

**République Algérienne Démocratique Et Populaire**  
**Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique**



**Université Ibn Khaldoun - TIARET-**

**Faculté des Sciences de la Matière**

**Département de chimie**



**MEMOIRE**

**Présenté pour l'obtention du diplôme de**

**MASTER**

**Spécialité : Chimie physique des matériaux**

**Thème**

***Etude de cinétique de la photodégradation de « Bleu de Méthylène » et « Bleu de Bromothymol » par  $\text{TiO}_2$  et  $\text{ZnO}$ .***

**Présenté par :**

✓ **MIMOUNI Amina.**

✓ **BALACH Wisem.**

Soutenu le : 14/06/2017.

**Devant le jury :**

|                     |           |                                                    |
|---------------------|-----------|----------------------------------------------------|
| Mr. DEBDAB Mansour  | Président | Maitre de conférence (A) à l'Université de Tiaret. |
| Mr. KADARI Ahmed    | Examineur | Maitre de conférence (A) à l'Université de Tiaret. |
| Mr. BADAoui Mohamed | Encadreur | Maitre assistant (A) à l'Université de Tiaret.     |

**Année universitaire : 2016/2017.**

# *Dédicace*

*Je dédie ce modeste travail*

*A mes chers parents : Ma mère et Mon père*

*Pour leur patience, leur amour, leur soutien et leurs encouragements.*

*A ma sœur « Loubna » et mon frère « Mostapha ».*

*A toute la famille « Mímouni ».*

*A mes chères amies et mes camarades.*

*A toutes personnes qui m'ont aidé de près ou de loin.*

*A toute la promotion « Chimie Physique des matériaux ».*

*A tous les professeurs qui m'ont enseigné.*



*« Mímouni Amína »*

# *Dédicace*

*Je dédie ce mémoire*

*A mes adorables parents : Ma mère et Mon père.*

*Qui m'ont toujours encouragé durant les années d'études, et pour leurs  
sacrifices.*

*A mes sœurs : Fatima, Sanaa, Chaïmaa.*

*A mes frères : Mostapha, Ahmed, Nadir.*

*A toute la famille « Balach ».*

*A tous ce qui m'ont chers.*

*A tous mes camarades de « Chimie Physique des matériaux ».*

*A tous les professeurs qui m'ont enseigné.*



*« Balach Wisem »*

# *Remerciement*

*Ce modeste travail a été effectué au sein de laboratoire de Chimie  
de l'université Ibn Khaldoun de Tiaret.*

*Nous tenons à exprimer nos remerciements et notre profonde  
gratitude à notre encadreur*

*Monsieur « **BADAOUI Mohamed** »*

*Pour son encadrement, son suivi et ses conseils tout au long de  
cette période.*

*Nous tenons aussi à remercier*

*Monsieur « **DEBDAB Mansour** » président de jury,*

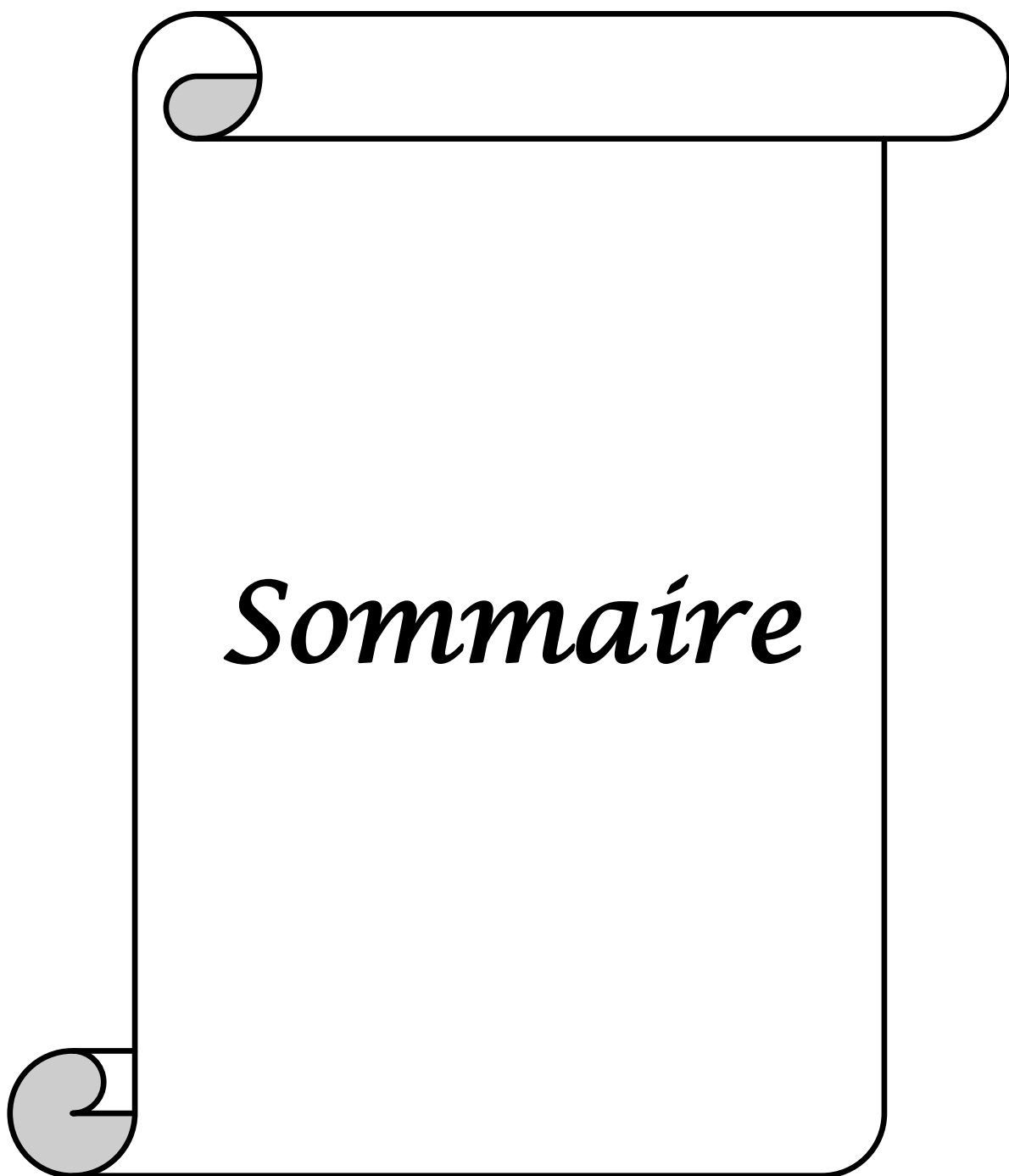
*Monsieur « **KADARI Ahmed** » examinateur de ce mémoire,*

*Pour leur précieux temps accordé à l'étude de notre mémoire.*

*Nous souhaitons également témoigner notre gratitude à toute  
personne ayant contribué de près ou de loin à la réalisation de ce  
travail.*

*Merci*





# *Sommaire*

|                                   |           |
|-----------------------------------|-----------|
| <b>Résumé.....</b>                | <b>I</b>  |
| <b>Liste desabréviations.....</b> | <b>IV</b> |
| <b>Liste des figures.....</b>     | <b>VI</b> |
| <b>Liste des tableaux.....</b>    | <b>IX</b> |

## *Sommaire*

|                            |    |
|----------------------------|----|
| Introduction Générale..... | .1 |
|----------------------------|----|

### *1<sup>ère</sup> partie : Etude Bibliographie*

#### *Chapitre I : Pollution Hydrique*

|                                                  |   |
|--------------------------------------------------|---|
| I.1. Introduction.....                           | 3 |
| I.2. Généralités sur l'eau .....                 | 3 |
| I.3. L'usage de l'eau .....                      | 4 |
| I.3.1. L'usage domestique .....                  | 4 |
| I.3.2. Les besoins agricoles .....               | 4 |
| I.3.3. Les besoins industriels .....             | 4 |
| I.4. Les ressources en eau .....                 | 4 |
| I.5. Les types d'eaux douces .....               | 5 |
| I.5.1. Les eaux souterraines .....               | 5 |
| I.5.2. Les eaux de surface .....                 | 5 |
| I.6. Généralités sur la pollution hydrique ..... | 5 |
| I.7. Les origines de la pollution.....           | 6 |
| I.7.1. La pollution domestique.....              | 6 |
| I.7.2. La pollution industrielle .....           | 7 |
| I.7.3. La pollution naturelle .....              | 7 |

|                                                          |    |
|----------------------------------------------------------|----|
| I.7.4. La pollution agricole .....                       | 7  |
| I.8. Les sources de la pollution.....                    | 7  |
| I.8.1. Source urbaine .....                              | 8  |
| I.8.2. Source industrielle .....                         | 8  |
| I.8.3. Source agricole .....                             | 8  |
| I.8.4. Source naturelle .....                            | 9  |
| I.8.5. Source microbiologique .....                      | 9  |
| I.9. Types de pollution hydrique .....                   | 9  |
| I.9.1. La pollution chimique .....                       | 9  |
| I.9.2. La pollution Physique .....                       | 10 |
| I.9.3. La pollution microbiologique .....                | 10 |
| I.10. Paramètres de pollution hydrique.....              | 10 |
| I.10.1. Les matières en suspension (MES) .....           | 10 |
| I.10.2. Les sels minéraux.....                           | 11 |
| I.10.3. Les éléments nutritifs .....                     | 11 |
| I.10.4. Les micro-organismes .....                       | 11 |
| I.10.5. Les colorants.....                               | 12 |
| I.11. Les types de polluants.....                        | 12 |
| I.11.1. Polluants inorganiques .....                     | 12 |
| I.11.2. Polluants organiques .....                       | 13 |
| I.12. Les colorants .....                                | 13 |
| I.12.1. Définition.....                                  | 13 |
| I.12.2. Utilisations et applications des colorants ..... | 14 |
| I.12.3. Colorants étudiés.....                           | 14 |
| • Bleu de Méthylène (BM) .....                           | 14 |
| • Toxicité du bleu de méthylène .....                    | 14 |
| • Bleu de Bromothymol (BBT).....                         | 16 |

|                                                               |    |
|---------------------------------------------------------------|----|
| I.12.4. Pourquoi le choix du traitement des colorants ? ..... | 17 |
| a- Les dangers évidents .....                                 | 17 |
| b- Les dangers à long terme .....                             | 17 |
| I.12.5 Méthodes de traitement des eaux polluées .....         | 19 |
| a) Filtration sur membrane : .....                            | 19 |
| b) Adsorption (sur charbon actif) : .....                     | 20 |
| c) Coagulation – floculation .....                            | 20 |
| Traitement biologique .....                                   | 20 |
| a ) Traitement aérobie .....                                  | 20 |
| b) Traitement anaérobie .....                                 | 21 |
| Traitement chimiques .....                                    | 21 |
| Principaux procédés d'oxydation avancés .....                 | 22 |

## Chapitre II : Photocatalyse Hétérogène

|                                                                          |    |
|--------------------------------------------------------------------------|----|
| II.1. Introduction .....                                                 | 23 |
| II.2. Définitions : Catalyse, Catalyseur, Photocatalyse hétérogène ..... | 23 |
| II.3. Phénomène d'adsorption sur un matériau catalyseur .....            | 24 |
| II.3.1. Types d'adsorption .....                                         | 25 |
| II.3.1.1 Adsorption chimique (chimisorption) .....                       | 25 |
| II.3.1.2 Adsorption physique (physisorption) .....                       | 25 |
| II.3.2. Cinétiques d'adsorption .....                                    | 27 |
| II.3.2.1 Classification des isothermes d'adsorption .....                | 27 |
| a - Classe L .....                                                       | 28 |
| b- Classe S .....                                                        | 28 |
| c- Classe H .....                                                        | 28 |
| d- Classe C .....                                                        | 28 |

|                                                                                        |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------|----|
| II.3.3 Modèles d'adsorptions .....                                                     | 29 |
| II.3.3.1 Modèle de Freundlich .....                                                    | 30 |
| II.3.3.2 Modèle de Langmuir .....                                                      | 30 |
| II.4 Généralités sur les oxydes semi- conducteurs à propriétés photocatalytiques ..... | 31 |
| II.4.1 Dioxyde de titane $\text{TiO}_2$ .....                                          | 33 |
| a.Caractéristiques du l'oxyde de titane .....                                          | 33 |
| b.Structures de dioxyde de titane $\text{TiO}_2$ .....                                 | 34 |
| c. Les avantages de l'application de $\text{TiO}_2$ comme catalyseur .....             | 35 |
| II.4.2 L'oxyde de zinc ( $\text{ZnO}$ ) .....                                          | 35 |
| II.4.2.1 Les propriétés de $\text{ZnO}$ .....                                          | 35 |
| a. Propriétés physiques.....                                                           | 36 |
| b. Propriétés cristallographiques.....                                                 | 36 |
| c. Propriétés électroniques.....                                                       | 37 |
| d. Propriétés chimiques et catalytiques.....                                           | 37 |
| II.5 Applications de l'oxyde de zinc.....                                              | 38 |
| II.6 Principe de la photocatalyse hétérogène .....                                     | 38 |
| II.7 Facteurs influençant la photocatalyse hétérogène.....                             | 40 |
| II.7.1 Influence de la concentration en catalyseur .....                               | 40 |
| II.7.2 Influence de la concentration du polluant .....                                 | 40 |
| II.7.3 Influence du pH sur les réactions photocatalytiques .....                       | 41 |
| II.7.4 Influence du flux lumineux .....                                                | 41 |
| II.7.5 Influence de la structure cristalline.....                                      | 41 |
| II.7.6 Influence de la surface spécifique et de la taille des particules.....          | 42 |
| II.7.7 Influence de la composition aqueuse.....                                        | 42 |
| II.7.8 Influence de l'oxygène dissous .....                                            | 42 |
| II.7.9 Influence de la température .....                                               | 43 |
| II.8 Composés organiques traités par la photocatalyse .....                            | 43 |

|                                                                         |    |
|-------------------------------------------------------------------------|----|
| II.8.1 Acides carboxyliques.....                                        | 43 |
| II.8.2 Phénols, Acide benzoïque et dérivés (composés aromatiques) ..... | 43 |
| II.8.3 Composés chlorés.....                                            | 44 |
| II.8.4 Composés azotés .....                                            | 44 |
| II.8.5 Composés soufrés .....                                           | 44 |
| II.8.6 Substances humiques .....                                        | 45 |
| II.8.7 Pesticides.....                                                  | 45 |
| II.8.8 Huiles .....                                                     | 46 |
| II.8.9 Colorants .....                                                  | 46 |
| II.9 Les applications de la photocatalyse hétérogène .....              | 46 |
| Traitement de l'eau .....                                               | 47 |
| II.10 Avantages et inconvénients de la photocatalyse hétérogène .....   | 47 |
| Les avantages.....                                                      | 47 |
| Les inconvénients .....                                                 | 48 |

## *2<sup>ème</sup> partie : Partie Expérimentale*

### *Chapitre III : Adsorption et Dégradation photocatalytique des colorants par deux catalyseurs*

|                                                                |    |
|----------------------------------------------------------------|----|
| III.1. Produits chimiques utilisés.....                        | 48 |
| III.1.1. Colorants.....                                        | 48 |
| III.1.2 Catalyseurs.....                                       | 49 |
| Dioxyde de titane .....                                        | 49 |
| L'oxyde de zinc : .....                                        | 49 |
| III.1.3. préparation des solutions de colorants BM et BBT..... | 49 |

|                                                                                                       |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| III.1.4 Méthodes d'analyses .....                                                                     | 49 |
| III.1.4.1. Spectrométrie d'absorption UV-Visible .....                                                | 49 |
| III.1.4.2. Détermination de la longueur d'onde maximale .....                                         | 50 |
| Bleu de Méthylène : .....                                                                             | 51 |
| Bleu de Bromothymol : .....                                                                           | 51 |
| III.1.5. Courbe d'étalonnage.....                                                                     | 52 |
| III.1.6. Caractérisation des catalyseurs .....                                                        | 53 |
| a. Détermination du point de charge nulle ( $PH_{PZC}$ ) .....                                        | 53 |
| $pH_{PZC}$ pour ZnO : .....                                                                           | 54 |
| $pH_{PZC}$ pour $TiO_2$ : .....                                                                       | 55 |
| b. Caractérisation des oxydes par Diffraction des rayons X (DRX).....                                 | 55 |
| b.1. Détermination de la taille des poudres .....                                                     | 57 |
| III.2. Introduction .....                                                                             | 60 |
| III.2.1 Etude de l'adsorption des colorants (BM) et (BBT) sur deux catalyseurs ( $TiO_2$ et ZnO)..... | 61 |
| III.2.1.1 Adsorption de BBT et BM avec ZnO et $TiO_2$ .....                                           | 61 |
| III.2.2 Isotherme d'adsorption .....                                                                  | 62 |
| III.2.3 Modèle d'adsorption.....                                                                      | 64 |
| Isotherme d'adsorption de BM par ZnO et $TiO_2$ .....                                                 | 65 |
| Isotherme d'adsorption de BBT par $TiO_2$ et ZnO.....                                                 | 67 |
| III.3. Introduction .....                                                                             | 71 |
| III.3.1. Dispositif expérimentale : .....                                                             | 72 |
| III.4.1 Evaluation de l'activité photocatalytique des catalyseurs par le BM.....                      | 72 |
| III.4 Dégradation photocatalytique de BM par $TiO_2$ et ZnO .....                                     | 73 |
| III.4.2. Cinétique de dégradation de BM par $TiO_2$ et ZnO.....                                       | 74 |
| III.4.2.1. Ordre cinétique de dégradation photocatalytique de BM .....                                | 74 |
| III.4.2.2. Effet de la concentration initiale sur la vitesse de dégradation .....                     | 77 |

|                                                                                     |     |
|-------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| III.4.2.3. Modélisation de Langmuir-Hinshelwood .....                               | 78  |
| III.4.2.4. Temps de demi-vie de la cinétique de la réaction photocatalytique.....   | 80  |
| III.4.3. Facteurs influençant la dégradation photocatalytique des colorants .....   | 84  |
| III.4.3.1. Influence de la concentration initiale du colorant .....                 | 84  |
| III.4.3.2. Influence de la quantité du catalyseur .....                             | 85  |
| III.4.3.3. Influence de pH du milieu.....                                           | 86  |
| III.5. Dégradation photocatalytique de BBT par TiO <sub>2</sub> et ZnO.....         | 88  |
| III.5.1. Evaluation de l'activité photocatalytique des catalyseurs sur le BBT ..... | 89  |
| III.5.2. Cinétique de dégradation de BBT par TiO <sub>2</sub> et ZnO .....          | 90  |
| III.5.2.1. Ordre cinétique de dégradation photocatalytique de BBT .....             | 90  |
| III.5.2.3. Effet de la concentration initiale sur la vitesse de dégradation .....   | 93  |
| III.5.2.4. Modélisation de Langmuir-Hinshelwood .....                               | 93  |
| III.5.2.5. Temps de demi-vie de la cinétique de la réaction photocatalytique.....   | 95  |
| III.5.3. Facteurs influençant la dégradation photocatalytique de BBT .....          | 98  |
| III.5.3.1. Influence de la concentration initiale du BBT .....                      | 98  |
| III.5.3.2. Influence de la quantité du catalyseur .....                             | 100 |
| III.5.3.3. Influence de PH du milieu.....                                           | 101 |
| Conclusion Générale.....                                                            | 103 |

## ملخص

من اجل تحسين تنقية المياه والمياه المستعملة قمنا باستعمال تقنية تفكك جديدة " التحفيز الضوئي الغير متجانس" للمواد العضوية مع تكلفة منخفضة وتشغيل متواضع من اجل كفاءة كبيرة.

يتركز عملنا على اختبار و مقارنة نشاط التحفيز الضوئي لكل من ثنائي أكسيد التيتانيوم و أكسيد الزنك في تفكك أزرق الميثيلان، و أزرق البروموتيمول تحت الضوء المرئي.

عملية الإدمصااص هي المرحلة الأولى لعملية الإزالة الفوتوتوضوئية للملونات على سطح المحفز و على هذا الأساس فان دراستنا تسمح بشرح سلوك بعض الملونات محفز / مادة عضوية أثناء عملية التفكك الفوتوتوضوئية لهذه الأخيرة مع تطبيق كل من نموذج لونقمير و فراندليش التي أدت إلى نتائج مرضية.

أظهرت لنا النتائج المحصلة عليها أن أكسيد الزنك له نشاط تحفيز ضوئي جيد في تفكيك كل من أزرق ميثيلان و أزرق بروموتيمول مقارنة بثنائي أكسيد التيتانيوم. و في الأخير قمنا بدراسة التفاعل الكيميائي باستعمال قانون لونقمير هيشنولد. دراسة تأثير بعض العوامل على حركية تفكك كل من ازرق ميثيلان و ازرق بروموتيمول تشير أن تأثيرها جيد من اجل تراكيز ضعيفة للملوث ، وسط قاعدي، و كمية 1 غ/ل من المحفز.

**الكلمات المفتاحية :** تلوث ، تحفيز ضوئي غير متجانس ، إدمصااص، تفكك .

### Résumé

Dans le but d'optimiser la purification de l'eau et le traitement des eaux usées, une nouvelle technique de dégradation « la photocatalyse hétérogène » de la matière organique a été mise en évidence, avec un faible coût et de fonctionnement modeste par une efficacité notable.

Notre travail consiste à tester et comparer l'activité photocatalytique du dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ) et l'oxyde de zinc ( $\text{ZnO}$ ) vis-à-vis la dégradation de bleu de méthylène (BM) et bleu bromothymol (BBT), sous irradiation visible.

L'adsorption est la première étape du processus de dégradation photocatalytique d'une molécule organique à la surface du catalyseur, notre étude a permis d'expliquer le comportement de certains couples photocatalyseur/composé organique lors de la dégradation photocatalytique de ces derniers, et déterminer les coefficients de corrélation des isothermes de Langmuir et Freundlich, qui sont décrites de manière satisfaisante pour les deux colorants.

Les résultats obtenus montrent que l'oxyde de zinc ( $\text{ZnO}$ ) a une meilleure activité que  $\text{TiO}_2$  pour la dégradation catalytique des deux colorants (BM et BBT) sous irradiation visible. Ensuite, nous avons spécifié la cinétique de la réaction catalytique globale selon la loi de Langmuir-Hinshelwood. L'étude de l'influence de quelques paramètres sur la cinétique de dégradation de BM et BBT montre que leur influence est meilleure pour faibles concentrations de polluants, un pH basique, et une quantité de 1 g/l de catalyseur.

**Mots clés :** pollution, photocatalyse hétérogène, adsorption, dégradation,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ .

## *Abstract*

In order to optimize the purification of water and sewage water, a new technique of degradation “ the heterogeneous photocatalysis” of the organic matter was underlined, with a low cost and modest operation by a notable efficiency.

Our work consists in testing and comparing the photocatalytic activity of titanium dioxide ( $\text{TiO}_2$ ) and zinc oxide ( $\text{ZnO}$ ) with respect to degradation of methylene blue (BM) and blue bromothymol (BBT) ,under visible irradiation.

Adsorption is the first step in the process of photocatalytic degradation of an organic molecule on the surface of  $\text{TiO}_2$  and  $\text{ZnO}$ , it was studied to explain the behavior of some couples photocatalyst/organic compound during the photocatalytic degradation, and determining the correlation coefficients of the Langmuir and Freundlich isotherms, which are described satisfactorily for the two colorants.

The obtained results show that zinc oxide ( $\text{ZnO}$ ) has a better activity than  $\text{TiO}_2$  for the catalytic degradation of the two colorants (BM and BBT) under visible irradiation. As a result, we have specified the kinetics of the global catalytic reaction according to the Langmuir-Hinshelwood law. The study of the influence of some parameters on the degradation kinetics of BM and BBT indicates that their influence is better for low concentrations of pollutants, a basic pH and for amount of 1g/L of catalyst.

**Keys Words :** pollution, heterogeneous photocatalysis, adsorption, degradation.  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ .

