., Bringas, E., Ibanez, R., & Ortiz, I. (2010). Liquid membrane technology: fundamentals and review of its applications. *Journal of Chemical Technology&Biotechnology*, 85(1), 2-10.
- [30] Montiel, A. (2004). Traitement de potabilisation des eaux: garantie de teneurs minimales en micropolluants minéraux. *Revue Française des Laboratoires*, 2004(364), 45-49.
- [31] Eary, L. E., & Davis, A. (2007). Geochemistry of an acidic chromium sulfate plume. *Appliedgeochemistry*, 22(2), 357-369

- [32] . Lahmar, H., Rekhila, G., Trari, M., & Bessekhoud, Y. (2015). reduction on the novel heterosystem $\text{La}_2\text{CuO}_4/\text{SnO}_2$ under solar light. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 34(3), 744-750.
- [33] Lahmar, H., Kebir, M., Nasrallah, N., & Trari, M. (2012). Photocatalytic reduction of Cr (VI) on the new hetero-system $\text{CuCr}_2\text{O}_4/\text{ZnO}$. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 353, 74-79.
- [34] Douafer, S., Lahmar, H., Benamira, M., Rekhila, G., & Trari, M. (2018). Physical and photoelectrochemical properties of the spinel LiMn_2O_4 and its application in photocatalysis. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 118, 62-67
- [35] Lahmar, H., Benamira, M., Douafer, S., Messaadia, L., Boudjerda, A., & Trari, M. (2020). Photocatalytic degradation of methyl orange on the novel heterosystem $\text{La}_2\text{NiO}_4/\text{ZnO}$ under solar light. *Chemical Physics Letters*, 742, 137132
- [36] Telmani, K., Lahmar, H., Benamira, M., Messaadia, L., & Trari, M. (2019). Synthesis, optical and photo-electrochemical properties of NiBi_2O_4 and its photocatalytic activity under solar light irradiation. *Optik*, 163762.
- [37] Gherbi, R., Nasrallah, N., Amrane, A., Maachi, R., & Trari, M. (2011). Photocatalytic reduction of Cr (VI) on the new hetero-system $\text{CuAl}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$. *Journal of hazardous materials*, 186(2-3), 1124-1130
- [38] Benamira, M., Lahmar, H., Messaadia, L., Rekhila, G., Akika, F. Z., Himrane, M., & Trari, M. (2020). Hydrogen production on the new hetero-system $\text{Pr}_2\text{NiO}_4/\text{SnO}_2$ under visible light irradiation. *International Journal of Hydrogen Energy*, 45(3), 1719-1728.
- [39] Zhu, Q., Chen, J., Xu, M., Tian, S., Pan, H., Qian, J., & Zhou, X. (2011). Microsphere assembly of rutile TiO_2 hierarchically hyperbranched nanorods: CdS sensitization and photovoltaic properties. *Solid-state sciences*, 13(6), 1299-1303.
- [40] Gherbi, R., Trari, M., & Nasrallah, N. (2013). Influence of light flux and hydrodynamic flow regime on the photoreduction of Cr (VI) on the $\text{CuAl}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ hetero-junction. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 1(4), 1275-1282.

- [41] Bensaadi, Z., Yeddou-Mezenner, N., Trari, M., & Medjene, F. (2014). Kinetic studies of β -blocker photodegradation on TiO₂. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2(3), 1371-1377.
- [42] J.M. Herrmann, Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants, *Catalysis today* 53 (1999) 115- 129.
- [43] S. Chatterjee, S. Sarkar, S.N. Bhattacharyya, Photodegradation of phenol by visible light in the presence of colloidal Fe₂O₃, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 81 (1994) 199-203
- [44] J.-M. Herrmann, M.-N.I. Mozzanega, P. Pichat, Oxidation of oxalic acid in aqueous suspensions of semiconductors illuminated with UV or visible light, *Journal of Photochemistry* 22 (1983) 333-343.
- [45] D.M. Blake, Bibliography of work on the photocatalytic removal of hazardous compounds from water and air, National Technical Information Service. US Dept. of Commerce. Springfield, USA. Update number 3 to January 1999 (2000).
- [46] Suja P. Devipriya, Suguna Yesodharan, Photocatalytic degradation of phenol in water using TiO₂ and ZnO, 31 (2010) 247-249
- [47] B. Neppolian, S. Sakthivel, B. Arabindoo, M. Palanichamy, V. Murugesan, Degradation of textile dye by solar light using TiO₂ and ZnO photocatalysts, *Journal of Environmental Science and Health, Part A* 34 (1999) 1829-1838.
- [48] A.K.L. Sajjad, S. Shamaila, B. Tian, F. Chen, J. Zhang, One step activation of WO_x/TiO₂ nanocomposites with enhanced photocatalytic activity. *Applied Catalysis B: Environmental*, n° 91, 2009, pp. 397–405.
- [49]. A. Fuerte, M.D. Hernández-Alonso, A.J. Maira, A. Martín ez-Arias, M. FernándezGarcía, J.C. Conesa, et al., Nanosize Ti–W Mixed Oxides. Effect of Doping Level in the Photocatalytic Degradation of Toluene Using Sunlight-Type Excitation. *Journal of Catalysis*, 212, 2002, pp. 1-9.
- [50] Lakbita Omar. Photocatalyseurs à base de Ag₂CO₃ et TiO₂ déposés par voies humide (sol-gel, précipitation) et sèche (mécanosynthèse) sur des supports argileux d'origine naturelle. L'université de Toulouse. 2016
- [51] Isil Evaluation de l'efficacité de l'oxydation avancée par photocatalyse hétérogène UV/TiO₂ sur un effluent industriel contaminé par des composés organiques non