## *Liste des abréviations*

**ABS**: Absorbance.

**BBT** : Bleu de Bromothymol.

**BC** : Bande de conduction.

**BM** : Bleu de Méthylène.

**BV** : Bande de valence.

**L-H** : Langmuir- Hinshelwood.

**pH** : Potentiel d'hydrogène.

**POA** : procédées d'oxydation avancée.

**PZC** : Point de Zéro Charge.

**SC** : Semi- conducteur.

**UV** : Ultra Violet.

**C<sub>e</sub>** : Concentration du substrat à l'équilibre du processus d'adsorption ( $\text{mg L}^{-1}$ ).

**C<sub>o</sub>** : Concentration initiale du colorant ( $\text{mg L}^{-1}$ ).

**E<sub>g</sub>** : Energie de gap.

**h<sup>+</sup>** : Trou (lacune).

**K** : Constante cinétique.

**K<sub>app</sub>** : Constante apparente de dégradation ( $\text{min}^{-1}$ ).

**K<sub>L</sub>** : Constante d'équilibre d'adsorption de Langmuir.

**K<sub>f</sub>** : Constante de Freundlich ( $\text{L kg}^{-1}$ ).

**min** : Minute.

**m** : Masse d'adsorbant (g).

**nm** : nanomètre.

**$Q_e$**  : Quantité adsorbée à l'équilibre ( $\text{mg g}^{-1}$ ).

**$Q_{\text{max}}$**  : Quantité adsorbée maximale ( $\text{mg g}^{-1}$ ).

**$Q_{\text{ads}}$**  : Quantité adsorbée au temps  $t$  ( $\text{mg g}^{-1}$ ).

**$R^2$**  : Coefficient de corrélation.

**$t$**  : temps (min).

**$\text{TiO}_2$**  : Dioxyde de titane.

**$V$**  : Volume de la solution (L).

**$\lambda$**  : Longueur d'onde (nm).

**$1/n$**  : Facteur d'hétérogénéité.

**$\text{ZnO}$**  : Oxyde de Zinc.

## *Listes des figures*

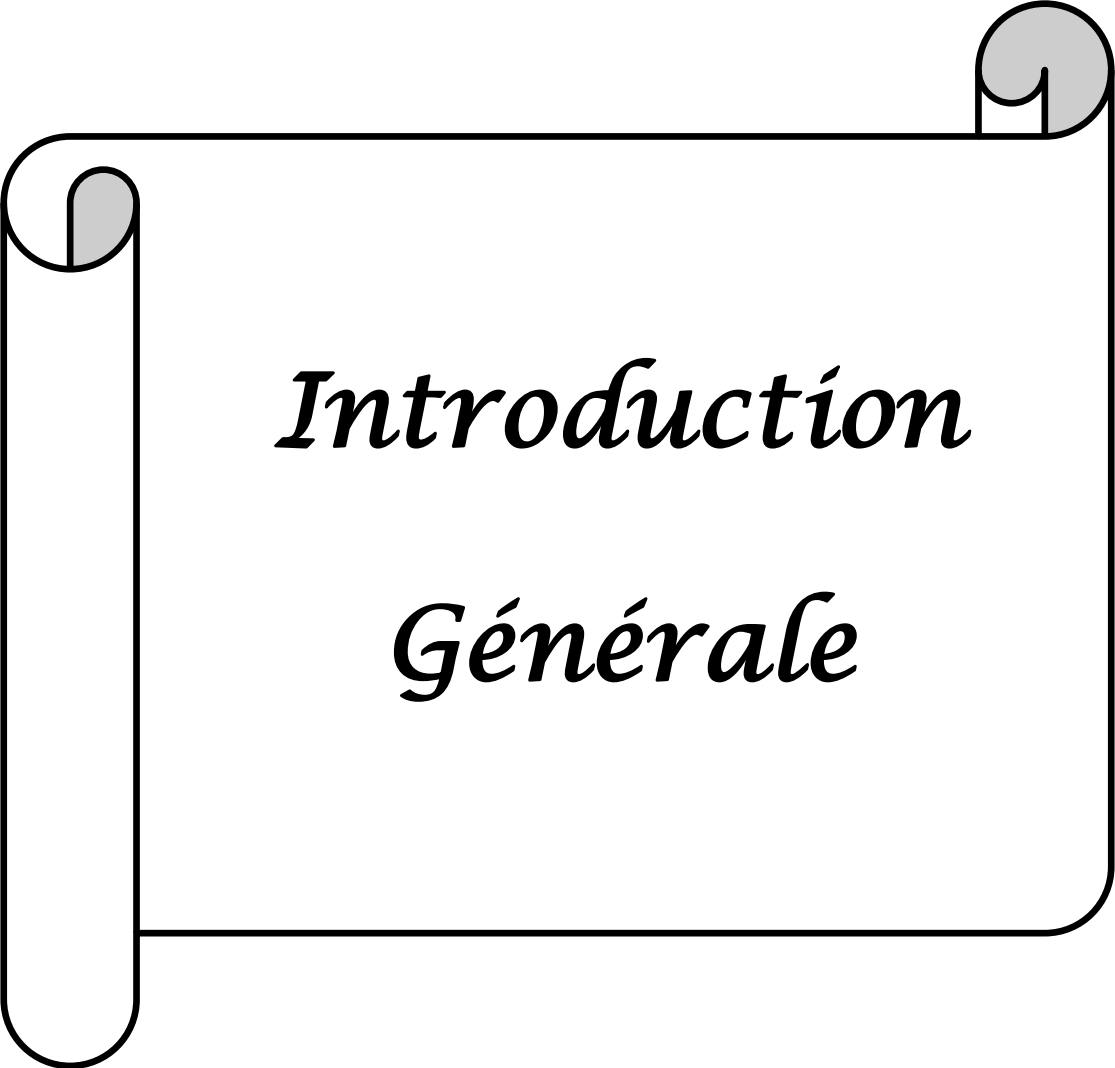
|                                                                                                                                          |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Figure I.1</b> : Structure chimique de BM. ....                                                                                       | 14 |
| <b>Figure I.2</b> : Structure chimique de BBT. ....                                                                                      | 15 |
| <b>Figure I.3</b> : Conséquences de la bio-accumulation après déverement de substances toxiques (insecticides) dans un cours d'eau. .... | 17 |
| <b>Figure I.4</b> : Les différents procédés d'oxydation avancée. ....                                                                    | 22 |
| <b>Figure II.1</b> : représentation de phénomène d'adsorption. ....                                                                      | 25 |
| <b>Figure II.3</b> : Modèle d'adsorption en multicouche selon Freundlich. ....                                                           | 30 |
| <b>Figure II.4</b> : Modèle d'adsorption selon Langmuir. ....                                                                            | 31 |
| <b>Figure II.5</b> : Bandes électroniques d'un matériau semi-conducteur .....                                                            | 32 |
| <b>Figure II.6</b> : Structure cristalline du ZnO. ....                                                                                  | 36 |
| <b>Figure II.7</b> : schéma montrant le principe de la photocatalyse. ....                                                               | 38 |
| <b>Figure II.8</b> : Représentation schématique du mécanisme de photocatalyse pour l'oxydation de polluants organiques. ....             | 39 |
| <b>Figure III.1</b> : Spectromètre d'absorption UV-Visible. ....                                                                         | 50 |
| <b>Figure III.2</b> : Spectre d'absorption UV-Visible de (BM). ....                                                                      | 51 |
| <b>Figure III.3</b> : Spectre d'absorption UV-Visible de (BBT). ....                                                                     | 51 |
| <b>Figure III.4</b> : Courbe d'étalonnage de BM. ....                                                                                    | 52 |
| <b>Figure III.5</b> : Courbe d'étalonnage de BBT. ....                                                                                   | 53 |
| <b>Figure III.6</b> : courbe de $pH_{PZC}$ de ZnO. ....                                                                                  | 54 |
| <b>Figure III.7</b> : courbe de $pH_{PZC}$ de $TiO_2$ . ....                                                                             | 55 |
| <b>Figure III.8</b> : Schéma de diffraction de Bragg. ....                                                                               | 56 |
| <b>Figure III.9</b> : Schéma de fonctionnement d'un diffractomètre de rayons X. ....                                                     | 57 |
| <b>Figure III.10</b> : Spectre DRX de $TiO_2$ .....                                                                                      | 58 |
| <b>Figure III.11</b> : Spectre DRX de ZnO. ....                                                                                          | 59 |
| <b>Figure III.12</b> : Cinétique d'adsorption de BM par ZnO et $TiO_2$ . ....                                                            | 61 |
| <b>Figure III.13</b> : Cinétique d'adsorption de BBT par ZnO et $TiO_2$ . ....                                                           | 62 |
| <b>Figure III.14</b> : Isotherme d'adsorption du BM par ZnO et $TiO_2$ . ....                                                            | 63 |
| <b>Figure III.15</b> : Isotherme d'adsorption du BBT par ZnO et $TiO_2$ . ....                                                           | 63 |
| <b>Figure III.16</b> : Isotherme d'adsorption de BM par ZnO selon le modèle de Langmuir .....                                            | 65 |
| <b>Figure III.17</b> : Isotherme d'adsorption de BM par ZnO selon le modèle de Freundlich .....                                          | 65 |
| <b>Figure III.18</b> : Isotherme d'adsorption de BM par $TiO_2$ selon le modèle de Langmuir .....                                        | 66 |

|                                                                                                                                                               |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Figure III.19</b> : Isotherme d'adsorption de BM par $\text{TiO}_2$ selon le modèle de Freundlich.....                                                     | 66 |
| <b>Figure III.20</b> : Isotherme d'adsorption de BBT par $\text{ZnO}$ selon le modèle de Langmuir .....                                                       | 67 |
| <b>Figure III.21</b> : Isotherme d'adsorption de BBT par $\text{ZnO}$ selon le modèle de Freundlich.....                                                      | 67 |
| <b>Figure III.22</b> : Isotherme d'adsorption de BBT par $\text{TiO}_2$ selon le modèle de Langmuir .....                                                     | 68 |
| <b>Figure III.23</b> : Isotherme d'adsorption de BM par $\text{ZnO}$ selon le modèle de Freundlich.....                                                       | 68 |
| <b>Figure III.24</b> : Réacteur de photodégradation.....                                                                                                      | 72 |
| <b>Figure III.25</b> : Activité photocatalytique de dégradation de BM .....                                                                                   | 73 |
| <b>Figure III.26</b> : Représentation de $\ln(C_0/C)$ en fonction du temps d'irradiation de BM par $\text{TiO}_2$ à différentes concentrations initiales..... | 75 |
| <b>Figure III.27</b> : Représentation de $\ln(C_0/C)$ en fonction du temps d'irradiation de BM par $\text{ZnO}$ à différentes concentrations.....             | 76 |
| <b>Figure III.28</b> : Effet de la concentration initiale sur la dégradation photocatalytique de BM... ..                                                     | 77 |
| <b>Figure III.29</b> : Modélisation de Langmuir Hishelwood de BM par $\text{TiO}_2$ .....                                                                     | 79 |
| <b>Figure III.30</b> : Modélisation de Langmuir Hishelwood de BM nO.....                                                                                      | 79 |
| <b>Figure III.31</b> : Evolution du temps de demi-vie en fonction de concentration de BM par $\text{TiO}_2$ .....                                             | 83 |
| <b>Figure III.32</b> : Evolution du temps de demi-vie en fonction de concentration de BM par $\text{ZnO}$ .....                                               | 83 |
| <b>Figure III.33</b> : Influence de la concentration initiale du colorant sur la dégradation de BM par le $\text{TiO}_2$ .....                                | 84 |
| <b>Figure III.34</b> : Influence de la concentration initiale du colorant sur la dégradation de BM par le $\text{ZnO}$ .....                                  | 85 |
| <b>Figure III.35</b> : Influence de la quantité de catalyseur sur la dégradation de BM.....                                                                   | 86 |
| <b>Figure III.36</b> : influence de pH du milieu sur la dégradation de BM par $\text{TiO}_2$ .....                                                            | 87 |
| <b>Figure III.37</b> : influence de pH du milieu sur la dégradation de BM par $\text{ZnO}$ .....                                                              | 87 |
| <b>Figure III.38</b> : Activité photocatalytique de dégradation de BBT .....                                                                                  | 89 |
| <b>Figure III.39</b> : Représentation de $\ln(C_0/C)$ en fonction du temps d'irradiation de BBT par $\text{ZnO}$ à différentes concentrations.....            | 91 |
| <b>Figure III.40</b> : Représentation de $\ln(C_0/C)$ en fonction du temps d'irradiation de BBT par $\text{ZnO}$ à différentes concentrations.....            | 92 |
| <b>Figure III.41</b> : Effet de la concentration initiale sur la dégradation photocatalytique de BBT... ..                                                    | 93 |
| <b>Figure III.42</b> : Modélisation de Langmuir Hishelwood de BBT par $\text{TiO}_2$ .....                                                                    | 94 |
| <b>Figure III.43</b> : Modélisation de Langmuir Hishelwood de BBT par $\text{ZnO}$ .....                                                                      | 94 |

|                                                                                                                                 |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>Figure III.44</b> : Evolution du temps de demi-vie en fonction de concentration de BBT par $\text{TiO}_2$ .....              | 97  |
| <b>Figure III.45</b> : Evolution du temps de demi-vie en fonction de concentration de BBT par $\text{ZnO}$ .....                | 97  |
| <b>Figure III.46</b> : Influence de la concentration initiale du colorant sur la dégradation de BBT par le $\text{TiO}_2$ ..... | 98  |
| <b>Figure III.47</b> : Influence de la concentration initiale du colorant sur la dégradation de BBT par le $\text{ZnO}$ . ....  | 99  |
| <b>Figure III.48</b> : Influence de la quantité de catalyseur sur la dégradation de BBT.....                                    | 100 |
| <b>Figure III.49</b> : influence de pH du milieu sur la dégradation de BBT par $\text{TiO}_2$ .....                             | 101 |
| <b>Figure III.50</b> : influence de pH du milieu sur la dégradation de BBT par $\text{ZnO}$ .....                               | 101 |

## *Liste des tableaux*

|                                                                                                                                              |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Tableau II.1:</b> Différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique. ....                                                  | 26 |
| <b>Tableau II.2:</b> Positions des bandes de différents semi-conducteurs aux propriétés photocatalytiques en solution aqueuse à pH = 1. .... | 32 |
| <b>Tableau II.3 :</b> Caractéristiques cristallographiques des principales formes de TiO <sub>2</sub> .....                                  | 34 |
| <b>Tableau III.1 :</b> Propriétés physico-chimiques du bleu de méthylène.....                                                                | 48 |
| <b>Tableau III.2 :</b> Propriétés physico-chimiques du bleu de bromothymol.....                                                              | 48 |
| <b>Tableau III.3 :</b> l'absorbance de différentes concentrations de (BM).....                                                               | 52 |
| <b>Tableau III.4 :</b> l'absorbance de différentes concentrations de (BBT).....                                                              | 53 |
| <b>Tableau III.5 :</b> Propriétés cristallographiques de TiO <sub>2</sub> .....                                                              | 58 |
| <b>Tableau III.6 :</b> Propriétés cristallographiques de ZnO .....                                                                           | 59 |
| <b>Tableau III.7 :</b> Isothermes d'adsorption de BM et BBT par ZnO et TiO <sub>2</sub> selon Langmuir et Freundlich.....                    | 69 |
| <b>Tableau III.8 :</b> Valeurs de constantes apparentes de vitesse de dégradation du BM par TiO <sub>2</sub> ....                            | 76 |
| <b>Tableau III.9 :</b> Valeurs de constantes apparentes de vitesse de dégradation du BM par ZnO....                                          | 77 |
| <b>Tableau III.10 :</b> Constantes de Langmuir-Hishelwood et de Langmuir pour BM. ....                                                       | 80 |
| <b>Tableau III.11 :</b> Les valeurs estimées et calculées du temps de demi-vie de BM en présence de TiO <sub>2</sub> . ....                  | 82 |
| <b>Tableau III.12 :</b> Les valeurs estimées et calculées du temps de demi-vie de BM en présence de ZnO.....                                 | 82 |
| <b>Tableau III.13 :</b> Valeurs de constantes apparentes de vitesse de dégradation du BBT par TiO <sub>2</sub> .91                           |    |
| <b>Tableau III.14:</b> Valeurs de constantes apparentes de vitesse de dégradation du BBT par ZnO. 92                                         |    |
| <b>Tableau III.15 :</b> Constantes de Langmuir-Hishelwood et de Langmuir pour BBT.....                                                       | 95 |
| <b>Tableau III.16 :</b> Les valeurs estimées et calculées du temps de demi-vie de BBT en présence de TiO <sub>2</sub> . ....                 | 96 |
| <b>Tableau III.17 :</b> Les valeurs estimées et calculées du temps de demi-vie de BBT en présence de ZnO .....                               | 96 |



# *Introduction*

## *Générale*

*« Quand on ne sait pas, on ne se pose pas trop de questions, mais quand on commence à disposer d'un début d'exploitation, on veut à tout prix tout savoir, tout comprendre ».*

*Bernard Werber*

## Introduction générale

L'eau est un élément essentiel dans la vie et l'activité humaine qui recouvre 72% de notre planète. Dans le monde présent, l'eau participe à toutes les activités quotidiennes notamment, domestiques, industrielles et agricoles ce qui la rend un élément récepteur exposé à tous les genres de pollution. Le phénomène de la pollution contribue de façon considérable à la limitation des ressources en eau potable [1].

L'utilisation d'un grand nombre de produits chimiques, pesticides, colorants et autres a entraîné une dégradation de la qualité des eaux. Les colorants sont, aujourd'hui, largement utilisés dans différents secteurs d'activités: industries agroalimentaires, cosmétiques, pharmaceutiques et notamment textiles [2]. Cependant, de nombreuses études réalisées sur ces colorants ont démontré que certains de leurs composés ont été reconnus pour les effets cancérogènes, à cause de leur complexité structurale de leur molécule et leur toxicité font que ces composés ne sont pas biodégradables et ne sont généralement pas éliminés par les méthodes classiques de traitement des eaux. Ces composés dits bio- récalcitrants se retrouvent dans l'environnement pouvant ainsi contaminer les organismes vivants [3,4].

Il y a donc un besoin considérable d'une technologie capable de purifier l'eau des contaminants organiques par des procédés efficaces et peu onéreux. Durant la dernière décennie, beaucoup de recherches ont porté sur une nouvelle classe de techniques d'oxydation: les procédés d'oxydation avancée (POA). Ces technologies ont déjà montré leur potentiel dans le traitement de polluants organiques toxiques et "biologiquement récalcitrants". Ces procédés reposent sur la formation des radicaux hydroxyles  $\text{OH}^\bullet$  qui possèdent un pouvoir oxydant supérieur à celui des oxydants traditionnels tels que  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ , et  $\text{O}_3$ . Ces radicaux sont capables de minéraliser partiellement ou en totalité la plupart des composés organiques et organométalliques dangereux [5].

La photocatalyse hétérogène est un procédé qui a développé rapidement dans l'ingénierie environnementale. Cette technique de dépollution sort des laboratoires et fait son entrée dans plusieurs secteurs d'activité industrielle, y compris les systèmes de purification de l'eau. Ses principaux avantages sont : un faible coût, la facilité d'initiation et d'arrêt de la réaction, la faible consommation en énergie, la variété de polluants dégradables et la forte efficacité de minéralisation des polluants [5].

Afin d'enrichir nos connaissances sur les capacités respectives des POA à décolorer les eaux usées, nous nous sommes intéressées dans ce travail à l'étude de cinétique de la dégradation de Bleu de Méthylène (BM) et Bleu de Bromothymol (BBT) par la photocatalyse hétérogène en présence des photocatalyseurs  $\text{TiO}_2$  et  $\text{ZnO}$  sous irradiation visible, et d'étudier les différents paramètres influençant l'activité photocatalytique.

Ce mémoire est composé de deux parties principales : la première partie a été consacrée au point d'aperçu bibliographique, la deuxième partie présente l'étude expérimentale. Les deux parties comportent trois chapitres.

- **Le premier chapitre** donne des généralités sur l'eau, sa pollution (origine) et les principales techniques de traitement des eaux usées.
- **Le deuxième chapitre** est consacrée à la description de la technique choisie pour la dégradation des polluants « La photocatalyse hétérogène », ainsi les semi conducteurs utilisés dans notre travail ( $\text{TiO}_2$  et  $\text{ZnO}$ ).
- **Le troisième chapitre** rassemble les deux étapes principales de notre partie expérimentale :
  1. L'adsorption des deux colorants à la surface de  $\text{TiO}_2$  et  $\text{ZnO}$ , en appliquant par la suite les isothermes d'adsorption de Langmuir et Freundlich.
  2. L'étude de cinétique de la dégradation photocatalytique de BM et BBT par les deux catalyseurs, ainsi les facteurs qui influent sur la dégradation des colorants étudiés, en citant, le pH, la concentration initiale du polluant ainsi que la quantité du catalyseur.

En fin nous terminons notre manuscrit par une conclusion générale regroupant les principaux résultats trouvés.



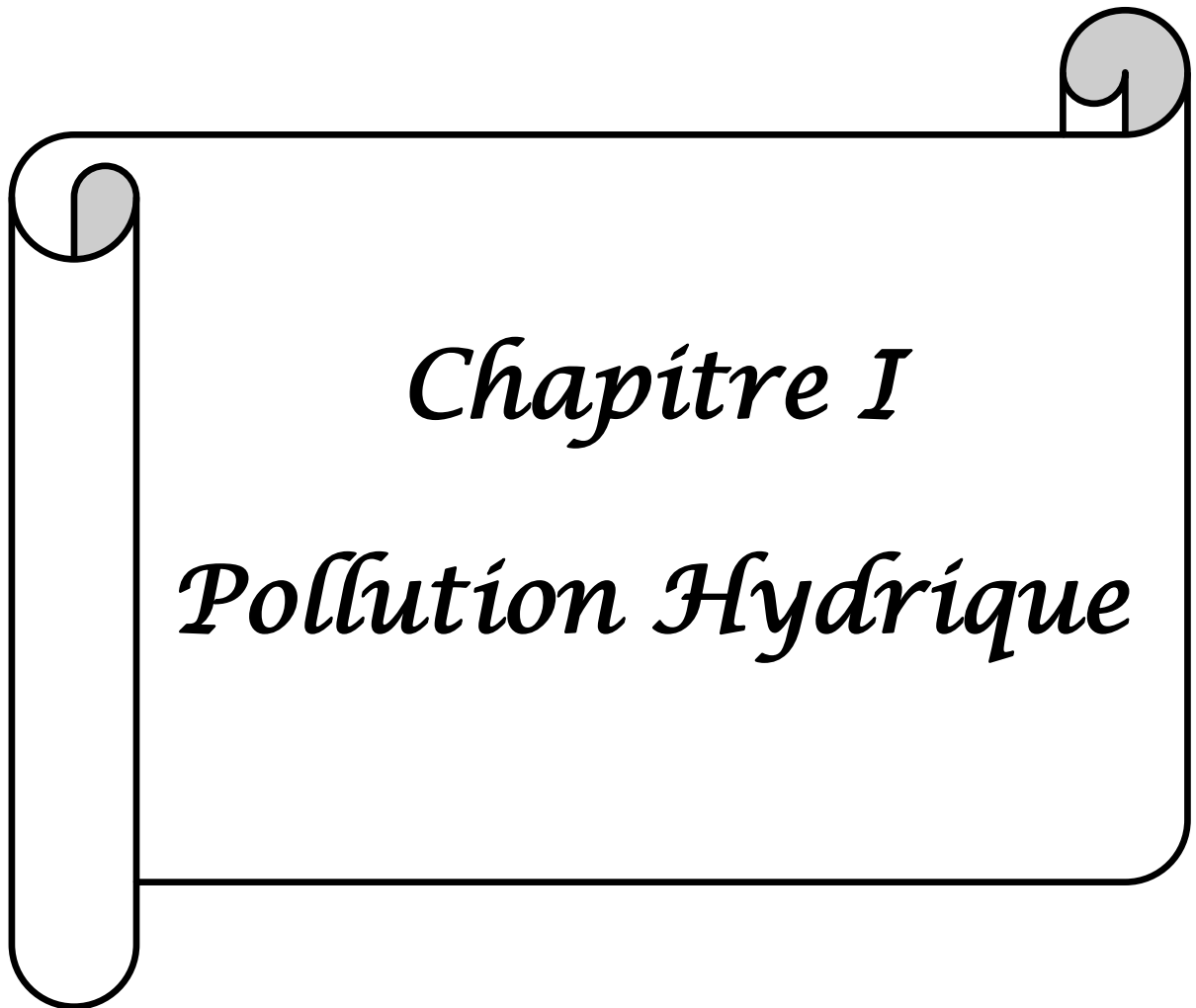
*1<sup>ère</sup> partie :*

*Etude*

*Bibliographique*

*« L'envie de savoir, est le plus puissant moteur humain »*

*Bernard Weber*



# *Chapitre I*

## *Pollution Hydrique*

### I.1. Introduction

L'homme a toujours eu comme souci de préserver et aussi accroître ses ressources en eau dont la pollution est fondamentalement causée par le développement considérable de ses activités humaines et industrielles [6].

La pollution des eaux par des matières diverses, organiques ou non : colorants, métaux lourds et d'autres substances toxiques est un problème mondial et un réel danger pour la flore et la faune aquatiques et cause de sérieux problèmes à l'humanité. La réduction de la teneur de ces micropolluants toxiques est extrêmement importante en termes de protection des milieux naturels et d'amélioration de la qualité des eaux. La problématique de ces contaminants repose sur le fait qu'ils sont très utiles, cette utilisation modifie très significativement leur répartition et les formes chimiques sous lesquels ils sont présents dans les différents compartiments de l'environnement.[7]

Par conséquent il est peut être utile de discuter, ne serait ce brièvement, les différents types et sources de pollution de l'eau rencontrés assez fréquemment.[6]

### I.2. Généralités sur l'eau

L'eau est un corps incolore, inodore, insipide, liquide à la température ordinaire et composé d'hydrogène et d'oxygène ( $H_2O$ ). L'eau était considérée par les anciens comme l'un des quatre éléments de base avec le feu, l'air et la terre. Elle constitue un élément indispensable à la vie. Elle est le substrat fondamental des activités biologiques et le constituant le plus important des êtres vivants (70 % de leurs poids en moyenne).

L'eau se rencontre dans l'écosphère sous trois états; solide, liquide, et gazeux dépendant des conditions particulières de température et de pression. L'eau a des propriétés physico-chimiques assez particulières par rapport aux autres liquides car elle est un excellent solvant, elle solubilise de nombreux gaz, corps minéraux et organiques, ionise les électrolytes et disperse les colloïdes électrochargés [8].

### **I.3. L'usage de l'eau**

#### **I.3.1. L'usage domestique**

Les eaux de consommation publique sont utilisées à différentes fins. Un habitant consomme 230 l par jour, n'en utilise que seulement 1 % pour la boisson et 6 % pour la préparation de la nourriture, les 93 % restant sont consacrés aux bains- douches (39 %), aux sanitaires (20 %), au lavage de la linge (12 %), de la vaisselle (10 %), à des usages domestiques divers (6 %) et au lavage des voitures et arrosage du jardin (6 %) [9].

#### **I.3.2. Les besoins agricoles**

L'agriculture est une grande consommatrice de l'eau pour l'irrigation et l'élevage. L'irrigation nécessite des volumes considérables. Un hectare de maïs consomme 20000 m<sup>3</sup> d'eau pendant sa période végétative, et un hectare de riz 40000 m<sup>3</sup> en moyenne [10].

#### **I.3.3. Les besoins industriels**

L'industrie est consommatrice de l'eau. Elle a de multiples fonctions, par exemple celle de fluides de refroidissement et de substance primaire (dans le domaine de la production) ou de solvant et de milieu réactionnel (dans l'industrie chimique par exemple) [11].

### **I.4. Les ressources en eau**

L'eau recouvre 72 % de la surface terrestre et représente une réserve totale de 1350 milliard de km<sup>3</sup> dans la biosphère. Cependant l'eau se trouve en constant recyclage. L'eau douce ne représente que 2,5 % du stock total d'eau sur la planète (les 97,5 % restant étant salés) : or 2/3 de l'eau douce planétaire est concentrée dans les glaciers et la couverture neigeuse et 1/3 dans les nappes souterraines difficiles d'accès. Il ne reste que 0,3 % de l'eau douce (soit 0,007 % de la totalité de l'eau de la planète) dans les rivières, les ruisseaux, les réservoirs et les lacs. Seule cette infime partie est aisément disponible et se renouvelle relativement rapidement : 16 jours en moyenne pour une rivière, 17 ans pour un lac [12].

### **I.5. Les types d'eaux douces**

Il existe deux types d'eaux douces qui sont : les eaux souterraines et les eaux de surface.

#### **I.5.1. Les eaux souterraines**

Ce sont les eaux des nappes phréatiques qui correspondent à 22 % des réserves d'eaux douces, soit environ 1000 milliard de m<sup>3</sup>. Leur origine est représentée par l'accumulation des infiltrations dans le sol qui varient en fonction de la porosité et de la structure géologique du sol. Les eaux souterraines sont habituellement à l'abri des sources de pollution, elles sont donc d'excellente qualité physico- chimique et microbiologique par rapport aux eaux de surface [13].

#### **I.5.2. Les eaux de surface**

Les eaux de surface se répartissent en eaux véhiculées par les cours d'eau, ou contenues dans les lacs, ou maintenues derrière les barrages réservoirs. Elles ont pour origine, soit des nappes profondes dont l'émergence constitue une source de ruisseaux, de rivières, soit des rassemblements des eaux de ruissellement. La composition chimique des eaux de surface dépend de la nature des terrains traversés par l'eau durant son parcours dans l'ensemble des bassins versants. Au cours de son cheminement, l'eau dissout les différents éléments constitutifs des terrains, elle est donc généralement riche en gaz dissous, en matière en suspension et en matière organique ainsi qu'en plancton. Les eaux de surface sont très sensibles à la pollution minérale et organique [14].

### **I.6. Généralités sur la pollution hydrique**

La pollution de l'eau correspond à la présence de minuscules organismes extérieurs, de produits chimiques, ou de déchets industriels dans l'eau.

La contamination des eaux est un souci majeur pour la protection des écosystèmes et des ressources en eaux. Elle est l'objet de beaucoup d'études aussi bien au niveau des eaux superficielles que souterraines.

La contamination par tous les intrants peut être de différentes sortes selon le type d'eau et son emplacement.

Pour l'eau superficielle, la pollution peut être :

- directe et volontaire par une utilisation normale des produits phytosanitaires et autres produits à des fins dans la vie courante (lutte anti- acridienne, utilisation des pesticides ou engrais dans l'agriculture, eaux usées des usines, etc....) ;
- indirecte par ruissellement ou transfert des produits suite à leur épandage dans le milieu ou drainage des eaux usées ;
- la conséquence de l'eutrophisation qui est due à la présence de plantes ou autres êtres vivants.

Pour l'eau souterraine, elle peut être:

- directe et volontaire suite au rejet de produits ou de déchets dans la source ;
- indirecte suite à l'utilisation normale des produits dans la vie et qui se trouvent lessivés des sols vers les eaux souterraines ou dans le cas où les puits ne seraient pas protégés contre les intrants qui sont liés aux conditions climatiques (comme le vent de sable en Mauritanie).

### I.7. Les origines de la pollution

Selon l'origine des substances polluantes, quatre catégories de pollutions sont à distinguer [15]:

#### I.7.1. La pollution domestique

Elle provient des habitations et elle est, en général, véhiculée par le réseau d'assainissement jusqu'à la station d'épuration. La pollution domestique se caractérise par la présence des germes fécaux, de fortes teneurs en matières organique, des sels minéraux et des détergents [15]. Elle peut être responsable de l'altération des conditions de transparence et d'oxygénation de l'eau ainsi que du développement de l'eutrophisation dans les rivières [16].

#### I.7.2. La pollution industrielle

Elle provient des usines et elle est caractérisée par la présence d'une grande diversité des polluants, selon l'utilisation de l'eau tels que [17] :

- ✓ Les hydrocarbures (raffinerie) ;
- ✓ Les métaux (traitement de la surface) ;
- ✓ Les acides, les bases, les produits chimiques divers (industries chimique) ;
- ✓ L'eau chaude (circuit de refroidissement des centrales thermiques) ;

- ✓ Les matières radioactive (centres nucléaires, traitement des déchets radioactifs).
- ✓ Il peut y avoir un effet toxique sur les organismes vivants, par l'accumulation de certains éléments dans les denrées alimentaires tels que les métaux et les pesticides. [17].

### I.7.3. La pollution naturelle

Certains auteurs considèrent que divers phénomènes naturels sont aussi à l'origine de la pollution (éruption volcaniques, etc.) [18].

### I.7.4. La pollution agricole

Elle provient des fermes ou des cultures et elle se caractérise par les fortes teneurs en sels minéraux (NO<sub>2</sub>, P, K,...) et la présence de produits chimiques du traitement (pesticides, engrais...) [18].

## I.8. Les sources de la pollution

L'eau dans la nature et à fortiori celle qui est employée à des usages industriels et domestiques n'est jamais pure, de par les impuretés qu'elle peut renfermer sous les 3 états: solides, liquides ou gazeux et qui peuvent être caractérisées par la taille qu'elles prennent en milieux aqueux.

### I.8.1. Source urbaine

L'origine des eaux résiduaires urbaines est principalement domestique où les populations génèrent les  $\frac{3}{4}$  des eaux usées. Ces effluents sont un mélange d'eaux contenant des déjections humaines telles que les urines, fèces, eaux de toilette et de nettoyage des sols et des aliments (eaux ménagères). Les eaux usées urbaines peuvent aussi contenir des eaux résiduaires d'origine industrielle, mais normalement, ces dernières doivent avoir subi un prétraitement pour atteindre des caractéristiques comparables à celles des eaux usées domestiques pour permettre un traitement en commun [7].

### I.8.2. Source industrielle

Elle constitue les déchets liquides obtenus lors de l'extraction et de la transformation de matières premières en produits industriels. Les eaux résiduaires proviennent principalement de l'eau consommée dans de nombreuses opérations de fabrication par voie humide, comme par

exemple: la précipitation, le lavage, le nettoyage des appareils, les ateliers, les filtrations, les distillations, etc [16].

Les effluents industriels peuvent causer des pollutions organiques (industries agroalimentaires, papeteries), chimiques (tanneries, usines textiles...) ou physiques (réchauffement par les centrales thermiques, matières en suspension des mines ou de la sidérurgie). Ils sont responsables de l'altération des conditions de clarté et d'oxygénation de l'eau, pouvant aussi causer l'accumulation de certains éléments dans la chaîne alimentaire (métaux, pesticide, radioactivité). La pollution peut aussi être due à l'infiltration de produits toxiques mal entreposés, à des fuites dans les réservoirs ou à des accidents lors du transport de matières dangereuses menant à des concentrations dans les eaux qui peuvent aisément atteindre 1g/l [17].

### I.8.3. Source agricole

La pollution d'origine agricole provient surtout des engrais et pesticides épandus dans le sol sur de très grandes surfaces à proximité ou pas de cours d'eau [17]. Ce type de pollution s'est intensifié depuis que l'agriculture est entrée dans un stade d'industrialisation assez avancé. La concentration des élevages entraîne un excédent de déjections animales qui finissent par enrichir les cours d'eau et les nappes souterraines en dérivés azotés, encourageant ainsi une source de pollution bactériologique. L'utilisation massive des engrais chimiques (nitrates et phosphates) altèrent aussi la qualité des nappes souterraines vers lesquelles ils sont entraînés.

### I.8.4. Source naturelle

Ce phénomène se retrouve pour toute eau en contact avec l'atmosphère car celle-ci contient du gaz carbonique  $\text{CO}_2$  qui est soluble dans l'eau pour donner de l'acide carbonique de formule  $\text{H}_2\text{CO}_3$ . On comprend ainsi qu'une concentration de  $\text{CO}_2$  dans l'atmosphère conduit à une acidification de l'eau à son contact. Ainsi, même avant l'existence des pluies acides d'origine anthropique, les pluies naturelles étaient légèrement acides, ceci étant toujours le cas dans des zones protégées telles que les forêts amazoniennes [17].

### I.8.5. Source microbiologique

La qualité microbiologique de l'eau peut aussi être à l'origine de problèmes, qu'ils soient aigus ou chroniques. Des accidents peuvent avoir lieu lors d'une mauvaise désinfection des

canalisations, donnant une eau de mauvaise qualité microbiologique qui peut être un facteur de risque de plusieurs pathologies, surtout digestives [18].

### I.9. Types de pollution hydrique

La pollution de l'eau est l'ensemble des nuisances auxquelles peut être exposé son usager. La pollution engendrée peut être d'ordre physique (radioactivité, élévation de la température...), chimique (rejets agricoles, industriels et urbains) et microbiologique (rejets urbains, élevage...). Pour mieux évaluer la pollution, il existe des paramètres qui permettent d'estimer l'ampleur de celle-ci en fonction de son type.

#### I.9.1. La pollution chimique

Dans cette famille, on distingue d'une part, les polluants organiques qui sont généralement biodégradables (matières organiques, les graisses) sauf les composés organiques synthétiques (bi phényles poly chlorés) et d'autre part les polluants inorganiques qui sont généralement les plus toxiques. Les métaux lourds (Cd, Pb, Zn, Cr, Cu) provenant des activités industrielles, ainsi que des pratiques agricoles appartiennent à cette catégorie.

Actuellement, on parle des micropolluants qui se définissent comme étant des composés présents dans les eaux, dans les boues ou dans les eaux naturelles à de concentrations extrêmement faibles de l'ordre du microgramme ( $\mu\text{g}$ ) ou de nano gramme (ng) p litre . Par L'atrazine, un pesticide, le bisphénol A, un additif des plastiques et le méthylméthyl-tier-butyl-éther, un antidétonant, fait partie des micropolluants. A cette liste on peut ajouter les produits d'hygiène corporelle et/ ou pharmaceutique. Ces derniers s'introduisent dans les eaux par l'intermédiaire des urines, excréta ou du déversement des médicaments dans les latrines.

#### I.9.2. La pollution Physique

La pollution physique est liée aux facteurs influents sur l'état physique de l'eau tels que la température, la présence des particules ou mousses et le changement de l'effet réfractaire de l'eau. Le rejet d'eau chaude des centrales nucléaires dans les cours d'eau constitue la préoccupation de nombreux pays. De nos jours, aucune installation qui pourrait être à l'origine de la pollution physique n'est présente en Mauritanie.

### I.9.3. La pollution microbiologique

La pollution microbiologique résulte de la présence dans l'eau de microorganismes qui sont véhiculés par l'eau et sont responsables de beaucoup de maladies hydriques. L'eau peut être un milieu favorable aux développements des bactéries et virus nuisibles à la santé humaine des populations qui l'utilisent pour leurs besoins. Les bactéries pathogènes sont responsables des principales maladies hydriques. Les parasites sont eux aussi la cause de plusieurs autres maladies (hépatite infectieuse, méningite, etc....).

### I.10. Paramètres de pollution hydrique

#### I.10.1. Les matières en suspension (MES)

Elles désignent toutes les matières organiques qui ne se solubilisent pas dans l'eau pour donner une eau trouble. Les MES diminuent la luminosité dans l'eau, donc freinent la photosynthèse. Les espèces végétales se développent plus difficilement, l'oxygène qu'elles produisent diminue dans le milieu, et les espèces animales en souffrent [19].

#### I.10.2. Les sels minéraux

Les sels minéraux représentent des polluants majeurs de par les masses mises en jeu ainsi que par leurs effets biologiques. Ils affectent la potabilité des eaux superficielles, même pour usages industriels si leur concentration est assez importante [19].

#### I.10.3. Les éléments nutritifs

L'agriculture n'est pas la seule responsable des rejets dans l'environnement d'azote, de phosphates et d'autres éléments nutritifs bien que dans les pays développés, elle joue un rôle majeur à cet égard et est d'environ les 2/3 des rejets d'azotes dans les masses superficielles d'eau douce et de mer et d'environ 1/3 de phosphore [20].

L'azote est déjà présent en abondance dans la nature comme résidu de la vie des végétaux (humus du sol), des animaux (lisiers) et des hommes (rejets d'eaux usées industrielles ou domestiques). Il peut aussi être apporté par des engrais minéraux de synthèse. Les nitrites sont rarement présents dans les eaux de surface (moins de 1mg/l), mais leur présence peut être suspecte car elle est souvent liée à une détérioration microbiologique de l'eau. En revanche, les nitrates (stade final de l'oxydation de l'azote) sont beaucoup plus abondants. Ils sont très

solubles et peuvent s'infiltrer dans le sol et dans les eaux souterraines ou se déverser dans les cours d'eau par ruissellement. Les limites imposées en 2001 sont de 50 mg/L et de 0.1 à 0.5 mg/L pour les nitrates et nitrites, respectivement [21].

### **I.10.4. Les micro-organismes**

L'origine de la pollution microbiologique peut être au niveau de la ressource (eau brute, ouvrage de captage), mais elle peut être aussi dans le réseau ou dans les ouvrages de stockage. Aussi comme mentionné auparavant, au cours de son transport, l'eau peut subir des dégradations et notamment des contaminations microbiologiques. Ce sont, par exemple, les intrusions de pollutions extérieures par des retours d'eau ou des fuites, des phénomènes de corrosion ou de perméabilisation liés à la nature des matériaux [21].

### **I.10.5. Les colorants**

Dans la pollution de l'eau industrielle, la couleur produite par les petites concentrations de colorants synthétiques dans l'eau est importante, car en plus d'avoir les effets toxiques possibles, la couleur de l'eau est visiblement désagréable. Les effluents de la teinture textile sont généralement très colorés, avec de grandes quantités des matières en suspensions organiques. Les colorants synthétiques sont conçus pour être récalcitrants à la biodégradation et donc les processus de traitement biologique sont inefficaces pour éliminer la couleur des eaux usées [22].

### **I.11. Les types de polluants**

Les eaux usées véhiculées par le réseau d'assainissement contiennent toutes sortes de résidus rejetés par les utilisateurs de l'eau courante, industriels, mais aussi de l'eau de pluie après ruissellement sur les chaussées, trottoirs et toitures de la ville. Ces eaux résiduaires peuvent contenir des flottants, des matières en suspension et des matières dissoutes.

La pollution chimique (minérale) libère dans ces dernières divers composés tels que les nitrates, les phosphates, des sels utilisés en agriculture ainsi que divers résidus rejetés par la métallurgie (Pb, Cd, Hg) et d'autres activités (hydrocarbures) [23].

### I.11.1. Polluants inorganiques

Les éléments sous forme de traces, présents à l'état solide dans les sols, sont mis en circulation par l'érosion qui les met en solution ou suspension. Le ruissellement sur les surfaces imperméables (sols, chaussée) ainsi que les sources anthropiques s'ajoutent à ces sources naturelles liées à l'érosion. Les métaux lourds sont présents le plus souvent dans l'environnement sous forme de traces: mercure, plomb, cuivre, arsenic, nickel, zinc, cobalt, manganèse. Les plus toxiques d'entre eux sont le plomb, le cadmium et le mercure.

De nombreuses activités industrielles telles l'électronique, les traitements de surface, l'industrie chimique, utilisent des métaux d'où la possibilité de rejets dans l'environnement [24].

Généralement, l'implantation d'unités industrielles privilégie les sites à proximité des fleuves pour le transport de matières premières, pour l'alimentation en eau de refroidissement des installations et aussi pour les possibilités de rejets des effluents industriels. En effet l'eau a longtemps été l'exutoire qui permettait d'évacuer ces déchets, sans respect des normes [23].

### I.11.2. Polluants organiques

Les polluants organiques sont les plus nombreux et les plus dangereux. Certaines de ces substances sont même cancérogènes ou mutagènes, d'où l'importance de les éliminer. Ils peuvent être classés en phénols, hydrocarbures, **colorants**, détergents et pesticides, formant de loin, la première cause de pollution des ressources en eaux. Ces matières organiques sont notamment issues des effluents domestiques (déjections animales et humaines, graisses, etc.) mais également des rejets industriels. Elles provoquent l'appauvrissement en oxygène des milieux aquatiques, avec des effets bien évidents sur la survie de la faune.

Ce sont aussi tous les déchets carbonés tels que la cellulose produite par les papeteries, le sucre ou le lactosérum des industries agro-alimentaires. À l'inverse des matières en suspension (MES), elles constituent une nourriture de choix pour les microorganismes de l'eau et provoquent leur prolifération. Les matières organiques se mettent alors à vider le milieu de son oxygène, ce qui s'avère fatal pour la vie aquatique et les micro-organismes vont le chercher dans les sulfates dissous ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), qu'elles réduisent en sulfure, qui se dégage sous forme de sulfure d'hydrogène, engendrant une odeur d'œufs pourris [23].

## *Les colorants*

### **I.12.1. Définition**

Un colorant est défini comme étant un produit capable de teindre une substance d'une manière durable. Il possède des groupements qui lui confèrent la couleur ; appelés **chromophores** et des groupements qui permettent sa fixation: **auxochromes**.

Ces groupements sont capables de transformer la lumière blanche dans le spectre visible (380 à 750 nm), en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion.

### **I.12.2. Utilisations et applications des colorants**

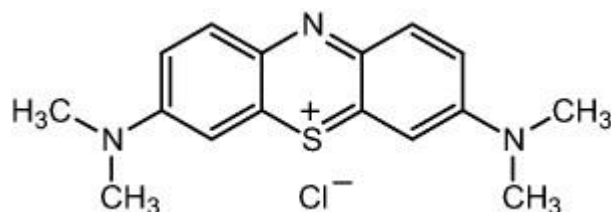
Les colorants présentent de nombreuses applications dans différents domaines, dont voici quelques une essentielles :

- ✓ Dans l'industrie textile de la fourrure , du cuir (textile à usage vestimentaire, de décoration, de transport, textile à usage médicale...).
- ✓ Dans l'industrie des matières plastiques (pigments).
- ✓ Dans l'industrie du bâtiment : peintures (pigments).
- ✓ Dans l'industrie pharmaceutique (colorants).
- ✓ Dans l'industrie des cosmétiques.
- ✓ Dans l'industrie agroalimentaire (colorants alimentaires).
- ✓ Dans diverses industries pour des carburants et des huiles.
- ✓ Dans l'imprimerie (encre, papier).

### **I.12.3. Colorants étudiés**

Dans ce travail, nous sommes intéressés à l'étude du colorant bleu de méthylène (BM), et bleu de bromothymol (BBT).

▪ **Bleu de Méthylène (BM)**



**Figure I.1 :** Structure chimique de BM.

C'est un dérivé de phénothiazine [25], et est un colorant cationique [26], de formule brute  $C_{16}H_{18}N_3ClS$ , il existe comme une poudre vert foncé sous plusieurs formes hydratés : monohydraté, dihydraté, trihydraté et pentahydraté [27], le plus courant c'est le trihydraté [28]. Il est couramment utilisé comme modèle de contaminant organique en raison de sa structure moléculaire stable [29].

Les dérivés du bleu de méthylène sont: Azure de méthylène  $C_{16}H_{18}N_3SO_2$ , violet de méthylène  $C_{14}H_{12}N_2SO$ , rouge de méthylène  $C_{16}H_{18}N_4S \cdot 2(HCl)$ , la base libre du bleu de méthylène  $C_{16}H_{18}N_3SOH$  [30]. Le MB est utilisé intensivement dans différents domaines tel que: la chimie, la médecine, l'art dentaire et l'industrie des colorants. Citant quelques usages de ce composé:

- Un colorant vital, il colore certaines structures histologiques;
- Il accélère la réduction des méthémoglobines;
- Un antiseptique [31], un antirhumatismal [28];
- Coloration du coton, bois, soie et papier [32,33];
- Un limiteur optique combiné à un polymère, pour la protection des yeux contre les lasers intenses [34];
- Un photosensibilisateur actif pour le traitement des tumeurs malignes [25];
- Traitement spécifique d'une méthémoglobinémie toxique [35];

▪ **Toxicité du bleu de méthylène**

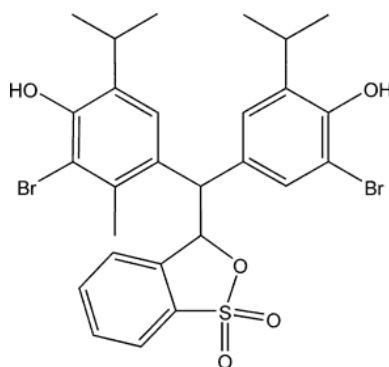
Les données toxicologiques relatives à l'utilisation du bleu de méthylène chez l'homme depuis de nombreuses années ont indiqué jusqu'à présent l'absence de danger lié à

l'utilisation de ce produit comme médicament [36], dont la dose totale administré ne doit pas dépasser 7 mg/kg. Il peut causer des douleurs thoraciques, une dyspnée ; une anxiété, des tremblements, des hypertensions, et même coloration de la peau si la dose est élevée [35].

Le bleu de méthylène n'est pas fortement dangereux, mais il a un effet nocif sur les organismes vivants [37] et les eaux [32]. L'exposition aigue à ce produit causera:

- Exposition externe : irritation de la peau et des dommages permanentes aux yeux [32,38] ;
- Par l'inhalation : respiration rapide ou difficile [32] et augmentation de la fréquence cardiaque [33] ;
- Par l'ingestion : irritation de l'appareil gastro-intestinal [38], nausée, transpiration prodigue, confusions mentaux, cyanose et nécrose des tissus humains [32, 33,39].

### ▪ Bleu de Bromothymol (BBT)



**Figure I.2 :** Structure chimique de BBT.

Ou BBT ou dibromothymolsulfonephthaléine. Sa formule chimique est  $C_{27}H_{28}Br_2O_5S$  et sa masse molaire est égale à  $624,38 \text{ g mol}^{-1}$ . Le BBT est un composé chimique souvent utilisé comme indicateur coloré de pH avec un  $pK_a = 7,10$ . En effet, il possède des propriétés halochromiques. La forme acide est jaune ( $pH < 7$ ) et la forme basique est bleue ( $pH > 7$ ). Entre ces deux pH, une solution contenant ce composé est de couleur verte (mélange des deux couleurs).