biodégradables (colorants) ;Ing. J. C. SIMON ,Ir B. DAUBY,Ir S. NONET, GRAMME – Liège, CEBEDEAU – Liège

- [52] S. Gazaout et S. Djebabra, Etude photo catalytique des poudre nanométriques de TiO₂ pures et dopées par Ag préparées par sol-gel, Mémoire de Master, Université Larbi ben M'Hidi, Oum El Bouaghi (2018).
- [53] K. Tomkouani, Etudes et caractérisations de couches minces de semi conducteurs nanostructurés dopés et non dopés en vue de leur utilisation pour la dépollution des eaux, Thèse de Doctorat, Université de Poitiers, France (2011).
- [54] H. Bensouyad, Elaboration et caractérisation des couches minces nanostructurées d'oxyde de titane (TiO₂) dopées et non dopées avec ZrO₂ et ZnO, obtenues par voie solgel, Thèse de Doctorat, Université Mentouri Constantine (2011).
- [55] S. Haya, Elaboration d'un nanomatériau méso poreux de type nanorods à base de dioxyde de titane (TiO₂) et sa mise en oeuvre dans un procédé d'élimination photocatalytique des polluants organiques (PCP, MO, CV), Mémoire de Magister, Université Badji Mokhtar, Annaba (2009).
- [56] S. Kebaili, F. Bensouici, Effet de dopage à l'erbium sur les propriétés physiques et photo catalytiques de couches minces de TiO₂, Mémoire de Master, Université M'Hamed Bougara, Boumerdes (2017).
- [57] S. Bouhadoun, Synthèse de nanoparticules de dioxyde de titane par pyrolyse laser et leur application en photo catalyse, Thèse de Doctorat, Université Paris-Saclay (2015).
- [58] F. Mesguich, Stratégie innovante pour la mise en forme de nanostructures TiO₂/Au à propriétés synergétiques pour le photovoltaïque, Thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie France, (2014).
- [59] J. LIVAGE, L'actualité chimique, 10, 4, (1997)
- [60] X.H. Wang, J.G. Li, H. Kamiyama, Y. Moriyoshi et al., J. Phys. Chem. B, 110 (2006) 6804
- [61] T. Morikawa, R. Asahi, T. Ohwaki, K. Aoki, et al., Japanese Journal of Applied Physics Part 2: Letters, 40 (6 A) (2001) 561-563.
- [62] H.E. Chao, Y.U. Yun, H.U. Xingfang, and A. Larbot, Journal of the European Ceramic Society, 23 (2003) 1457-1464
- [63] H. Yamashita, M. Harada, J. Misaka, M. Takeuchi, Y. Ichihashi, F. Goto, M. Ishida, T. Sasaki and M. Anpo J. Synchrotron Rad., 8 (2001) 569.
- [64] A.D. Paola, G. Marc, L. Palmisano, M. Schiavello, K. Uosaki, S. Ikeda, B. Ohtani, J. Phys. Chem. B, 106 (2002) 637–645.
- [65] S. Sato, Chemical Physics Letters, 123(1-2) (1986) 126-128.