Les propriétés halochromiques du bleu de bromothymol sont utilisées pour suivre les changements de pH durant les dosages acido- basiques notamment. Sa zone de virage comprenant le pH neutre, ce sont les dosages entre acides et bases fortes qui nécessitent un indicateur tel que le BBT, le point équivalent se situant à un pH de 7. En général, la zone de virage particulière du BBT permet d'indiquer rapidement si une solution est acide ou basique. Ce composé permet de détecter la présence de dioxyde de carbone, qui est un acide (acide carbonique  $\text{H}_2\text{CO}_3$  ou  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ), par changement de couleur de bleu à jaune des cristaux. Le bleu de bromothymol est par ailleurs aussi utilisé comme pigment pour la teinture.

### I.12.4. Pourquoi le choix du traitement des colorants ?

#### *a- Les dangers évidents*

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

- **Sous-oxygénation** : Lorsque des charges importantes de matière organique sont apportées au milieu via des rejets ponctuels, les processus naturels de régulation ne peuvent plus compenser la consommation bactérienne d'oxygène. **Manahan [36]** estime que la dégradation de 7 à 8 mg de matière organique par des micro-organismes suffit pour consommer l'oxygène contenu dans un litre d'eau.

- **Couleur, turbidité, odeur** : L'accumulation des matières organiques dans les cours d'eau induit l'apparition de mauvais goûts, prolifération bactérienne, odeurs pestilentielles et colorations anormales. Willmott et al [37] ont évalué qu'une coloration pouvait être perçue

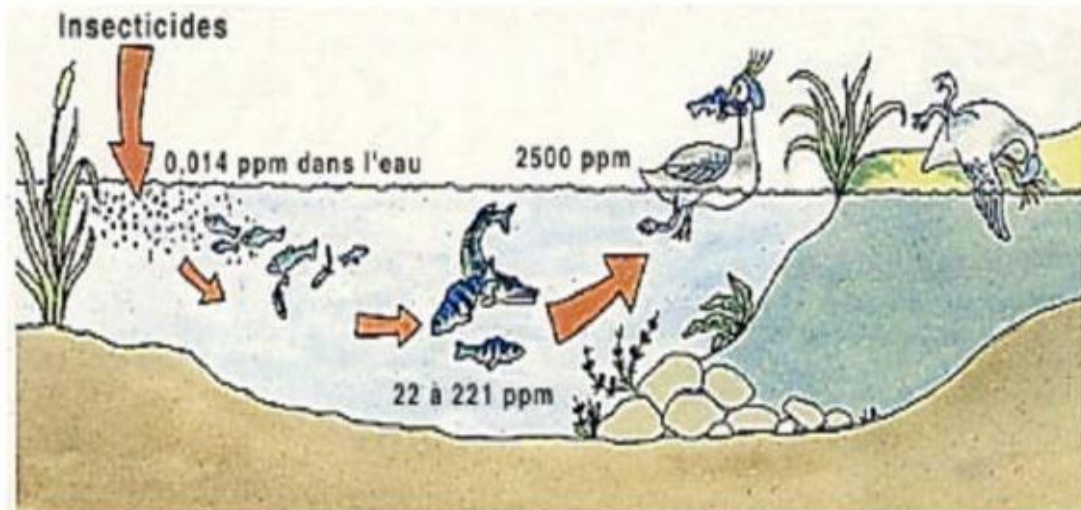
par l'oeil humain à partir de  $5 \cdot 10^{-6}$  g/L. En dehors de l'aspect inesthétique, les agents colorants ont la capacité d'interférer avec la transmission de la lumière dans l'eau, bloquant ainsi la photosynthèse des plantes aquatiques.

### b- Les dangers à long terme

- **La persistance** : Les colorants organiques synthétiques sont des composés impossibles à épurer par dégradations biologiques naturelles [40]. Cette persistance est en étroite relation avec leur réactivité chimique :

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

- **Bio-accumulation** : Si un organisme ne dispose pas de mécanismes spécifiques, soit pour empêcher la résorption d'une substance, soit pour l'éliminer une fois qu'elle est absorbée, alors cette substance s'accumule. Les espèces qui se trouvent à l'extrémité supérieure de la chaîne alimentaire, y compris l'homme, se retrouvent exposées à des teneurs en substances toxiques pouvant être jusqu'à mille fois plus élevées que les concentrations initiales dans l'eau (illustration du phénomène de bio-accumulation des pesticides (figure I.1).



**Figure. I.3** : Conséquences de la bio-accumulation après déversement de substances toxiques (insecticides) dans un cours d'eau.

- **Cancer** : Si la plupart des colorants ne sont pas toxiques directement, une portion significative de leurs métabolites l'est [41]. Leurs effets mutagènes, tératogène ou cancérigène apparaissent après dégradation de la molécule initiale en sous-produits d'oxydation : amine cancérigène pour les azoïques [34], leuco-dérivé pour les triphénylméthanes [42].
- **Sous produits de chloration**: Le chlore utilisé pour éliminer les microorganismes pathogènes réagit avec la matière organique pour former des trihalométhanes (THM) [42] pouvant atteindre plusieurs centaines de mg/L. ils sont responsables de développement de cancer du foie, des poumons, des reins et de la peau chez l'homme [43].

### I.12.5 Méthodes de traitement des eaux polluées

Une réglementation de plus en plus rigoureuse s'est mise progressivement en place, contraignant les différents acteurs de pollution à une réduction des rejets polluants, soit par l'adoption de techniques de dépollution des eaux résiduaires urbaines et industrielles avant leur rejet dans le milieu naturel, soit par la mise en place de technologies propres.

Les filières de traitements classiques actuelles mettent en jeu divers procédés de dégradation qui sont bien maîtrisés à l'échelle du laboratoire et appliqués à grande échelle, on distingue les méthodes suivantes :

#### a) Filtration sur membrane :

La filtration sur membrane pilotée par pression hydraulique se décline en microfiltration ultrafiltration, nanofiltration et osmose inverse. L'effluent passe à travers une membrane semi- perméable qui retient en amont les contaminants de taille supérieure au diamètre des pores, pour produire un perméat purifié et un concentré qui reçoit les impuretés organiques. Parmi les quatre types de procédés, l'osmose inverse est en théorie la meilleure méthode pour la purification à grande échelle de l'eau. Selon le type de membrane, on obtient 85 à 98% d'élimination des ions inorganiques, 99% des colloïdes, bactéries pathogènes et virus, 80 à 98% d'élimination de la silice mais l'inconvénient de cette méthode est la difficulté de créer de bonnes membranes semi- perméables.

L'ultrafiltration ne s'applique qu'à la réduction de DCO et des solides en suspension [Anselme et Jacobs, 1996], et ne se montre réellement efficace qu'en combinaison avec d'autres procédés. Ces procédés, limités dans leurs applications, nécessitent des investissements importants en capitaux [Van Der Bruggen *et al.*, 2003] et le retraitement du concentré est jusqu'à 6 fois plus cher que celui de l'effluent originel.

### **b) Adsorption (sur charbon actif) :**

Lors de l'adsorption, le polluant est transféré de la phase liquide vers la phase solide. Le charbon actif est l'adsorbant le plus communément utilisée, pour un type donné de carbone, dans une certaine gamme de pH [Hao *et al.*, 2000] et pour une concentration en impuretés relativement constante afin de prévenir un relargage dans l'effluent. De plus, ces techniques non destructives requièrent solides. Dans la plupart des cas, les résidus solides sont répandus dans des remblais, mais des opérations postérieures onéreuses de régénération et de post-traitement des déchets dispositions particulières doivent être prises à l'égard des organiques qui peuvent lixivier avec le temps.

### **c) Coagulation – flocculation**

Sous le terme de coagulation - flocculation, on entend tous les processus physico-chimiques par lesquels des particules colloïdales ou des solides en fine suspension sont transformés par des flocculants chimiques en espèces plus visibles et séparables (les flocs). Les flocs formés sont ensuite séparés par décantation et filtration puis évacués. Les coagulants inorganiques les plus utilisés sont l'alun et la chaux. D'importantes quantités de boue sont formées avec ce procédé : leur régénération ou réutilisation reste la seule issue mais demande des investissements supplémentaires.

### **. Traitement biologique**

Par épuration biologique des eaux, on entend la décomposition des polluants organiques dans l'eau par les microorganismes. Les procédés biologiques se partagent en deux catégories :

Les traitements aérobies (en présence d'oxygène) et anaérobies (sans oxygène).

#### **a) Traitement aérobie**

Dans une unité biologique constituée d'un bassin de boue activée, les polluants sont décomposés par des bactéries aérobies et autres microorganismes en une boue qui sédimente.

Dans le cas idéal, les polluants organiques sont oxydés jusqu'au dioxyde de carbone. Après épuration, la boue est séparée des eaux usées par sédimentation dans un décanteur, une partie est recyclée et le surplus est évacué après pressage ou centrifugation.

#### **b) Traitement anaérobie**

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

Les procédés d'épuration par voie biologique ne sont pas toujours applicables sur les effluents industriels en raison des fortes concentrations de polluants. Ils présentent également l'inconvénient d'engendrer d'importantes quantités de boues biologiques nécessitant un traitement ultérieur.

### **. Traitement chimiques**

Les techniques d'oxydation chimiques sont généralement appliquées (1) pour le traitement des composés organiques présents en faibles concentrations, (2) en prétraitement dans les procédés biologiques, (3) pour le traitement d'eaux usées chargées de constituants résistants aux méthodes de biodégradation et en post-traitement pour réduire la toxicité aquatique[Eckenfelder, 1992]. Parmi les réactifs les plus couramment mis en œuvre

dans le traitement et l'épuration des eaux, il y a principalement le chlore ( $\text{Cl}_2$ ), les persulfates ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ), le permanganate de potassium et le peroxyde d'hydrogène. Si la majorité de ces réactifs conduit à des réactions satisfaisantes dans l'oxydation des composés minéraux comme les sulfures et les cyanures, les réactions d'oxydation des composés organiques sont beaucoup plus complexes, soit parce qu'elles conduisent parallèlement à des produits de substitution (chloration), soit, tout simplement, parce qu'elles sont incomplètes et n'aboutissent pas à la minéralisation du carbone organique.

Mais ces procédés ne conduisent pas à la minéralisation totale du colorant, ils ne font, en général, que déplacer la pollution d'une phase à une autre; il devient donc nécessaire de développer une méthode plus efficace pour le traitement des eaux polluées, permettant une minéralisation complète comme les **procédés d'oxydation avancés (POA)**.

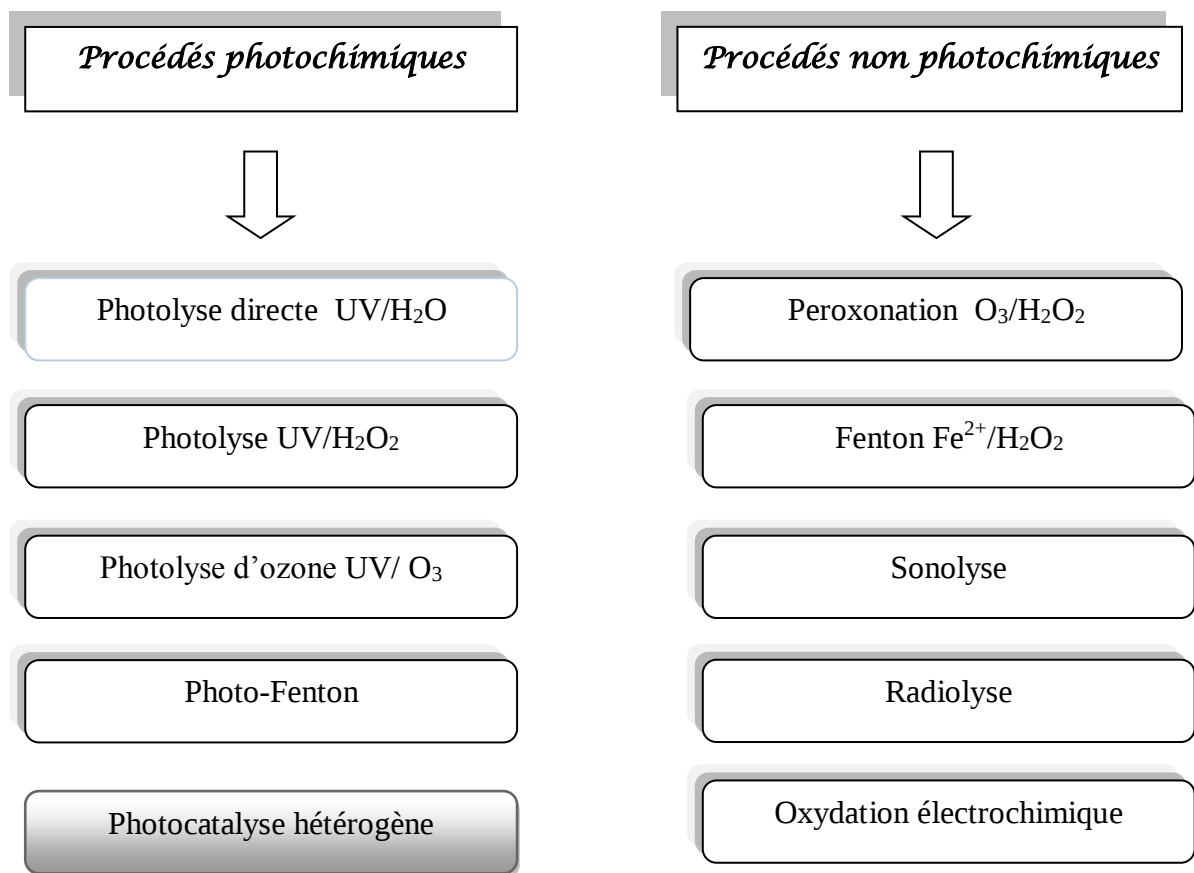
Les POA ont commencé à intéresser les chercheurs depuis les années 1970 pour le traitement des eaux contaminées, elles sont basées sur la formation d'entités radicalaires très réactives et non sélectives tels que les radicaux hydroxyles ( $\text{OH}^\bullet$ ), qui possèdent un pouvoir oxydant très élevé ( $E^0=2.8 \text{ V}$ ).

Ces radicaux hydroxyles ont été choisis parmi l'ensemble des oxydants les plus puissants parce qu'ils répondent à un ensemble de critères d'exigence car:

- ✓ N'induisant pas de polluants secondaires.
- ✓ Non toxiques.
- ✓ Non corrosifs pour les équipements.
- ✓ Les plus rentables possible.
- ✓ Relativement simples à manipuler.

- **Principaux procédés d'oxydation avancés**

Les POA offrent différentes possibilités pour la formation des radicaux hydroxyles : l'activation peut être de nature catalytique, électrochimique et/ou photochimique. La figure I.4 présente une classification facile des POA en distinguant les procédés **photochimiques** et les procédés **non photochimiques** [44].



**Figure I.4** : Les différents procédés d'oxydation avancée.



*Chapitre II*

*Photocatalyse*

*Hétérogène*

### II.1. Introduction

Les recherches sur la photocatalyse ont beaucoup progressé durant les années 70 en ce qui concerne le comportement photo-électrochimique des semi-conducteurs d'oxydes métalliques à large bande de gap, sous l'influence des travaux de Fujishima et Honda [45].

Vers le milieu des années 80, l'intérêt s'est reporté sur d'autres applications des oxydes métalliques semi-conducteurs et la recherche s'est tournée vers leur utilisation pour la destruction de polluants par action photocatalytique. En 1977 Frank et Bard [46] ont examiné les premiers possibilités qu'offre  $\text{TiO}_2$  pour décomposer le cyanure dans l'eau et ont de ce fait, suscité l'intérêt de son utilisation pour applications environnementales. Un des enjeux de ce début de millénaire est la gestion de l'eau et de l'air. La photocatalyse est présentée pour le moment comme la technique « verte » par excellence, car elle utilise, dans certains cas, la lumière naturelle pour la réduction de la pollution [47].

### II.2. Définitions : Catalyse, Catalyseur, Photocatalyse hétérogène

- **Catalyse** : La catalyse est l'action par laquelle une substance accélère une réaction chimique par sa seule présence, en se retrouvant intacte à l'issue de celle-ci. Cette substance appelée « **catalyseur** », est de plus utilisée en très petite quantité par rapport aux produits réactifs en présence. C'est l'association provisoire du catalyseur avec les réactifs qui permet un abaissement de l'énergie nécessaire à la réaction appelée **énergie d'activation**. Le catalyseur offre aux réactifs mis en jeu un parcours énergétique simplifié ou abaissé, donc plus économique, tout en garantissant le même résultat final. Notons qu'un catalyseur, s'il accélère une réaction, ne peut rien contre la thermodynamique. Il ne catalysera aucune réaction thermodynamiquement défavorable.
- **Catalyseur** : Un catalyseur est une substance qui augmente notablement la vitesse d'une réaction sans être transformée de façon transitoire dans le processus réactionnel puis, du moins en principe, totalement régénérée. La présence du catalyseur ne modifie pas l'enthalpie libre de la réaction considérée et donc l'état d'équilibre susceptible d'être atteint en fin de réaction. Ceci implique que le catalyseur d'une réaction catalyse également la réaction inverse [48].

➤ **Photocatalyse hétérogène :** Le terme de photocatalyse a été introduit dans les années 1930 [49]. Il est à l'heure actuelle encore beaucoup sujet de débats. Par exemple, pour certains, l'idée de réaction photocatalytique n'est pas correcte [50]. Ils expliquent que lors d'une réaction photocatalytique, la lumière remplace le catalyseur, lequel est un réactif. En réalité, le terme de photocatalyse est plus large, et l'on s'accorde à dire qu'il est défini comme une modification de la vitesse d'une réaction chimique sous l'action de la lumière en présence d'une substance, appelée « **photocatalyseur** » [51,47].

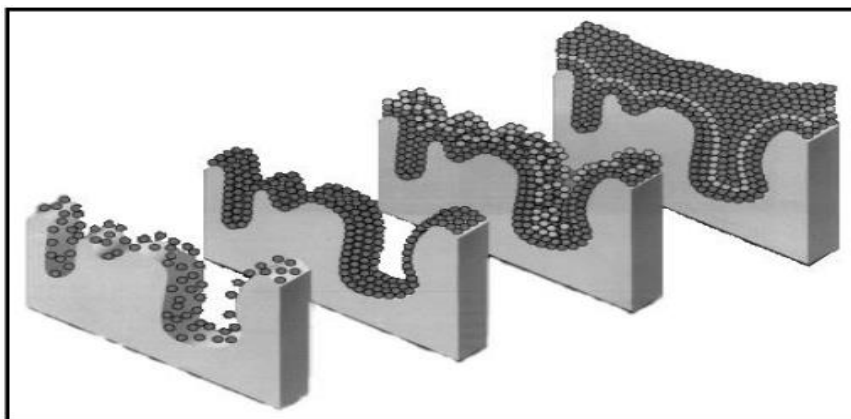
Il existe une très grande variété de catalyseurs, chacun adapté à la réaction souhaitée.

Selon qu'ils sont solubles ou non dans le milieu réactionnel en jeu, on parle de catalyse homogène ou de catalyse hétérogène.

**La photocatalyse** est un cas particulier de cette catalyse hétérogène déclenchée par l'irradiation des matériaux semi-conducteurs avec des photons d'énergie adaptée au solide. Elle permet l'oxydation rapide jusqu'à la minéralisation complète de nombreux composés organiques, azotés....ect adsorbés sur le catalyseur. Il faut en effet qu'il y ait transfert de masse du polluant de la phase fluide vers la surface du catalyseur pour qu'il puisse y avoir réaction. L'adsorption est la première étape nécessaire à toute réaction catalytique hétérogène [52].

### II.3. Phénomène d'adsorption sur un matériau catalyseur

L'adsorption est un phénomène d'interface [53], c'est l'interaction entre une molécule adsorbable (adsorbat) et la surface d'un solide ( le catalyseur hétérogène) [54]. Il s'agit d'un processus de la plus grande importance en ce qui concerne le comportement des substances tant inorganiques qu'organiques dans les eaux naturelles, car il influe autant sur la distribution des substances dissoutes et particulières que sur les propriétés des particules en suspension. Ce phénomène peut se manifester entre un solide et un gaz, ou entre un solide et un liquide [53].



**Figure II.1 :** représentation de phénomène d'adsorption [55].

### **II.3.1. Types d'adsorption**

Selon les types et la nature des interactions adsorbat-adsorbant ou les forces qui maintiennent les adsorbats sur la surface du solide , on distingue deux types d'adsorptions : [56]

#### **II.3.1.1 Adsorption chimique (chimisorption)**

C'est une adsorption de type chimique, qui résulte des forces de liaisons de nature chimiques covalentes ou ioniques entre l'adsorbat et l'adsorbant, avec mise en commun ou transfert d'électrons, il y a donc des ruptures et créations de liaisons chimiques en surface entre l'adsorbat et les sites actifs de l'adsorbant.

La chimisorption se caractérise par :

- Une augmentation de la quantité de matière adsorbée avec la température ;
- Une chaleur dégagée durant l'adsorption comparable à la chaleur de réaction (de 40 à 100 KJ/mol), environ 10 fois supérieure à l'adsorption physique ;
- La non-réversibilité ;
- Une spécificité marquée, dans le sens que sur un adsorbant déterminé se fixent certains adsorbats ; [57]

#### **II.3.1.2 Adsorption physique (physisorption)**

C'est une adsorption de type physique, qui se produit lorsque les forces qui fixent l'adsorbat dans une couche à la surface de l'adsorbant sont du même ordre que les forces de Van der Waals.

Ce type d'adsorption se caractérise par :

- La rapidité dans l'établissement de l'équilibre entre la phase adsorbée et la phase fluide ;
- Une chaleur d'adsorption sensiblement du même ordre que la chaleur de liquéfaction du gaz adsorbé :
- Une réversibilité relativement facile et une absence de spicificité [57].

**Tableau II.1:** Différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique [58].

| <i>propriétés</i>           | <i>Adsorption physique</i>                                              | <i>Adsorption chimique</i>                   |
|-----------------------------|-------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------|
| Types de liaison            | Liaison de Van Der Waals                                                | Liaison chimique                             |
| Température de processus    | Relativement faible comparé à la température d'ébullition de l'adsorbat | Plus élevée que la température de l'adsorbat |
| Individualité des molécules | L'individualité des molécules est conservée                             | Destruction de l'individualité des molécules |
| Désorption                  | Facile                                                                  | Difficile                                    |
| Cinétique                   | Rapide, indépendante de la température                                  | Très Lente                                   |
| Chaleur d'adsorption        | Inferieur à 10Kcal/mole                                                 | Supérieur à10 Kcal/mole                      |
| Energie de liaison          | 0et 40KJ/mol                                                            | >40KJ/mol                                    |
| Etat de surface             | Adsorption en plusieurs couches possible                                | Adsorption en monocouche                     |

### II.3.2. Cinétiques d'adsorption

On peut décrire un processus d'adsorption à l'aide d'une isotherme d'adsorption. Une telle isotherme est une courbe qui représente la relation entre la quantité de soluté adsorbé par unité de masse d'adsorbant  $q_e$  ou  $X/m$  et la concentration de soluté en solution  $C_e$ .

On obtient une telle courbe à partir des résultats d'essais de laboratoire effectués à une température constante. Pour ce faire, on introduit des quantités connues d'adsorbant dans des volumes d'eau à traiter et, après un temps de contact donné, on mesure la concentration résiduelle de soluté en solution [59].

La quantité de soluté adsorbé est calculée à l'aide de l'équation:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m} = \frac{X}{m}$$

Où :  $C_0$  : concentration initiale de soluté (mg/L)

$C_e$  : concentration de soluté à l'équilibre (mg/L)

$q_e$  : quantité de soluté adsorbé à l'équilibre par unité de poids de l'adsorbant (mg/g)

$X$  : quantité de soluté adsorbé à l'équilibre (mg);  $X = (C_0 - C_e) \cdot V$

$m$  : masse d'adsorbant (g)

$V$  : volume de la solution (L)

Certains auteurs ont compilé de nombreuses isothermes de Langmuir et ont constaté qu'elles présentaient 4 types, qui ont été reliés assez précisément à divers modes de fixation [59].

#### II.3.2.1 Classification des isothermes d'adsorption.

Tous les systèmes adsorbant-adsorbât ne se comportent pas de la même manière. Expérimentalement, on distingue quatre classes principales nommées : S (Sigmoidale), L (Langmuir), H (Haute affinité) et C (partition Constante). La figure (II.5) présente cette classification [60].

Après cette description nous abordons l'interprétation des différentes classes d'isothermes. Nous commençons par la plus fréquente : l'isotherme de Langmuir.

### **a - Classe L**

Les isothermes de classe L présentent, aux faibles concentrations de la solution, une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption. Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles. Elle est souvent observée quand les molécules sont adsorbées à plat, ce qui minimise leur attraction latérale. Elle peut également apparaître quand les molécules sont adsorbées verticalement et lorsque la compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté est faible. Dans ce cas, l'adsorption des molécules isolées est assez forte pour rendre négligeable les interactions latérales [60].

### **b- Classe S**

Les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut. Les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules (adsorption coopérative), ceci est dû aux molécules qui s'attirent par des forces de Van Der Waals, et se regroupent en îlots dans lesquels elles se tassent les unes contre les autres. Ce comportement est favorisé, d'une part, quand les molécules de soluté sont adsorbées verticalement comme c'est le cas des molécules possédant un seul groupe fonctionnel et d'autre part, quand les molécules se trouvent en compétition d'adsorption forte avec le solvant [60].

### **c- Classe H**

La partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution. Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes. L'isotherme de classe H est aussi observée lors de l'adsorption de micelles ou de polymères formées à partir des molécules de soluté [60].

### **d- Classe C**

Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à un palier. La linéarité montre que le nombre de sites libres reste constant au cours de l'adsorption. Ceci signifie que les sites sont créés au cours de l'adsorption. Ce qui implique que les isothermes de cette classe sont obtenues quand les molécules de soluté sont capables de modifier la texture du substrat en ouvrant des pores qui n'avaient pas été ouverts préalablement par le solvant [60].

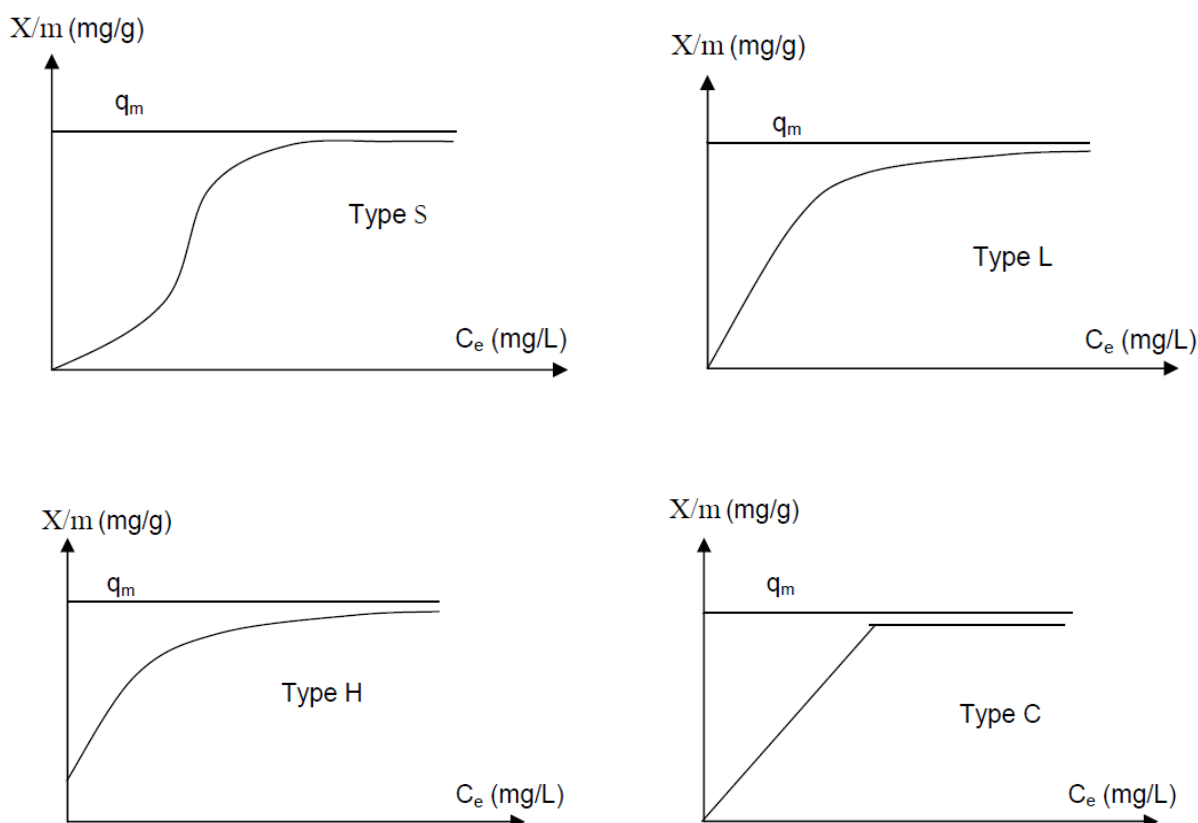


Figure II.2 : Les isothermes d'adsorption en phase liquide [59].

### II.3.3 Modèles d'adsorptions

D'assez nombreux auteurs ont proposé des modèles théoriques ou empiriques, pour décrire la relation entre la masse d'adsorbât fixée à l'équilibre et la concentration sous laquelle elle a lieu. Il s'agit de relations non cinétiques que l'on nomme **isothermes**. Ces modèles peuvent illustrer des adsorptions en mode statique ou dynamique. Dans ce qui suit nous exposerons quelques modèles utilisés en mode statique. En pratique, on observe qu'une masse d'adsorbant ne peut fixer une quantité illimitée de substance : elle se sature. Ce phénomène de saturation n'est pas expliqué par tous les modèles ; nous exposerons dans ce qui suit que les modèles les plus utilisés [61].

### II.3.3.1 Modèle de Freundlich

En 1906 Freundlich a édité un modèle qui porte son nom. C'est une équation empirique utilisée pour décrire les systèmes hétérogènes. Caractérisés par le facteur  $1/n$  d'hétérogénéité elle décrit l'adsorption réversible et n'est pas limitée à la formation de la monocouche.

Il peut être décrit par l'équation suivante :

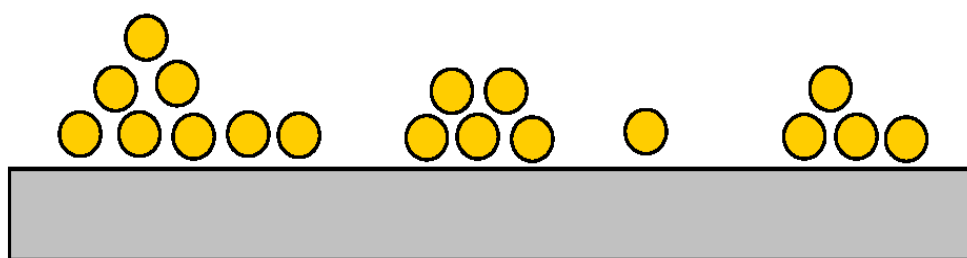
$$Q_e = K.C_e^{1/n}$$

$(Q_e)$ : est la concentration en colorant d'équilibre sur l'absorbant (mg/g),

$(C_e)$ : est la concentration en colorant d'équilibre en solution (mg/L),

**K**: est la constante de Freundlich (L/g) qui indique la capacité de sorption du adsorbant,

$1/n$  : est le facteur d'hétérogénéité [61].



**Figure II.3** : Modèle d'adsorption en multicouche selon Freundlich [62].

### II.3.3.2 Modèle de Langmuir

En 1916 Langmuir a édité un nouvel modèle qui porte encore son nom. C'est un modèle dérivée d'un mécanisme cinétique proposé qui permet de calculer la quantité adsorbée maximale et la constante d'adsorption, il a été développé initialement pour interpréter l'adsorption des gaz sur une surface homogène [63].

Le modèle de Langmuir suppose que l'adsorption a lieu sur les sites de même énergie et qu'il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées. Son équation ci-dessous est

applicable à l'adsorption monomoléculaire : [62]

$$C_e / Q_e = 1 / Q_{\max} K + C_e / Q_{\max}$$

Avec :

**C<sub>e</sub>** : Concentration en adsorbat à l'équilibre (mol.l<sup>-1</sup>) ou (mg.l<sup>-1</sup>).

**Q<sub>e</sub>** : Quantité adsorbée à l'équilibre (mol.g<sup>-1</sup>) ou (mg.g<sup>-1</sup>).

**Q<sub>max</sub>** : Quantité maximale adsorbable par le catalyseur (mol.g<sup>-1</sup>) ou (mg.g<sup>-1</sup>).

**K** : Constante cinétique d'adsorption de Langmuir (l.mg<sup>-1</sup>. min<sup>-1</sup>).



**Figure II.4** : Modèle d'adsorption selon Langmuir [62].

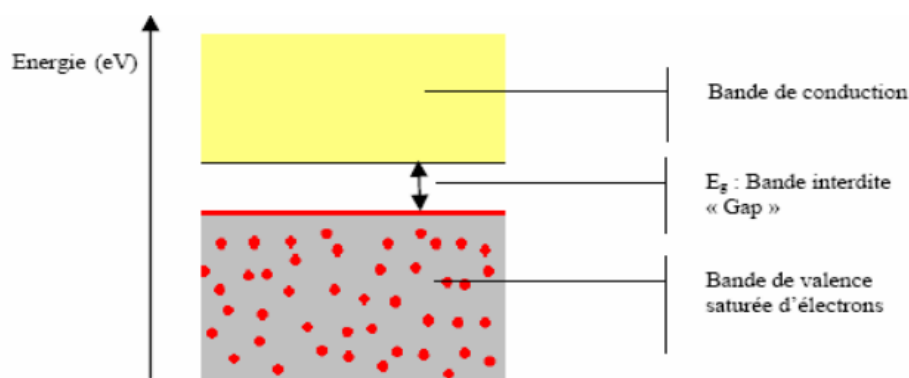
## II.4 Généralités sur les oxydes semi-conducteurs à propriétés photocatalytiques

Les oxydes métalliques représentent une grande partie des semi-conducteurs utilisés pour leurs propriétés photocatalytiques. La liste des principaux solides est présentée dans le tableau II-2, avec les valeurs des potentiels de leur bande de valence (B.V), bande de conduction (B.C), l'énergie du gap et la longueur d'onde permettant d'activer le catalyseur. Pour franchir ce gap, la radiation doit être égale ou inférieure à l'énergie du gap [64].

**Tableau II.2:** Positions des bandes de différents semi-conducteurs aux propriétés photocatalytiques en solution aqueuse à pH = 1 [64].

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

Un semi-conducteur possède, comme les isolants, une bande d'énergie interdite entre sa bande de conduction et de valence. Cependant, sous l'effet d'un apport énergétique (élévation de température, champ magnétique, absorption de lumière), supérieur ou égal à la largeur de la bande interdite « Gap », certains de ses électrons de valence (liés à leurs atomes) peuvent être promus dans la bande de conduction et devenir des électrons de conduction. La place laissée vacante dans la bande de valence est appelée lacune électronique ou « trou ». Il y a formation d'une paire électron/trou. Si, au cours de son déplacement, l'électron de conduction ainsi formé reprend sa place originale dans la bande de valence, on parle de recombinaison directe électron/trou [65].



**Figure II.5 :** Bandes électroniques d'un matériau semi-conducteur [65].

Parmi la liste des semi-conducteurs cités dans le tableau II.2,  $\text{TiO}_2$  s'est avéré le plus approprié pour la plupart des applications environnementales courantes. Comme l'on peut voir sur le graphique de la figure II-5, ces dix dernières années, le nombre de travaux sur  $\text{TiO}_2$  comme photocatalyseur a fortement augmenté. En effet, il est biologiquement et chimiquement inerte, résiste à la corrosion chimique et est très peu cher. D'autre part, le  $\text{TiO}_2$  présente un intérêt spécial car il utilise une partie de la lumière solaire, ceci étant dû à une séparation énergétique appropriée entre la B.V. et la B.C. L'oxyde de zinc,  $\text{ZnO}$ , semble tout aussi utilisable que le  $\text{TiO}_2$ , mais il ne résiste pas aux solutions acides. D'autres semi conducteurs absorbent quant à eux une grande partie du spectre de la lumière solaire mais sont dégradés durant leur utilisation au cours des cycles photocatalytiques [64].

### II.4.1 Dioxyde de titane $\text{TiO}_2$

#### a. Caractéristiques du l'oxyde de titane

Parmi les divers photocatalyseurs, l'oxyde de titane  $\text{TiO}_2$  est à l'heure actuelle le semi conducteur le plus efficace et le plus étudié, du fait de sa forte activité photocatalytique, de sa nom toxicité et de sa stabilité, il est utilisé dans la fabrication de peintures (55-60%), de plastiques (15-20%) et de papier (15%). Il est aussi employé dans la pigmentation d'encre d'imprimerie, de caoutchouc, de textiles, de fibres synthétiques, de céramiques, de ciments blancs et de cosmétiques.

Il peut être utilisé soit sous forme de poudre dans l'eau (destruction de polluants, pesticides, colorants) avec séparation et recyclage en fin de traitement, soit sous forme déposée sur support (fibres de verre, tissus, plaques).

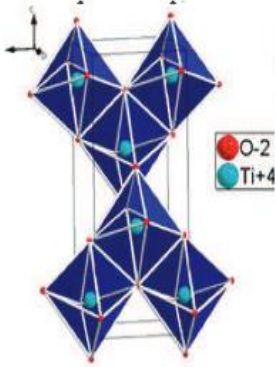
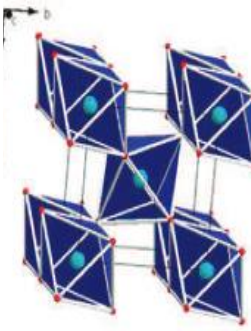
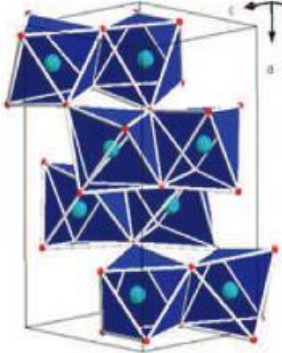
Les propriétés et les applications exceptionnelles de  $\text{TiO}_2$  dépendent de son état cristallin de phase, sa dimension et sa morphologie [66].

#### b. Structures de dioxyde de titane $\text{TiO}_2$

Le  $\text{TiO}_2$  existe sous plusieurs formes allotropiques selon la température de prétraitement et dont les principales sont l'anatase, brookite et rutile tableau II.2. L'anatase (structure quadratique) est prédominant lorsque la température est inférieure à  $600^\circ\text{C}$ . A mesure que la température augmente, la forme brookite instable (structure orthorombique) se forme. La forme rutile (structure quadratique) devient prédominante autour de  $900^\circ\text{C}$ . De point de vue activité photocatalytique, l'anatase est celui qui donne les meilleurs résultats. Notons cependant que le dioxyde de titane pris comme modèle DEGUSSA P25 est un mélange de 80 % et 20%

respectivement d'anatase et de rutile [67,68]. Cette différence observée au niveau de l'activité, certains auteurs l'ont attribuée à un degré d'hydroxylation élevé de la surface de l'anatase par rapport au rutile [68,69].

**Tableau II.3 :** Caractéristiques cristallographiques des principales formes de  $\text{TiO}_2$  [70].

| Nom                        | Dioxyde de titane , titania                                                                                                       |                                                                                                                                   |                                                                                                                                                                                |
|----------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Formule chimique           | $\text{TiO}_2$                                                                                                                    |                                                                                                                                   |                                                                                                                                                                                |
| Masse molaire<br>g/mol     | 79,890                                                                                                                            |                                                                                                                                   |                                                                                                                                                                                |
| Apparence                  | Solide blanc                                                                                                                      |                                                                                                                                   |                                                                                                                                                                                |
| Phase cristalline          | anatase                                                                                                                           | rutile                                                                                                                            | brookite                                                                                                                                                                       |
| Système cristallin         | quadratique<br>                                | quadratique<br>                               | orthorhombique<br>                                                                        |
| Paramètres<br>de maille(Å) | <ul style="list-style-type: none"> <li><math>a = 3,7852 \text{ Å}</math> ;</li> <li><math>c = 9,5139 \text{ Å}</math>.</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li><math>a = 4,5933 \text{ Å}</math> ;</li> <li><math>c = 2,9592 \text{ Å}</math>.</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li><math>a = 5,4558 \text{ Å}</math> ;</li> <li><math>b = 9,1819 \text{ Å}</math> ;</li> <li><math>c = 5,1429 \text{ Å}</math>.</li> </ul> |
| Gap (ev)                   | 3,2                                                                                                                               | 3                                                                                                                                 | 3,4                                                                                                                                                                            |

### **c. Les avantages de l'application de $\text{TiO}_2$ comme catalyseur**

- $\text{TiO}_2$  est biologiquement et chimiquement assez inerte.
- $\text{TiO}_2$  est peu coûteux et réutilisable.
- Il n'induit pas de résistance au transfert de masse.
- Il peut être utilisé aux conditions ordinaires (atmosphériques, l'oxygène étant employé comme oxydant)
- $\text{TiO}_2$  peut mener à la minéralisation du carbone organique en  $\text{CO}_2$ .
- $\text{TiO}_2$  a une stabilité chimique relativement élevée en grande partie disponible, non toxique [71].

## **II.4.2 L'oxyde de zinc ( $\text{ZnO}$ )**

L'oxyde de zinc ( $\text{ZnO}$ ) est un semi-conducteur qui a été étudié dans les années 70. Cet oxyde se présente généralement sous la forme d'une poudre blanche communément appelée « zinc blanc » ou « blanc de zinc » non soluble dans l'eau. Il est présent dans la nature sous forme de zincite[72].

### **II.4.2.1 Les propriétés de $\text{ZnO}$**

#### **a) Propriétés physiques**

- Le  **$\text{ZnO}$**  est un semi-conducteur à large bande interdite (3.37 eV à la température ambiante).
- Il a une importante énergie de liaison des excitons (60 MeV) avec une conductivité naturelle de type **n**.
- Il est transparent dans le visible et dans le proche infrarouge.
- Il possède une mobilité électrique élevée et une forte luminescence à la température ambiante. [73]

#### **b) Propriétés cristallographiques**

L'oxyde de zinc appartient à la classe cristalline  $P6_3mc$ . Il se cristallise en un réseau hexagonal de type Wurtzite :

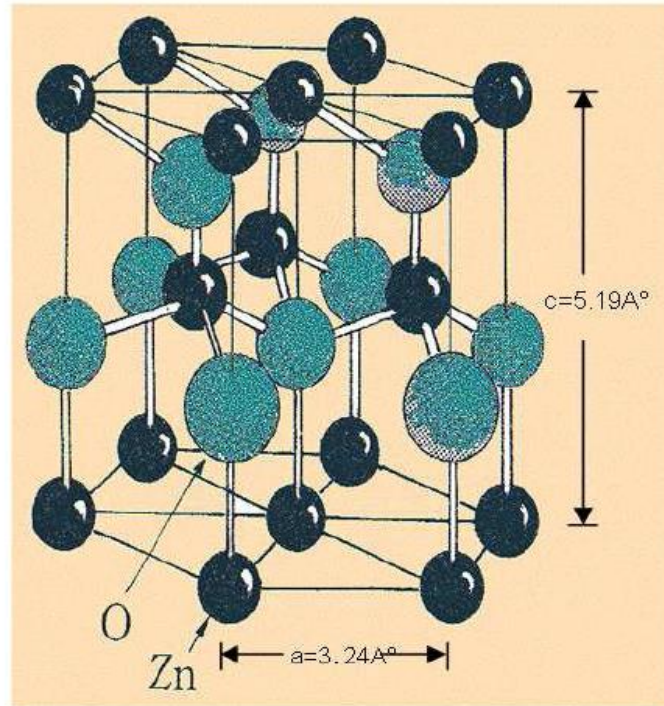
$$a=b=3,2499 \text{ \AA}, c=5,2060 \text{ \AA}, \alpha=\beta=90^\circ \text{ et } \gamma=120^\circ$$

La structure Wurtzite contient quatre atomes par maille dont les positions sont :

$$\text{O}^{2-} : (0, 0, 0) ; (2/3, 1/3, 1/2)$$

$$\text{Zn}^{2+} : (0, 0, 3/8) ; (2/3, 1/3, 7/8)$$

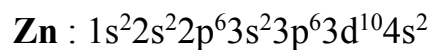
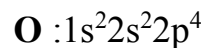
Dans lequel les ions d'oxygènes  $\text{O}^{2-}$  sont disposés suivant un réseau de type hexagonal compact, et où les ions de zinc  $\text{Zn}^{+2}$  occupent la moitié des positions interstitielles tétraédriques ayant le même arrangement que les ions d'oxygène (**Figure II.6**)



**Figure II.6** : Structure cristalline du ZnO. [74]

### c) Propriétés électroniques

On rappelle que les structures électroniques de bande d'oxygène et du zinc sont :



Les états 2p de l'oxygène forment la bande de valence et les états 4s du zinc constituent la bande de conduction du semi-conducteur ZnO.

#### **d) Propriétés chimiques et catalytiques**

- L'efficacité de l'oxyde de zinc est essentiellement due au degré de perfection du réseau cristallin, et aux propriétés semi-conductrices (lacunes, atomes en positions interstitiels,...) [75].
- L'oxyde de zinc est utilisé en tant que piège et capteur chimique de gaz ( $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ) [76-77].
- Il peut jouer le rôle de catalyseur photochimique pour un certain nombre de réactions d'oxydation comme l'ozone et réduction du bleu de méthylène, la synthèse du peroxyde d'hydrogène [78].
- Les couches minces de ZnO ont été aussi utilisées pour catalyser la réaction de dépôt de cuivre [79].

### **II.5 Applications de l'oxyde de zinc**

- Il est très utilisé dans l'industrie de caoutchouc de grosse consommation, avec 57% du marché.
- L'industrie de la peinture l'utilise également beaucoup car il permet d'obtenir un grand pouvoir couvrant, une meilleure rétention de la couleur.
- Utilisé comme un protecteur contre les rayons ultraviolets, du fait de sa capacité à absorber ces rayonnements.
- Il entre également dans l'industrie des céramiques, en participant à la fabrication du verre, de la porcelaine et des frittés [80].
- Ce composé a d'autres atouts tels que sa non toxicité et un faible coût d'utilisation.
- l'oxyde de zinc en couche mince à de multiples applications, il occupe une place importante dans l'industrie électronique [81].
- Il considère comme un élément de base dans la structure des photopiles solaires [82].

### **II.6 Principe de la photocatalyse hétérogène**

Le principe de la photo catalyse hétérogène est basé sur la génération de photo électrons( $e^-$ ) dans la bande de conduction et de trou ( $h^+$ ) dans la bande de valence du semi- conducteur (SC) après exposition à la lumière de longueur d'onde supérieure ou égale à l'énergie de la bande

interdite. les charges  $e^-/h^+$  migrent à la surface du semi-conducteur où elle servent de site redox pour la destruction de polluants adsorbés [83,84,85].

La figure II.7 montre comment les espèces oxydantes sont générées quand un photocatalyseur est irradié par une lumière d'énergie  $h\nu > E_g$  et leur mode d'action sur l'eau et les polluants.

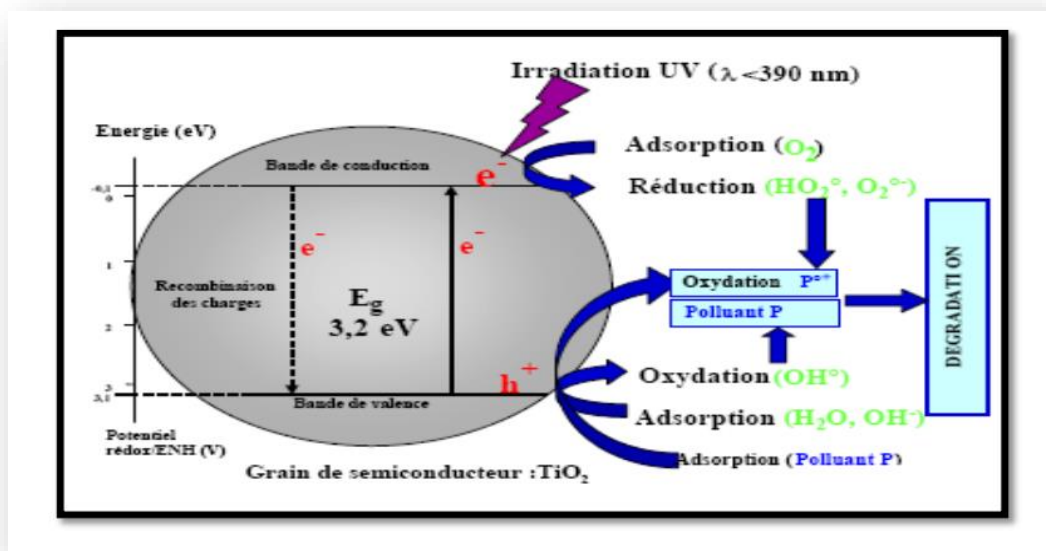


Figure II.7 : schéma montrant le principe de la photocatalyse [86].