- [66] R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, et al; *Science*, 293 (5528) (2001) 269 – 271
- [67] H. Yun, J. Li, H.B. Chen, and C.J. Lin, *Electrochimica Acta*, 52(24) (2007) 6679-6685.
- [68] J.Rodier, *L'analyse de l'eau*, éd. Dunod, Paris 1996.
- [69] J.M. Herrmann, *Heterogeneous photocatalysis: State of the art and present applications. Top. Catal.*, 34 (2005) 49-65.
- [70] Kerour Ahlem. *Synthèse écologique des nanoparticules des oxydes de cuivre et application photocatalytique*. 2018
- [71] D.F. Ollis, H. Al-Ekabi, *Photocatalytic Purification, and Treatment of Water and Air*. Elsevier, (1993) Amsterdam.
- [72] D. Chen, A.K. Ray, *Photocatalytic kinetics of phenol and its derivatives over UV irradiated TiO₂*. *Appl. Catal. B*, 23 (1999) 143-157.
- [73] U.I. Gaya, A.H. Abdullah, *Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: a review of fundamentals, progress and problems*. *J. Photochem. Photobiol. C*, 9 (2008) 1-12.
- [74] A.G. Rincon, C. Pulgarin, *Use of coaxial photocatalytic reactor (CAPHORE) in the TiO₂ photo-assisted treatment of mixed E. coli and Bacillus sp. and bacterial community present in wastewater*. *Catal. Today*, 101 (2005) 331-344.
- [75] D.S. Bhatkhnade, S.P. Kamble, S.B. Sawant, V.G. Pangarkar, *Photocatalytic and photochemical degradation of nitrobenzene using artificial ultraviolet light*. *Chem. Eng. J.*, 102 (2004) 283-290.
- [76] S.S. Chin, K. Chiang, A.G. Fane, *The stability of polymeric membranes in TiO₂ photocatalysis process*. *J. Memb. Sci.*, 275 (2006) 202-211.
- [77] I.J. Ochuma, R.P. Fishwick, J. Wood, J.M. Winterbottom, *Optimization of degradation conditions of 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene in water and reaction kinetics analysis using a cocurrent down flow contactor photocatalytic reactor*. *Appl. Catal. B*, 73 (2007) 259-268.
- [78] D.F. Ollis, E. Pelizzetti, N. Serpone, *Photocatalyzed destruction of water contaminants*. *Environ. Sci. technol.*, 25 (1991) 1522-1529.
- [79] M.L. Chin, A.R. Mohamed, S. Bhatia, *Performance of photocatalytic reactors using immobilized TiO₂ film for the degradation of phenol and methylene blue dye present in water stream*. *Chemosphere*, 57 (2004) 547-554.
- [80] S. Gelover, L.A. Gomez, K. Reyes, M.T. Leal, *A practical demonstration of water disinfection using TiO₂ films and sunlight*. *Water Res.*, 40 (2006) 3274-3280.

[81] P. Fernandezs-Ibanez, C. Sichel, M.I. Polo-Lopez, M. de Cara-Garcia, J.C. Tello, Photocatalytic disinfection of natural well water contaminated by *Fusarium solani* using TiO₂ slurry in solar CPC photo-reactors. *Catal. Today*, 144 (2009) 62-68.

[82] A.E. Giannakas, M. Antonopoulou, C. Daikopoulos, Y. Deligiannakis, I. Konstantinou, Characterization and catalytic performance of B-doped, B–N co-doped and B–N–F tri-doped TiO₂ towards simultaneous Cr(VI) reduction and benzoic acid oxidation *Applied Catalysis B: Environmental* 184 (2016) 44–54

[83] (en) « [EDTA](#) » [[archive](#)], sur [ChemIDplus](#) [[archive](#)], consulté le 13 février 2009.

[84] Entrée du numéro CAS « 60-00-4 » dans la base de données de produits chimiques *GESTIS* de la IFA (organisme allemand responsable de la sécurité et de la santé au travail) ([allemand](#), [anglais](#)), accès le 13 février 2009 (JavaScript nécessaire)

[85] Fernand PELLERIN, Arlette BAILLET-GUFFROY et Danielle BAYLOCQ-FERRIER, « [Techniques d'analyse - Titrages par oxydoréduction](#) » [[archive](#)] [PDF], *Techniques de l'ingénieur*, 1991 (consulté le 7 septembre 2010)

[86] [HYDROXIDE DE SODIUM](#) [[archive](#)], fiche(s) de sécurité du [Programme International sur la Sécurité des Substances Chimiques](#) [[archive](#)], consultée(s) le 9 mai 2009

[87] Entrée « Hydroxylammonium chloride » dans la base de données de produits chimiques *GESTIS* de la IFA (organisme allemand responsable de la sécurité et de la santé au travail) ([allemand](#), [anglais](#)), accès le 3 octobre 2021 (JavaScript nécessaire)

[88] https://www.merckmillipore.com/INTL/en/product/15-Diphenylcarbazine,MDA_CHEM-103091?ReferrerURL=https%3A%2F%2Fwww.google.com%2F