Le mécanisme de photocatalyse pour l'oxydation de polluants organiques, représenté schématiquement sur la Figure II.8 est encore aujourd'hui sujet à discussion [87] et tous les moyens d'oxydation ne sont pas déterminés avec certitude :

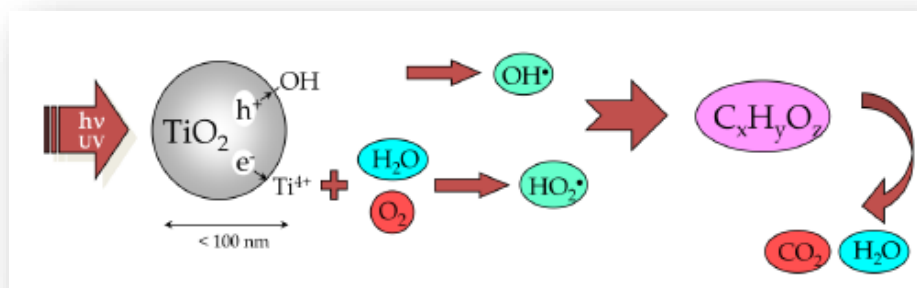
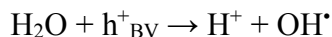


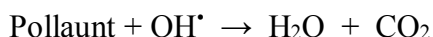
Figure II.8 : Représentation schématique du mécanisme de photocatalyse pour l'oxydation de polluants organiques [86].



- ✓ Les trous réagissent avec l'eau et les polluants organiques adsorbés à la surface du semi-conducteur, suivant les réactions :



- ✓ Les radicaux hydroxyles formes principes également à la dégradation des polluants :



L'excitation du semi-conducteur peut être de nature électrique ou photochimique. Dans ce dernier cas, la différence d'énergie entre la bande de valence et la bande de conduction détermine la longueur d'onde d'irradiation.

### II.7 Facteurs influençant la photocatalyse hétérogène

Les principaux facteurs influençant la photocatalyse sont :

#### II.7.1 Influence de la concentration en catalyseur

La concentration optimale en catalyseur dépend des conditions expérimentales et de la géométrie du photoréacteur. Herrmann [87] a reporté que la vitesse initiale de dégradation d'une grande variété de matières organiques, en utilisant un photoréacteur statique ou dynamique, est directement proportionnelle à la concentration du catalyseur à faible concentration puis devient indépendante de la concentration du catalyseur [TiO<sub>2</sub>]. Un optimum est atteint correspondant à l'absorption complète des photons par le TiO<sub>2</sub>. Pour des grandes concentrations en catalyseur, la solution devient opaque et un effet d'écran apparaît empêchant la pénétration de la lumière au centre du réacteur et par conséquent affecte le rendement photocatalytique de la réaction.

#### II.7.2 Influence de la concentration du polluant

Généralement, la cinétique de dégradation d'un composé suit le modèle de Langmuir-Hinshelwood (L-H) confirmant le caractère hétérogène du système photocatalytique [87]. Ce modèle permet d'évaluer la vitesse de dégradation d'un polluant organique à différentes concentrations. Ce modèle a été développé à l'origine pour décrire des réactions hétérogènes en

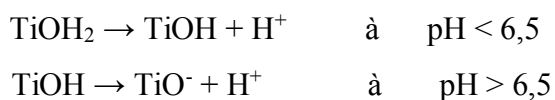
phase gazeuse [88]. Il a été employé par la suite pour la première fois par Ollis [89] pour décrire des réactions liquide-solide.

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.

### II.7.3 Influence du pH sur les réactions photocatalytiques

Le pH d'une solution aqueuse affecte la charge de surface et la taille des agrégats de  $\text{TiO}_2$ . Le pH pour lequel la charge de surface de l'oxyde est nulle, s'appelle point de charge zéro ( $\text{pH}_{\text{PZC}}$ ). Il est 6,5 environ pour le  $\text{TiO}_2$ . Avant et après ce pH, la surface de l'oxyde est chargée par des  $\text{H}^+$  selon les réactions :



Dans ces conditions, la dégradation photo catalytique des composés organiques ionisés est très affectée par le pH. Une solution très acide semble être préjudiciable et une solution très basique semble être favorable. La variation est très faible ou inexistante pour une solution à pH neutre [90].

### II.7.4 Influence du flux lumineux

La vitesse des réactions de dégradation des composés organiques par photocatalyse dépend nécessairement de l'intensité de la source lumineuse [91].

La littérature mentionne que l'augmentation de l'intensité d'irradiation conduit globalement à une amélioration de la dégradation des composés polluants.

Pour ce qui concerne l'énergie solaire, il y a environ 5 % de cette énergie qui peut exciter le catalyseur pour des réactions de photocatalyse, le reste de l'énergie solaire contribue seulement à augmenter la température de la solution.

### **II.7.5 Influence de la structure cristalline**

Le rendement photo catalytique du catalyseur varie considérablement en fonction de sa structure cristalline qui existe sous trois principales formes: anatase, rutile, et brookite. La brookite n'est pas suffisamment stable pour être utilisé en photocatalyse. La structure cristalline du rutile est plus dense, sa bande interdite a une largeur de 3,0 eV, tandis que celle de l'anatase est de 3,2 eV. Les photons absorbés ont donc une longueur d'onde inférieure à 414 nm pour le rutile et 388 nm pour l'anatase.

Des travaux comparant l'activité photocatalytique de l'anatase et du rutile ont montré. Que la vitesse de recombinaison des paires ( $e^-/h^+$ ) est plus importante pour le rutile que pour l'anatase [92] ce qui limite la formation des radicaux et ralentit par la suite la dégradation des polluants.

### **II.7.6 Influence de la surface spécifique et de la taille des particules**

La taille des particules qui est inversement proportionnelle à sa surface spécifique possède une importance primordiale dans le rendement photo catalytique. La diminution de la taille des particules est suggérée diminuer la probabilité de recombinaison des paires électrons trous ( $e^-/h^+$ ) [93]. Ismat et al. [94] ont étudié la photo dégradation de 2-chlorophénol solutions sous irradiation UV en utilisant  $TiO_2$  anatase avec différentes tailles moyenne (12, 17, 23 nm). Les auteurs ont trouvé une meilleure photo réactivité de l'anatase de taille 17nm.

### **II.7.7 Influence de la composition aqueuse**

L'efficacité du traitement photo catalytique est idéale dans de l'eau déminéralisée car la présence de certains anions et cations comme  $SO_4^{2-}$ ,  $HCO_3^-$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Na^+$  et  $Mg^{2+}$  liés au particules de  $TiO_2$  ou près de sa surface diminue l'adsorption des polluants et peut diminuer la dégradation des polluants. Certains anions peuvent également piéger les espèces réactives. Par exemple, les bicarbonates ( $HCO_3^-$ ) réagissent avec les radicaux  $OH^\bullet$  et forment des radicaux carbonates ( $CO_3^{\bullet-}$ ) moins actifs [95].

### **II.7.8 Influence de l'oxygène dissous**

La dégradation photo catalytique des polluants organiques fait intervenir l'oxygène dissous dans l'effluent afin d'assurer la minéralisation complète des polluants :



L'oxygène intervient comme un accepteur d'électron, il limite ainsi la recombinaison des paires électrons/trous en formant  $O_2^{\bullet -}$ . Il augmente alors la cinétique de dégradation des polluants. L'eau peut s'oxygéner par simple agitation.

### II.7.9 Influence de la température

Le système photo catalytique ne nécessite pas l'apport de chaleur, du fait qu'il s'agit d'un processus d'activation photonique. La majorité des photos réactions sont non sensibles aux petites variations de température. La diminution de la température favorise l'adsorption qui est un phénomène spontanément exothermique. Au contraire, quand la température augmente au dessus de  $80^\circ$ , l'adsorption exothermique des polluants est défavorisée [96].

## II.8 Composés organiques traités par la photocatalyse

### II.8.1 Acides carboxyliques

Le traitement photocatalytique des acides carboxyliques concerne un grand nombre d'industries (nucléaire, agroalimentaire, etc.) où ils sont abondamment employés comme agents nettoyants entre autres. Les acides carboxyliques sont progressivement dégradés en  $CO_2$  et  $H_2O$ . Seul l'acide formique l'est en une seule étape [97].

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

Lors de la dégradation des acides carboxyliques, l'attaque directe des fonctions carboxyliques par les trous positifs  $h^+$  de la bande de valence de  $TiO_2$  est connue sous le nom de réaction « photo-Kolbe » [98].

### II.8.2 Phénols, Acide benzoïque et dérivés (composés aromatiques)

La dégradation du phénol et de ses dérivés a été largement étudiée [99-100] car ces composés sont présents dans de nombreux effluents industriels. Leur structure est relativement simple et comporte un cycle aromatique. Le mécanisme de dégradation du phénol peut varier suivant la concentration initiale de ce composé. Dans une gamme de concentration inférieure à

100 mg/L, le mécanisme privilégié est l'attaque par les radicaux  $\cdot\text{OH}$  et l'hydroxylation du cycle comme première étape de la dégradation [101-102]. Pour des concentrations très élevées, supérieures à 1g/L, la surface de  $\text{TiO}_2$  est plus largement couverte par le phénol adsorbé et moins de photons parviennent à activer la surface du catalyseur. Le mécanisme de destruction du phénol par génération de radicaux hydroxyles et hydroxylations successives devient alors minoritaire. Cependant le phénol est tout de même dégradé par la formation de composés peroxydés à la surface du catalyseur [101].

### **II.8.3 Composés chlorés**

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

La dégradation de ces composés par photocatalyse a été étudiée. Elle est possible mais demande un contrôle soigné des intermédiaires de réaction. Certaines études ont en effet démontré la présence d'autres composés organochlorés très toxiques parmi les sous-produits de dégradation de ces composés [102-103]. La minéralisation complète a toutefois été atteinte.

### **II.8.4 Composés azotés**

La dégradation des composés azotés comme les amines ou les amides par photocatalyse conduit à la formation de  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$  ou  $\text{N}_2$  selon le pH, la concentration en oxygène dissout et l'état d'avancement de la réaction [104]. Par exemple, les groupements amines et amides sont majoritairement minéralisés en ions  $\text{NH}_4^+$  alors que les groupes hydroxylamine du N-hydroxysuccinimide étaient photocatalytiquement convertis majoritairement en ions  $\text{NO}_3^-$  [105].

Il a aussi été prouvé que, dans le cas de composés (ici l'amarante, colorant alimentaire) présentant une fonction azoïque (double liaison  $-\text{N}=\text{N}-$ ), l'azote de la double liaison était directement minéralisé et dégagé sous forme de diazote  $\text{N}_2$  [106]. La rupture de la liaison C-N semble plus rapide que la rupture de la liaison C-C par photocatalyse [107].

### **II.8.5 Composés soufrés**

La photodégradation des composés soufrés a été assez peu étudiée, bien qu'ils soient présents en quantités importantes dans les résidus pétroliers responsables de nombreuses pollutions marines. A part quelques travaux récents [108-109], le sujet est assez peu exploré dans la littérature. L'oxydation photocatalytique du 2-méthylthiophène a, par exemple, été effectuée dans une suspension aqueuse de  $\text{TiO}_2$ , auquel un solvant a été ajouté pour dissoudre le composé. Des intermédiaires hydroxylés tels que les hydroxythiophènes ont été détectés, suggérant une dégradation par attaque de radicaux hydroxyles sur le cycle thiophène [110].

### **II.8.6 Substances humiques**

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

La minéralisation totale par photocatalyse de substances humiques est possible et conduit à la formation de nombreux intermédiaires réactionnels, dont certains sont biodégradables, ce qui est intéressant pour les traitements biologiques et certains réfractaires à la photocatalyse [111].

### **II.8.7 Pesticides**

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

Certaines équipes mettent en garde contre l'apparition de sous- produits de dégradation plus toxiques que le produit initial [111].

### II.8.8 Huiles

Les dérivés huileux peuvent être dégradés par photocatalyse, même en présence d'eau marine salée. La photodégradation semble produire des sous-produits moins dangereux que la combustion [111].

### II.8.9 Colorants

Les colorants ont une source de pollution aquatique majeure dans plusieurs pays en voie de développement ayant une forte activité textile comme le Vietnam, le Maroc et la Tunisie avec lesquels le LACE est en collaboration. 700000 tonnes de colorants sont produites annuellement dans le monde, la moitié étant constituée par des colorants azoïques. La part rejetée comme effluent est estimée à 15% de ce total. Les colorants textiles sont souvent peu biodégradables et s'accumulent dans l'environnement. Les colorants alimentaires semblent en revanche plus accessibles à la biodégradation. La première étape de la dégradation photocatalytique de colorants azoïques est parfois la rupture de la double liaison - N=N-, provoquant une décoloration de l'effluent. Le modèle de LH semble adapté pour décrire la cinétique de photodégradation de bon nombre de colorants [111].

## II.9 Les applications de la photocatalyse hétérogène

La photocatalyse trouve son application dans différents domaines :

- ✓ Application dans le revêtement autonettoyant de surfaces (verre, métaux, bétons, ciments,...)
- ✓ Purification de l'eau.
- ✓ Potabilisation de l'eau.
- ✓ Purification de l'air.
- ✓ Agent antibactérien.
- ✓ Élimination des odeurs.
- ✓ Minéralisation totale des pesticides.
- ✓ Décoloration d'effluents aqueux colorés (industries textiles). [111,112]

### ❖ **Traitement de l'eau**

La dépollution des eaux usées et l'assainissement des réserves d'eau potable sont aujourd'hui une préoccupation majeure. Parmi les progrès dans le traitement de l'eau, les procédés d'oxydation avancés(POA) apportent une solution en prouvant leur efficacité. Permettent la minéralisation en milieu aqueux des molécules organiques toxiques pour l'homme et pour l'environnement. Dans un contexte à fort d'ensoleillement comme c'est le cas de notre pays, l'utilisation des radiations solaire pour le traitement de la pollution chimique et microbienne dans l'eau serait un atout. la partie des rayonnements UV dans le spectre solaire qui est susceptible d'activer le catalyseur représente 4-5% du spectre solaire.

## **II.10 Avantages et inconvénients de la photocatalyse hétérogène**

### ✓ **Les avantages**

- Installation simple, dégradation efficace des organiques.
- Minéralisation complète.
- Processus pouvant être exécuté à la basse température .
- Pas d'additif chimique.
- Pas de résidus polluants.
- TiO<sub>2</sub> Synthétise à partir d'éléments disponible industriellement sans nuisance écologique.
- Destruction par minéralisation complète des polluants (COV) à température ambiante
- Effet bactéricide fort.
- Destruction possible d'une grande variété de composés organiques.
- Aucun après traitement n'est nécessaire puisque les polluants organiques peuvent être minéralisés.
- Régénération sur place de l'adsorbant épuisé et destruction possible de la matière organique adsorbée.

- Procédé favorisé par rayonnement solaire, ayant pour résultat le bas coût énergétique.
- Faible perte d'adsorbants dus à l'usure qui se produit dans la régénération thermique [113].

### ✓ **Les inconvénients**

- Eaux usées troubles posent des problèmes sur la dégradation photocatalytique.
- Récupération nécessaire du photocatalyseur après réaction.
- Efficacité et durée de vie de la lampe limitée.
- Limitation par le transfert de masse.
- Colmatage des filtres [114].



*2<sup>eme</sup> partie :*

*Etude*

*Expérimentale*

*« Les hommes éprouvent une grande joie à la vue de la couleur, l'œil en a besoin comme il a besoin de lumière »*

*Goethe, La théorie des lumières, 1810*



## *Chapitre III*

### *Adsorption et dégradation photocatalytique des colorants*

### III.1. Produits chimiques utilisés

#### III.1.1. Colorants

Les polluants modèles utilisés dans cette étude sont : le bleu de méthylène (**BM**) et le bleu de bromothymol (**BBT**). Quelques caractéristiques des deux polluants sont rassemblées dans les tableaux suivants :

**Tableau III.1** : Propriétés physico-chimiques du Bleu de Méthylène

| Nom usuel                          | Bleu de Méthylène ou Chlorure de méthylthioninium |
|------------------------------------|---------------------------------------------------|
| Famille                            | Colorant basique                                  |
| Formule brute                      | $C_{16}H_{18}N_3ClS$                              |
| Masse molaire (g/mol)              | 319.85                                            |
| Solubilité dans l'eau (g/l) à 20°C | 40                                                |
| Point de fusion (°C)               | 180                                               |
| pH                                 | 5.9                                               |
| $\lambda_{max}$ (nm)               | 665                                               |
| Source                             | Fluka Analytical .                                |

**Tableau III.2** : Propriétés physico-chimiques du Bleu de Bromothymol

| Nom usuel                          | Bleu de Bromothymol ou dibromothymol sulfonephthaléine. |
|------------------------------------|---------------------------------------------------------|
| Famille                            | Colorant sulfonophtaléines                              |
| Formule brute                      | $C_{27}H_{28}Br_2O_5S$                                  |
| Masse molaire (g/mol)              | 624,40                                                  |
| Solubilité dans l'eau (g/l) à 20°C | 19.85                                                   |
| Point de fusion (°C)               | 204                                                     |
| $\lambda_{max}$ (nm)               | 612                                                     |
| Source                             | BIOCHEM Chemopharma.                                    |

### **III.1.2 Catalyseurs**

#### **▪ Dioxyde de titane**

Le dioxyde de titane  $\text{TiO}_2$  est le photocatalyseur le plus souvent utilisé grâce à sa grande efficacité. Dans notre étude nous avons utilisé  $\text{TiO}_2$  commercialisé sous forme de poudre blanche, qui provient de Coopération Pharmaceutique Française 77000 Melun.

#### **▪ L'oxyde de zinc**

L'oxyde de zinc est aussi considéré comme un meilleur catalyseur pour la dégradation des polluants, on a utilisé  $\text{ZnO}$  commercialisé, en suspension de couleur blanche par la firme Riedel-dehaen (réf : AG-D-3016), avec une pureté de 99.95 %.

### **III.1.3. préparation des solutions de colorants BM et BBT**

Des solutions mères de BM et BBT avec une concentration de 100 mg/l ont été préparées en mélangeant une quantité de 100 mg de BM ou BBT dans une fiole de 1000 ml d'eau distillée. La solution mère a été convenablement diluée par l'eau distillée à la concentration initiale désirée.

### **III.1.4 Méthodes d'analyses**

#### **III.1.4.1. Spectrométrie d'absorption UV-Visible**

La spectrométrie est une méthode analytique quantitative qui consiste à mesurer l'absorbance d'une substance chimique donnée, généralement en solution. Son principe est basé sur la mesure de la différence entre la lumière incidente et la lumière transmise par la solution. En effet, lorsqu'une lumière d'intensité  $I_0$  passe à travers cette solution une partie de celle-ci est absorbée par le soluté, et l'autre partie sera transmise avec une intensité  $I$  inférieure à  $I_0$ . L'absorbance, est une valeur positive sans unité. Elle est d'autant plus grande que l'intensité transmise est faible.

Les spectres d'absorption UV-Visible, ainsi que les mesures d'absorbance ont été réalisés avec un spectromètre JENWAY 7305, les mesures ont été effectuées dans des cuves en plastique.



**Figure III.1 :** Spectromètre d'absorption UV-Visible.

#### **III.1.4.2. Détermination de la longueur d'onde maximale**

La longueur d'onde maximale des deux polluants ont été déterminé à partir le spectre d'absorption UV- Visible de la courbe de variation de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde  $ABS = f(\lambda)$ .

▪ Bleu de Méthylène :

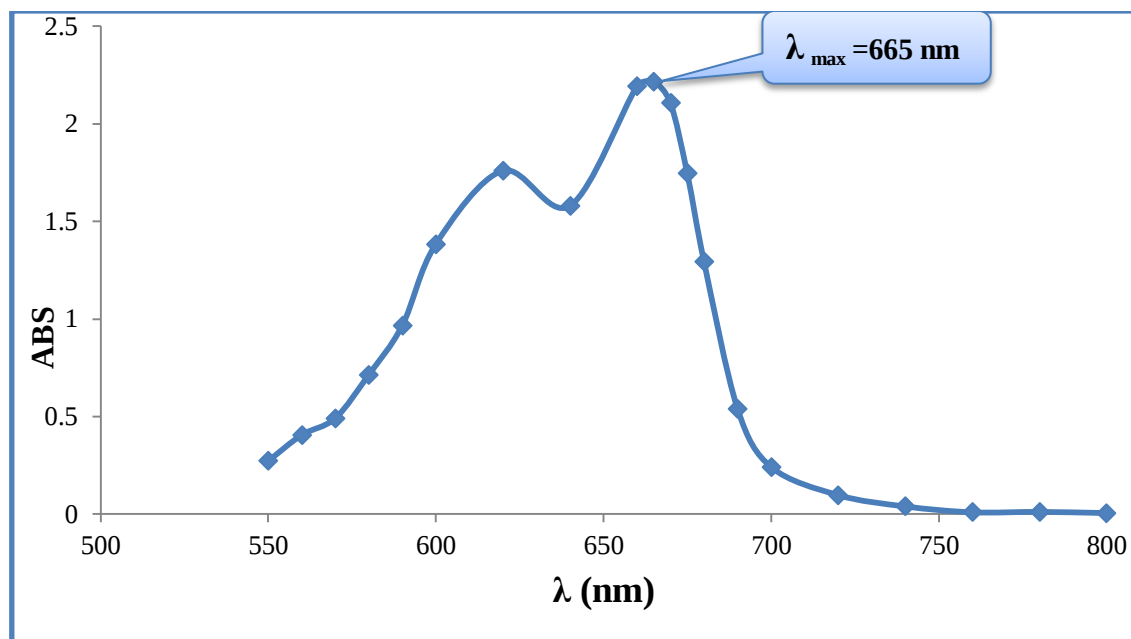


Figure III.2 : Spectre d'absorption UV-Visible de (BM) ABS = f(λ).

▪ Bleu de Bromothymol :

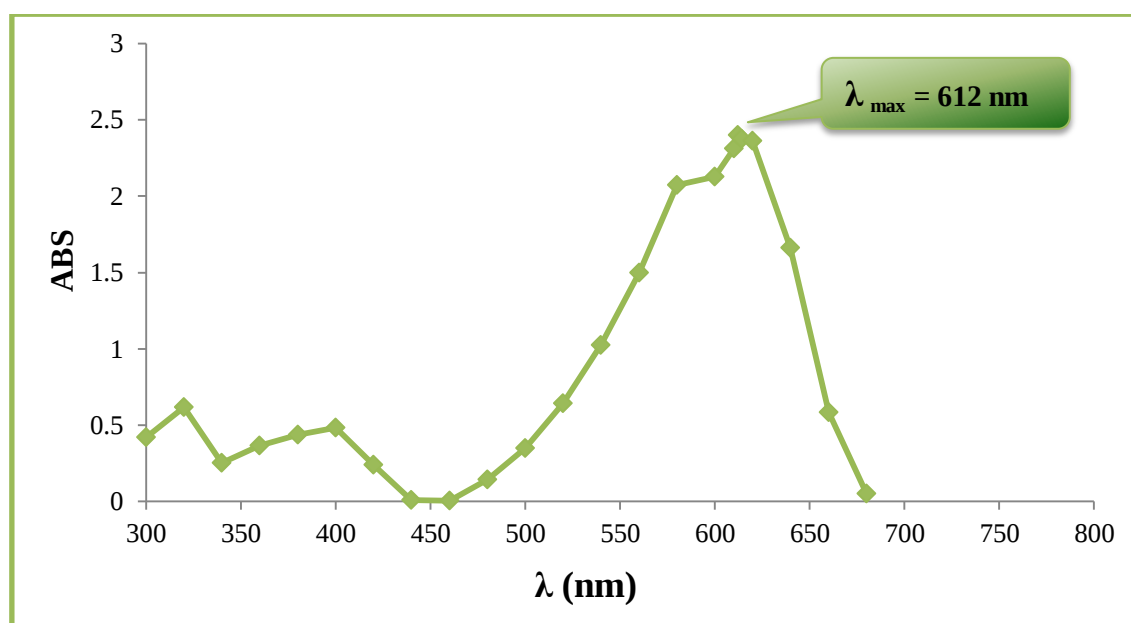


Figure III.3 : Spectre d'absorption UV-Visible de (BBT) ABS = f(λ).

### III.1.5. Courbe d'étalonnage

Des dilutions successives des solutions de concentrations bien déterminées ont été réalisées, ces dernières seront par la suite analysées par spectrophotométrie UV-Visible, afin d'établir les courbes d'étalonnages des deux polluants pour  $\lambda_{\max}$  de chaque polluant.

- **Bleu de méthylène :**  $\lambda_{\max} = 665 \text{ nm}$

Tableau III.3 : l'absorbance de différentes concentrations de (BM)

| C (mg/l) | 5     | 10    | 15    | 20    |
|----------|-------|-------|-------|-------|
| ABS      | 0.511 | 0.992 | 1.550 | 1.993 |

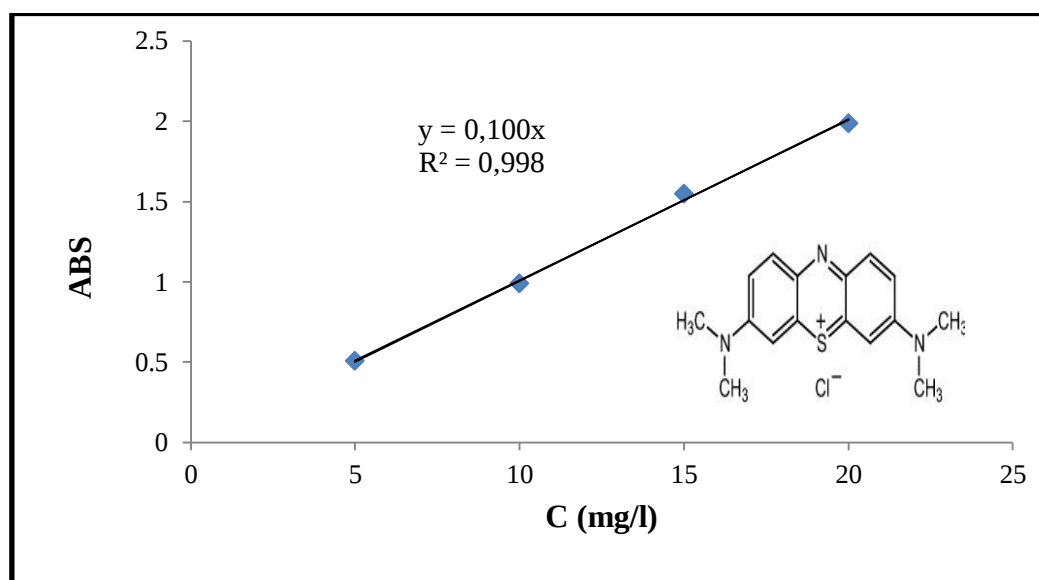
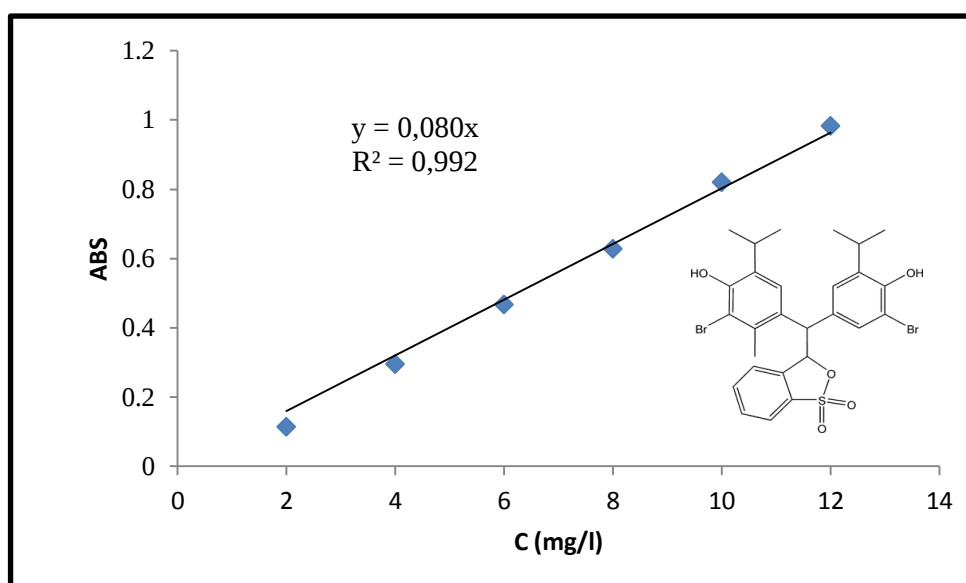


Figure III.4 : Courbe d'étalonnage de BM.

■ **Bleu de Bromothymol :  $\lambda_{\max} = 612 \text{ nm}$**

**Tableau III.4** : l'absorbance de différentes concentrations de (BBT)

| C (mg/l) | 2     | 4     | 6     | 8     | 10    | 12    |
|----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| ABS      | 0.311 | 0.295 | 0.466 | 0.628 | 0.820 | 0.982 |



**Figure III.5** : Courbe d'étalonnage de BBT.

### III.1.6. Caractérisation des catalyseurs

#### a. Détermination du point de charge nulle ( $PH_{PZC}$ )

Le  $pH_{pzc}$  ou pH du point de charge zéro ou nulle, correspond à la valeur de pH pour laquelle, la charge nette de la surface des adsorbants (catalyseurs) est nulle [115]. Ce paramètre est très important dans les phénomènes d'adsorption, surtout quand des forces électrostatiques sont impliquées dans les mécanismes.

Dans notre étude, nous avons appliqué cette méthode sur les deux oxydes ZnO et TiO<sub>2</sub> afin de déterminer le  $pH_{pzc}$  de chacun des deux. Il suffit de placer 60ml de NaCl (0.01N) dans un flacon fermé et ajuster le pH de chacun (valeurs comprises entre 2 et 12) par addition de solution de NaOH (1N) ou HCl (0.1N). On ajoute ensuite à chaque flacon 60 mg d'échantillon à caractériser (ZnO ou TiO<sub>2</sub>). Les suspensions être maintenues en agitation, à température ambiante, pendant 24h, et le pH final est alors déterminé. On porte sur un graphe  $pH_f = f(pH_i)$ , l'intersection de la courbe avec l'axe qui passe par le zéro donne le  $pH_{pzc}$ .

Les résultats obtenus sont représentés sur les deux figures ci-dessous :

▪  $pH_{pzc}$  pour ZnO :

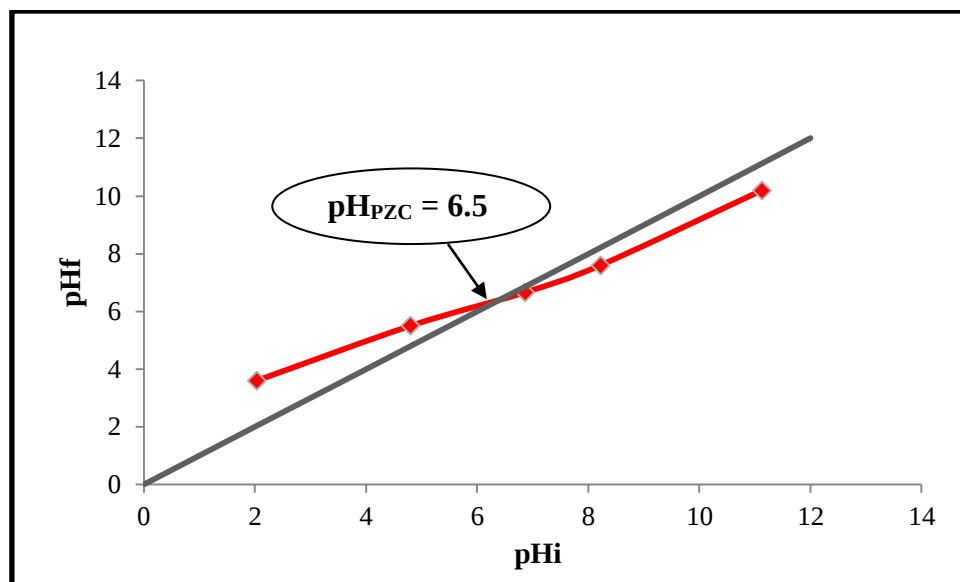


Figure III.6 : courbe de  $pH_{pzc}$  de ZnO.

D'après ces résultats, le point d'intersection entre les deux courbes correspond au  $pH_{pzc}$  qui est égale à 6.5 pour le ZnO. Pour des valeurs de pH inférieures à  $pH_{pzc}$ , la surface du catalyseur est chargée positivement, et pour des valeur de pH supérieurs de  $pH_{pzc}$  la surface du catalyseur est chargée négativement.

▪ pHpzc pour TiO<sub>2</sub> :

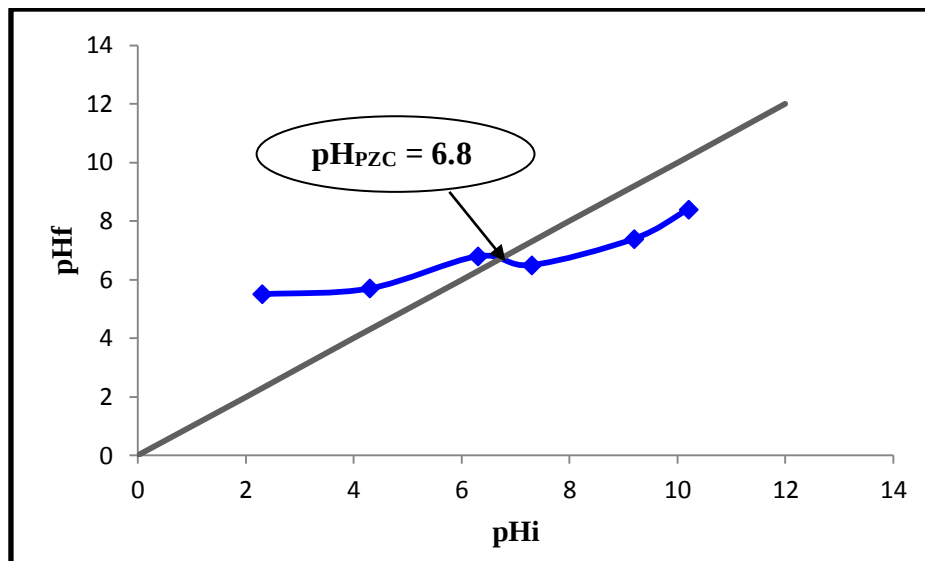


Figure III.7 : courbe de pH<sub>PZC</sub> de TiO<sub>2</sub>.

La figure 7 indique que le pH<sub>PZC</sub> de TiO<sub>2</sub> est **6.8**, donc la surface devient chargée positivement à pH < 6.8, négativement à pH > 6.8 et neutre à pH = 6.8. Pour ce dernier cas, ce point s'appelle le point de zéro charge.



**b. Caractérisation des oxydes par Diffraction des rayons X (DRX)**

La diffraction des rayons X est une méthode couramment utilisée pour la caractérisation structurale des matériaux. Elle permet de déterminer la structure et la phase cristalline des nanomatériaux étudiés, ainsi que la taille et l'orientation de leurs grains. Son principe repose sur la relation de Bragg :

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

Avec :

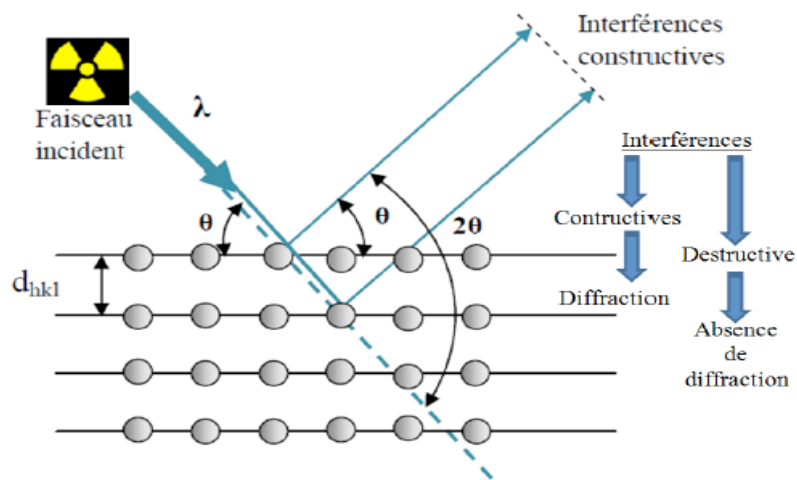
$d_{(hkl)}$  : distance inter-réticulaire (distance séparant les plans cristallins d'indices  $(hkl)$ ).

$\theta$  : angle d'incidence de rayons X sur la surface du matériau étudié.

$n$  : ordre de la diffraction.

$\lambda$  : longueur d'onde du faisceau de rayons X.

Cette relation prévoit les directions de diffraction des rayons X lorsqu'ils irradient un matériau cristallin en fonction de la distance inter-réticulaire (Figure 8).



**Figure III.8 :** Schéma de diffraction de Bragg.

Il existe plusieurs types de montage avec différentes configurations géométriques. La méthode de Bragg-Brentano est la plus couramment utilisée, et c'est sous cette configuration que nos échantillons ont été étudiés. Le dispositif expérimental est représenté à la figure 9. [116].

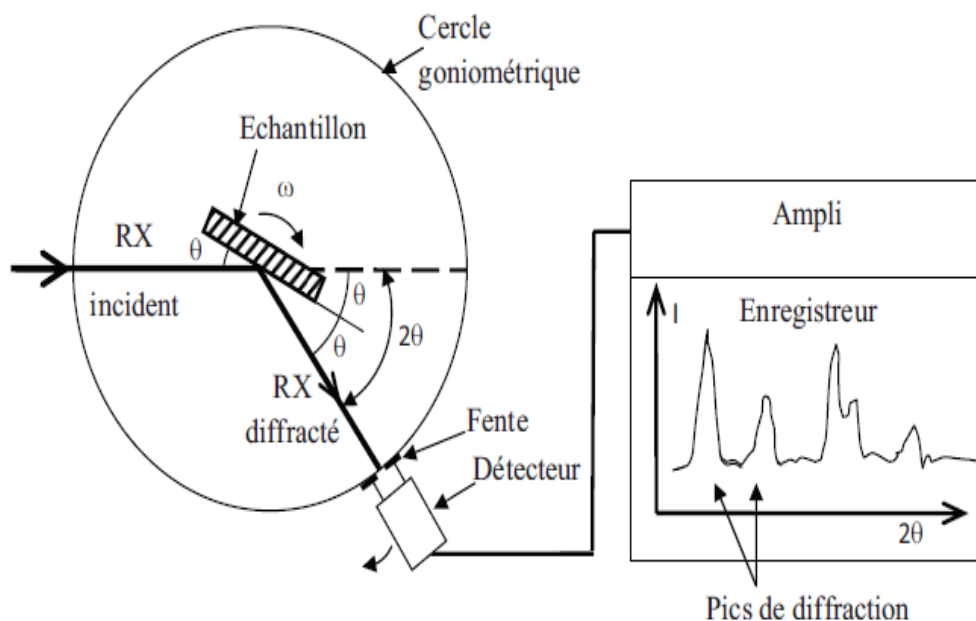


Figure III.9 : Schéma de fonctionnement d'un diffractomètre de rayons X.

### b.1. Détermination de la taille des poudres

La taille des poudres des différents échantillons a été déterminée à partir des spectres de diffraction, on utilise la relation de Scherrer : [117,118]

$$D = \frac{(0.94.\lambda)}{\beta .\cos\theta}$$

Où :

$D$  : la taille moyenne des cristallites

$\beta$  : le FWHM (la largeur à mi-hauteur)

$\theta$  : l'angle de diffraction

$\lambda$  : la longueur d'onde de la raie.

La diffraction des rayons X pour les deux catalyseurs  $\text{TiO}_2$  et  $\text{ZnO}$  est représentée par les deux spectres de DRX suivants :

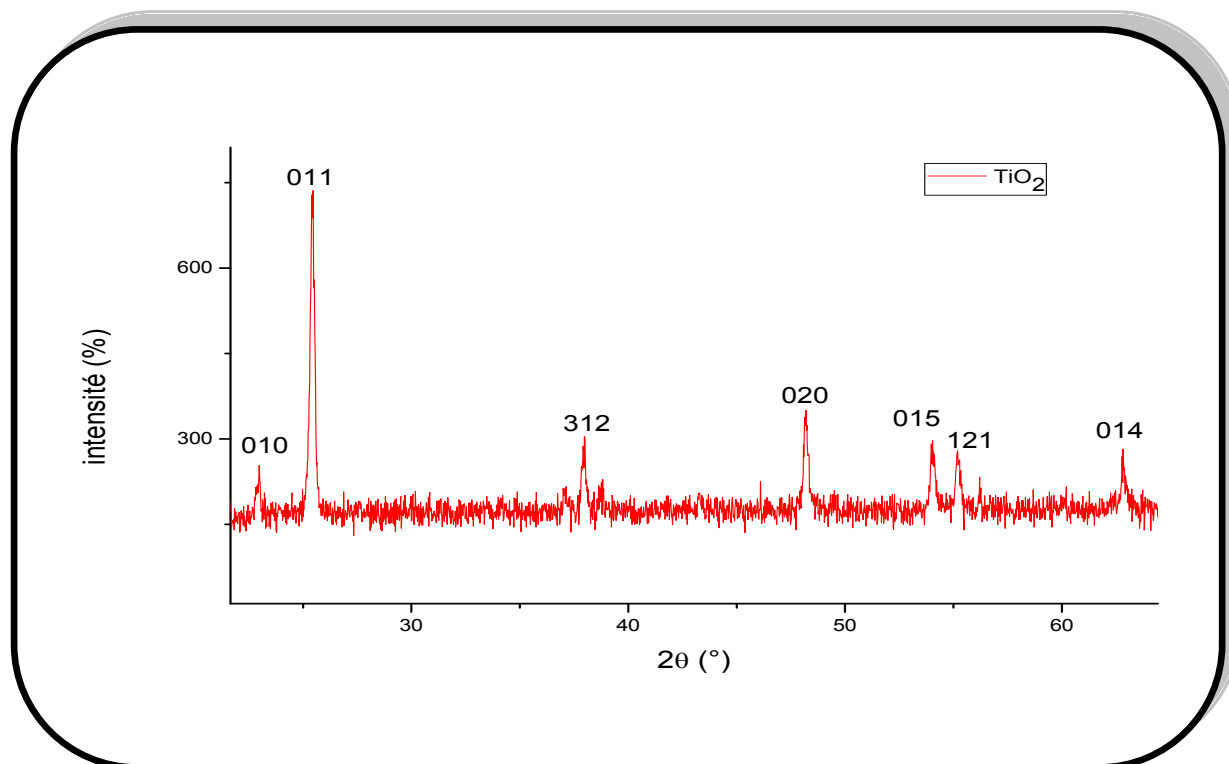


Figure III.10 : Spectre DRX de  $\text{TiO}_2$

Tableau III.5 : Propriétés cristallographiques de  $\text{TiO}_2$ .

| Oxyde          | $2\theta$ (deg°) | (hkl) | $d$ (°A) | $FWHM$ | $D$  | Paramètres de maille                      |
|----------------|------------------|-------|----------|--------|------|-------------------------------------------|
| $\text{TiO}_2$ | 25.46            | 011   | 3.5      | 0.23   | 6.43 | $a = b = 3.78$<br>$c = 9.51$              |
|                |                  |       |          |        |      | $\alpha = \beta = \gamma$<br>$= 90^\circ$ |

Les résultats obtenus montrent que le catalyseur  $\text{TiO}_2$  a une structure cristalline « Quadratique » de forme « Anatase ».

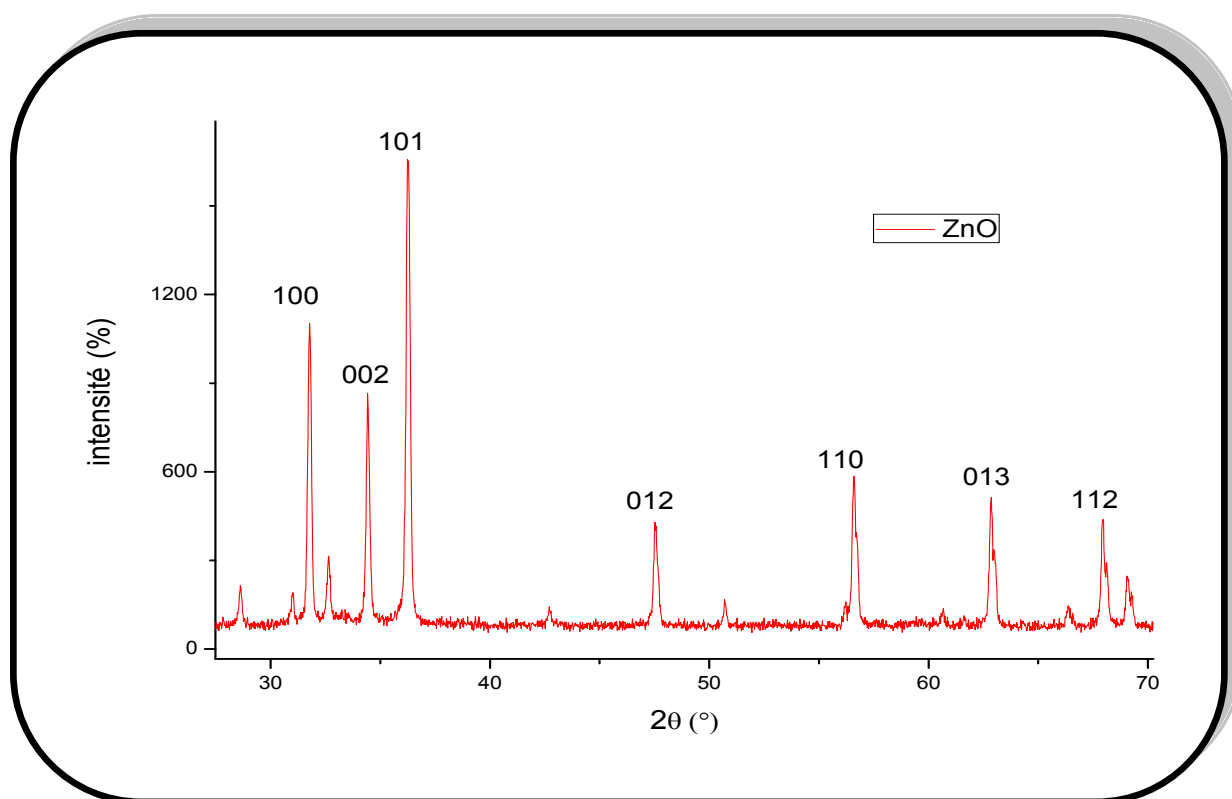


Figure III.11 : Spectre DRX de ZnO

Tableau III.6 : Propriétés cristallographiques de ZnO.

| Oxyde | $2\theta$ (deg°) | (hkl) | $d(^{\circ}A)$ | $FWHM$ | $D$  | Paramètres de maille                                    |
|-------|------------------|-------|----------------|--------|------|---------------------------------------------------------|
| ZnO   | 36.26            | 101   | 2.47           | 0.164  | 9.27 | $a = b = 3.24$<br>$c = 5.20$                            |
|       |                  |       |                |        |      | $\alpha = \beta = 90^{\circ}$<br>$\gamma = 120^{\circ}$ |

D'après les résultats obtenus, le catalyseur ZnO possède une structure cristalline « Hexagonale ».

*Adsorption*  
*des colorants*

### **III.2. Introduction**

L'adsorption à la surface du catalyseur est l'étape initiale précédant l'acte photocatalytique. Elle est le siège d'une interaction de la molécule à dégrader et de la surface du catalyseur. Ce sont en principe des molécules à l'état adsorbé qui conditionneraient la vitesse initiale de la photocatalyse.

L'adsorption d'un composé organique sur un solide dépend de plusieurs paramètres physico-chimiques, notamment la température, le pH du milieu et la concentration des substances présentes dans le mélange réactionnel. L'équilibre thermodynamique entre les espèces libres et celles adsorbées par le solide est atteint avec une vitesse plus au moins lente selon la nature à la fois de l'adsorbant et celle de l'adsorbat.

Dans le but de mettre en évidence les conditions optimales de la dégradation de notre colorant par photocatalyse, et pour s'assurer que la diminution de la coloration résulte bien d'une oxydation et non pas d'une simple adsorption physique du polluant sur la surface du catalyseur, nous avons d'abord commencé par l'étude de son adsorption sur  $\text{TiO}_2$  et  $\text{ZnO}$ . Cette étude comprend :

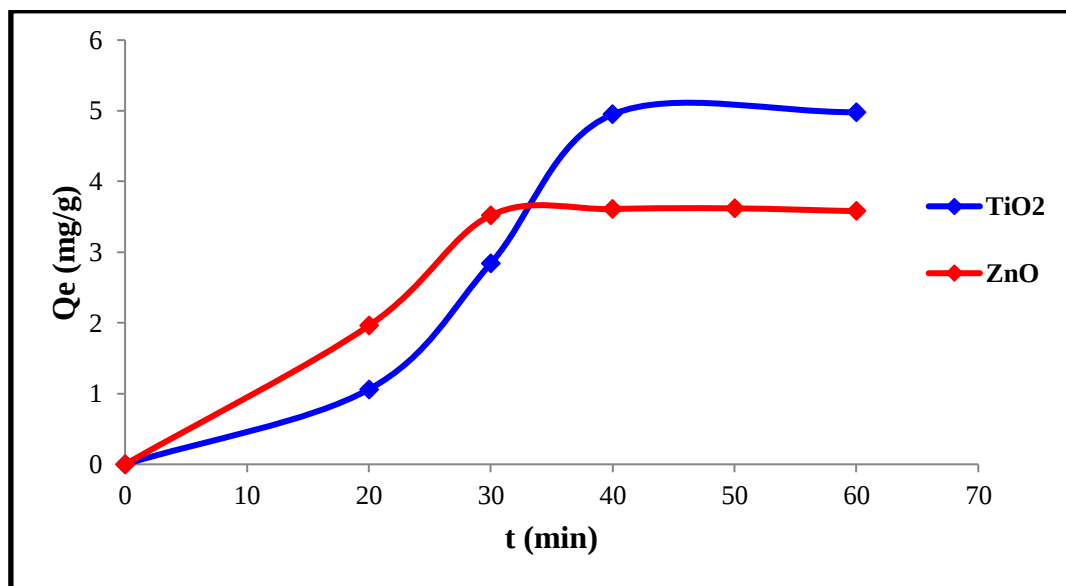
- La détermination du temps de contact nécessaire à l'établissement de l'équilibre adsorption du substrat étudié.
- Les cinétiques d'adsorption qui nous permettra de déterminer la cinétique de rétention du Bleu de méthylène et Bleu de Bromothymol avec  $\text{TiO}_2$  et  $\text{ZnO}$  et les constantes de vitesse d'adsorption.
- Les isothermes d'adsorption qui jouent un rôle important dans la détermination des quantités maximales d'adsorption. Cependant dans notre étude nous nous intéressons aux modèles théoriques de Langmuir et Freundlich.

### III.2.1 Etude de l'adsorption des colorants (BM) et (BBT) sur deux catalyseurs ( $\text{TiO}_2$ et $\text{ZnO}$ )

La capacité d'adsorption d'un adsorbant est définie comme étant la quantité du substrat (masse ou volume) adsorbée par unité du poids d'adsorbant pour une température donnée. Elle nécessite la prise en compte de nombreux paramètres aussi bien pour l'adsorbat (taille des molécules, solubilité dans l'eau, etc.) que pour l'adsorbant (surface spécifique, structure et type de particules, le constituant etc.).

#### III.2.1.1 Adsorption de BBT et BM avec $\text{ZnO}$ et $\text{TiO}_2$

Les expériences réalisées à l'obscurité consistent à introduire un volume de 250 ml d'une solution du colorant (BM) et d'une solution du colorant (BBT) à différentes concentrations allant de 5 à 25 mg/L dans le photoréacteur, avec une masse de 0.25g du  $\text{TiO}_2$  et  $\text{ZnO}$  en suspension, pendant 90 min, à une température  $T = 20^\circ\text{C}$  et sous agitation continue. On effectue des prélèvements à des intervalles du temps réguliers. L'analyse s'effectue par spectrophotomètre UV/Visible après filtration préalable des échantillons prélevés. Les résultats obtenus sur les deux catalyseurs étudiés sont illustrés sur la figure III.12 et III.13.



**Figure III.12 :** Cinétique d'adsorption de BM par  $\text{ZnO}$  et  $\text{TiO}_2$ .

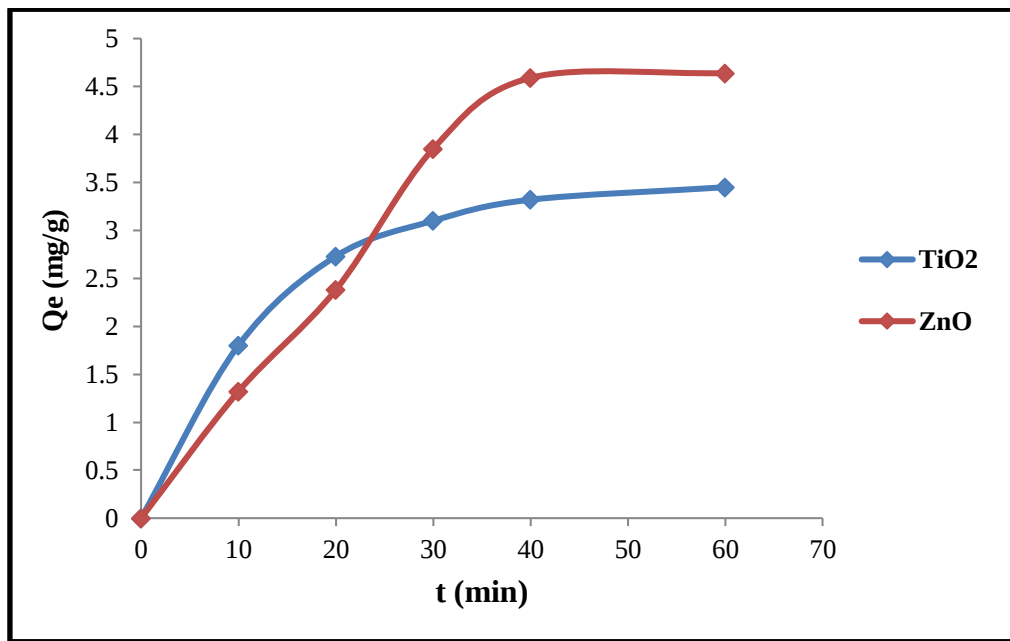


Figure III.13 : Cinétique d'adsorption de BBT par ZnO et TiO<sub>2</sub>.

On constate d'après les deux figures III.12 et III.13 pour les deux colorants étudiés, que la vitesse d'adsorption est rapide au début du processus au bout de 20 minutes et devient de plus en plus lente au cours du temps d'agitation pour atteindre l'équilibre à 45 minutes. Ceci est relatif à la grande disponibilité des sites actifs libres du support au début de l'expérience et qui devient faible au fur et à mesure qu'on avance dans le temps.

### III.2.2 Isotherme d'adsorption

Dans la perspective d'évaluer la quantité maximale d'adsorption du BM et BBT adsorbée sur les catalyseurs (TiO<sub>2</sub> et ZnO), une étude des isothermes d'adsorption a été réalisée. Les résultats de l'évolution de la quantité adsorbée des colorants BM et BBT sur les deux catalyseurs étudiés au cours du  $C_e$  (Concentration du colorant à l'équilibre du processus d'adsorption), sont représentés sur la figure III.14 et III.15.

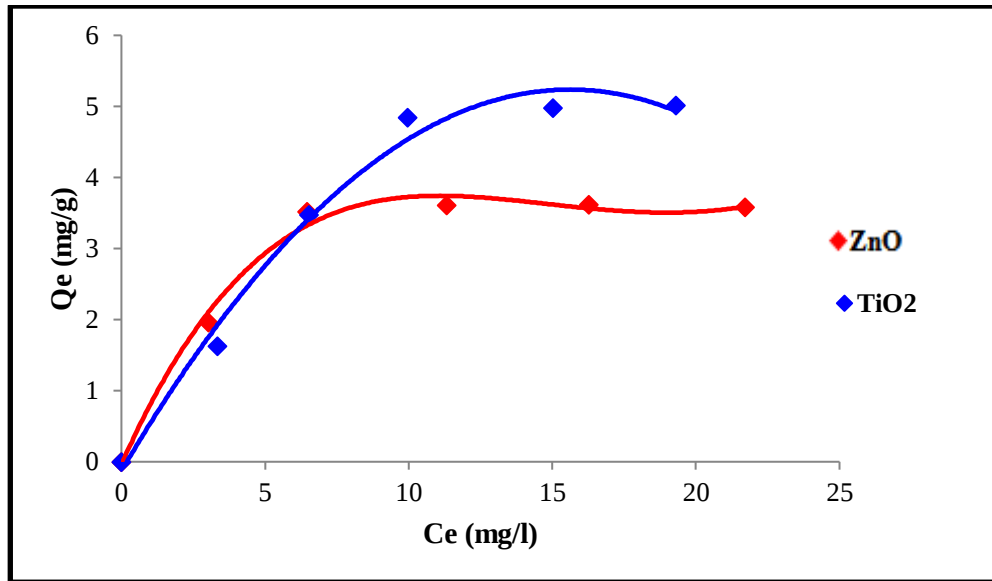


Figure III.14 : Isotherme d'adsorption du BM par ZnO et TiO<sub>2</sub>.

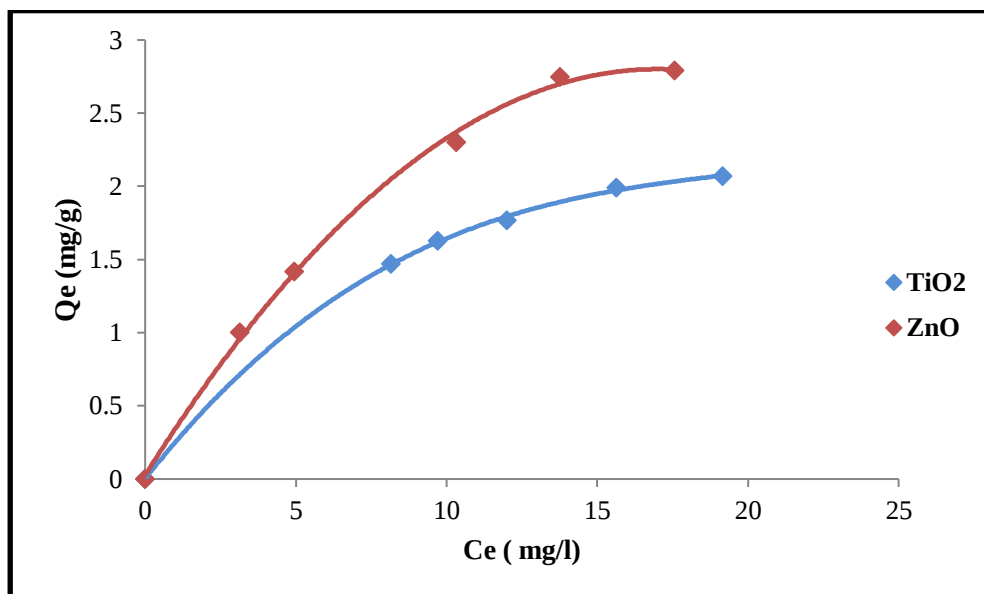


Figure III.15: Isotherme d'adsorption du BBT par ZnO et TiO<sub>2</sub>

D'après les deux figures III.14 et III.15 et les valeurs mentionnées dans l'annexe, on peut dire que l'augmentation de la concentration initiale en colorant, entraîne une augmentation de sa quantité adsorbée sur la surface des différents adsorbants utilisés.

Pour le BM et BBT, nous remarquons que toutes les isothermes d'adsorption obtenues ont une allure généralement similaire, elles indiquent que lorsque la concentration initiale du BM et BBT augmente, la quantité adsorbée augmente jusqu'à un palier indiquant la saturation de tous les sites de la surface des adsorbants.

Ces isothermes d'adsorption sont de **type L** (Langmuir) suivant la classification l'U.I.C.P.A, [119] c'est-à-dire ils s'adsorbent uniquement en surface pour former une **monocouche**.

### III.2.3 Modèle d'adsorption

La description des isothermes d'adsorption a été réalisée en appliquant les transformées linéaires des deux modèles sur les deux colorants BM et BBT avec les deux catalyseurs ZnO et TiO<sub>2</sub>:

❖ La forme linéaire de **Langmuir** :

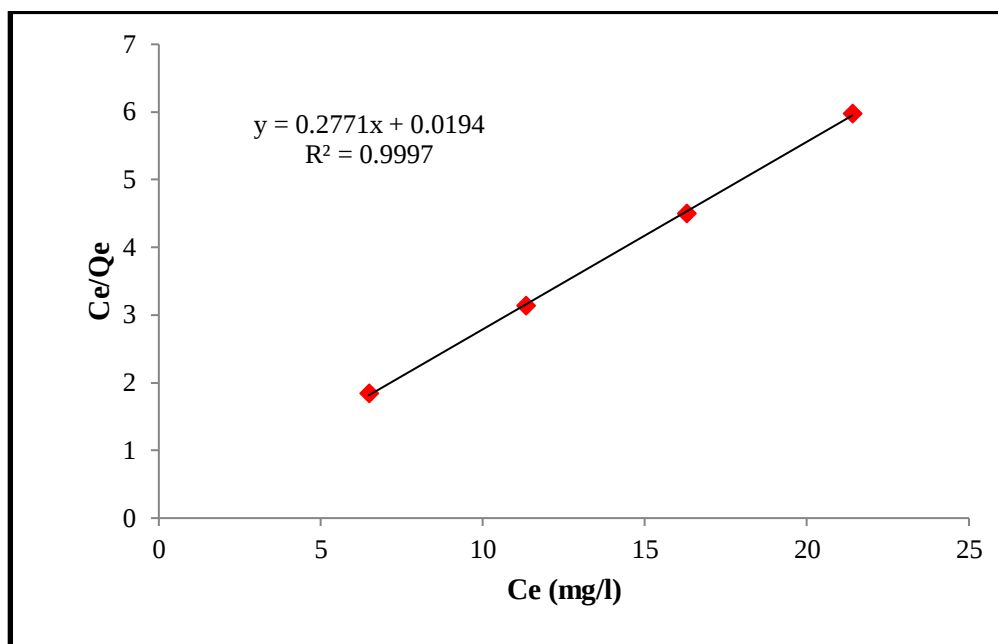
$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{K_L Q_{\max}} + \frac{C_e}{Q_{\max}}$$

❖ La forme linéaire de **Freundlich**:

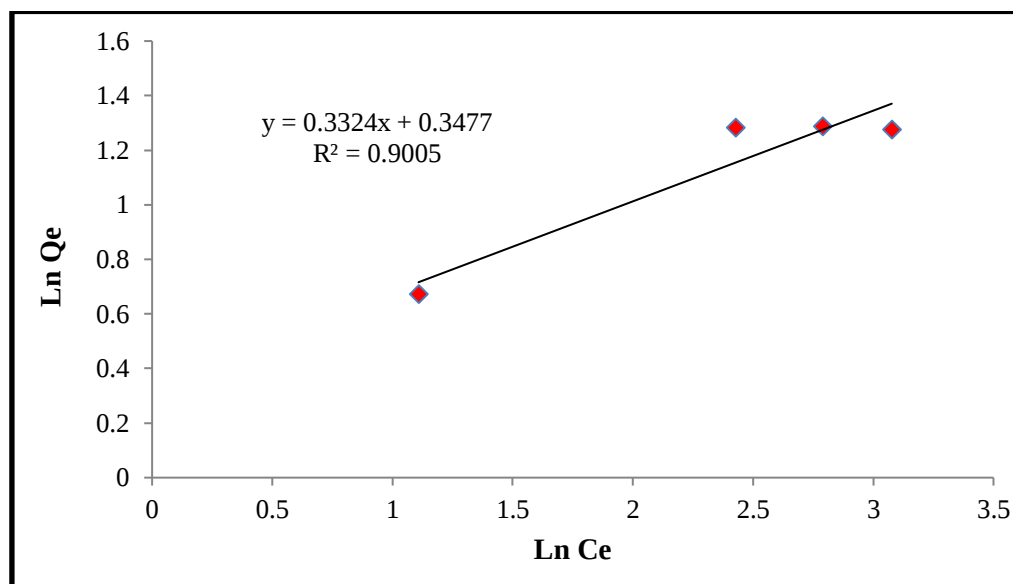
$$\ln Q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e$$

Les formes linéaires sont représentées sur les figures III.16, III.17, III.18 et III.19 pour BM et les figures III.20, III.21, III.22 et III.23 pour BBT avec les deux catalyseurs (ZnO et TiO<sub>2</sub>). Ces représentations donnent des droites plus ou moins ajustés aux modèles choisis.

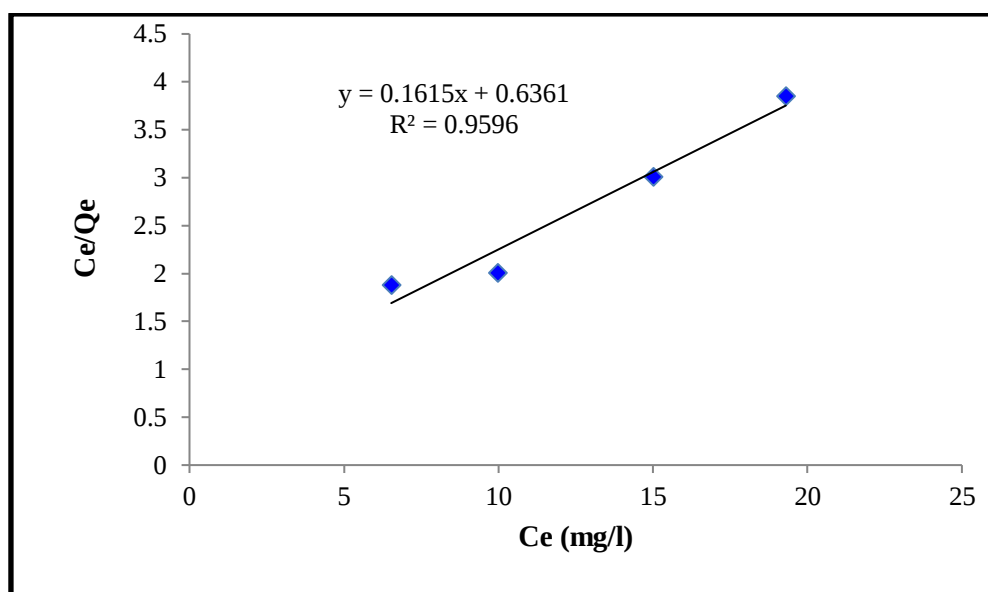
a) Isotherme d'adsorption de BM par ZnO et TiO<sub>2</sub>



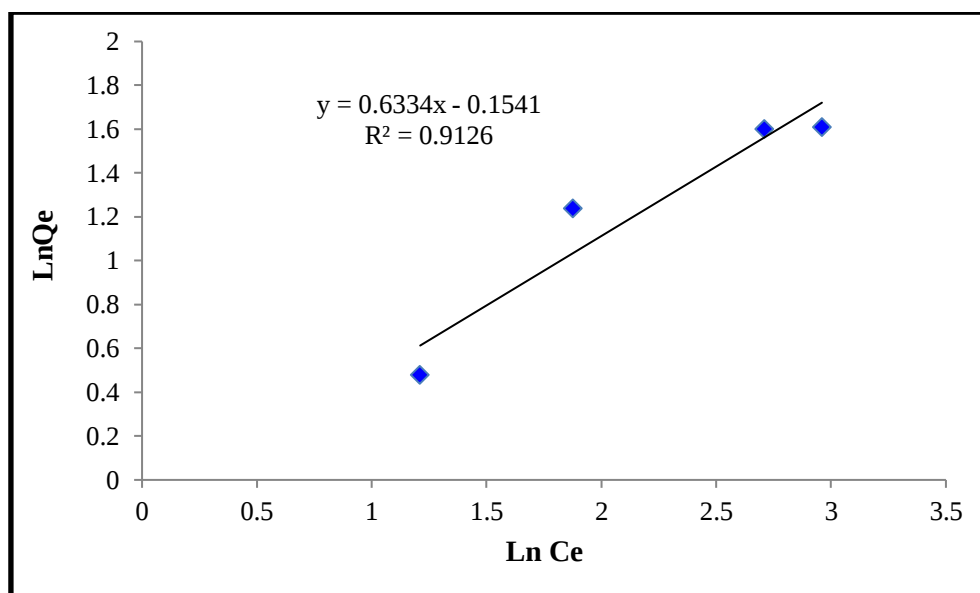
**Figure III.16:** Isotherme d'adsorption de BM par ZnO selon le modèle de Langmuir .



**Figure III.17:** Isotherme d'adsorption de BM par ZnO selon le modèle de Freundlich .

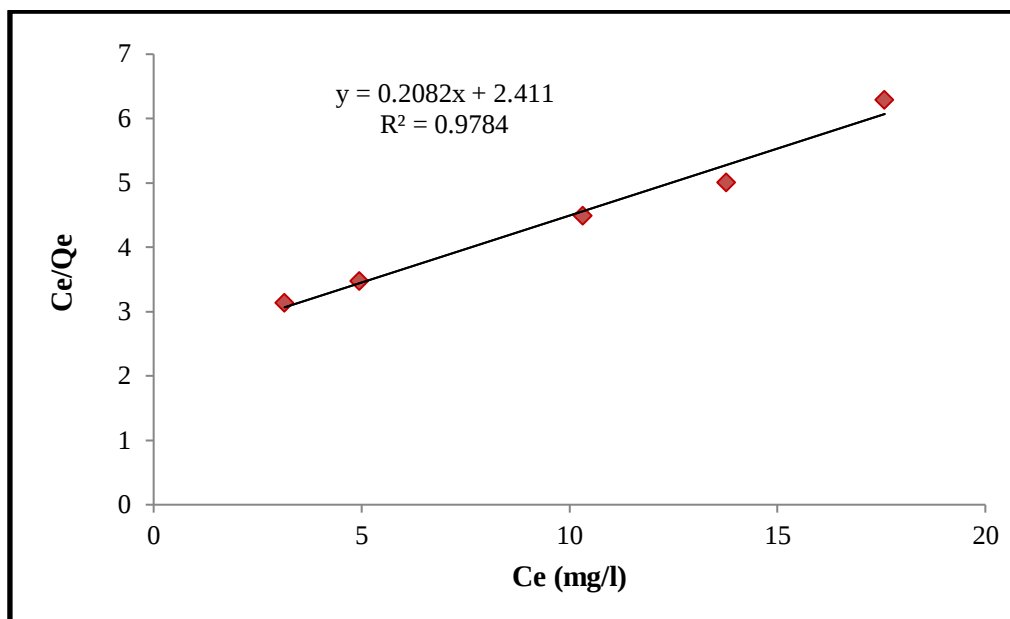


**Figure III.18 :** Isotherme d'adsorption de BM par  $TiO_2$  selon le modèle de Langmuir

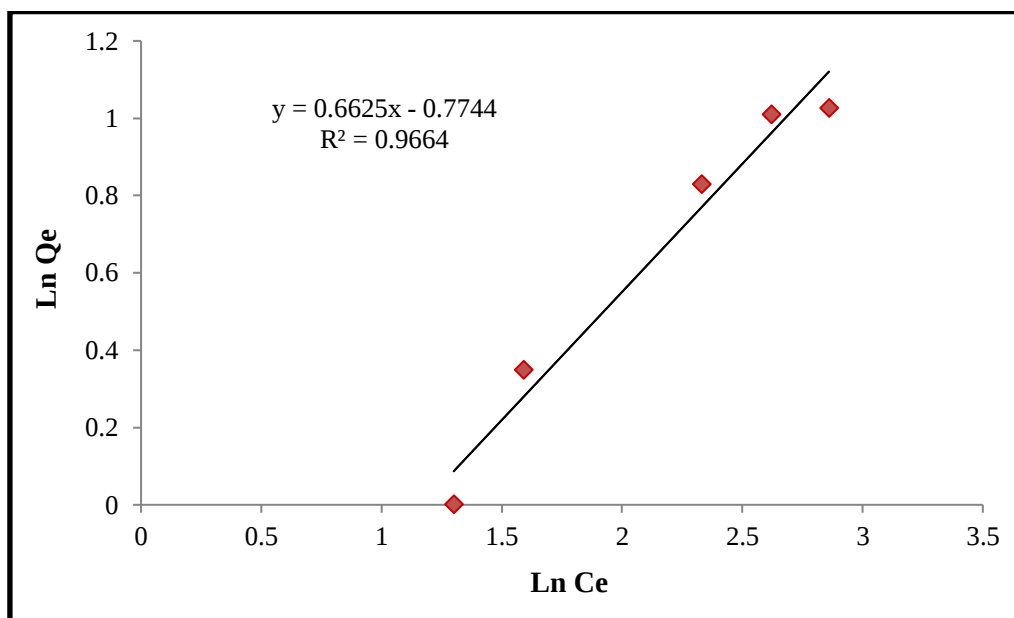


**Figure III.19 :** Isotherme d'adsorption de BM par  $TiO_2$  selon le modèle de Freundlich .

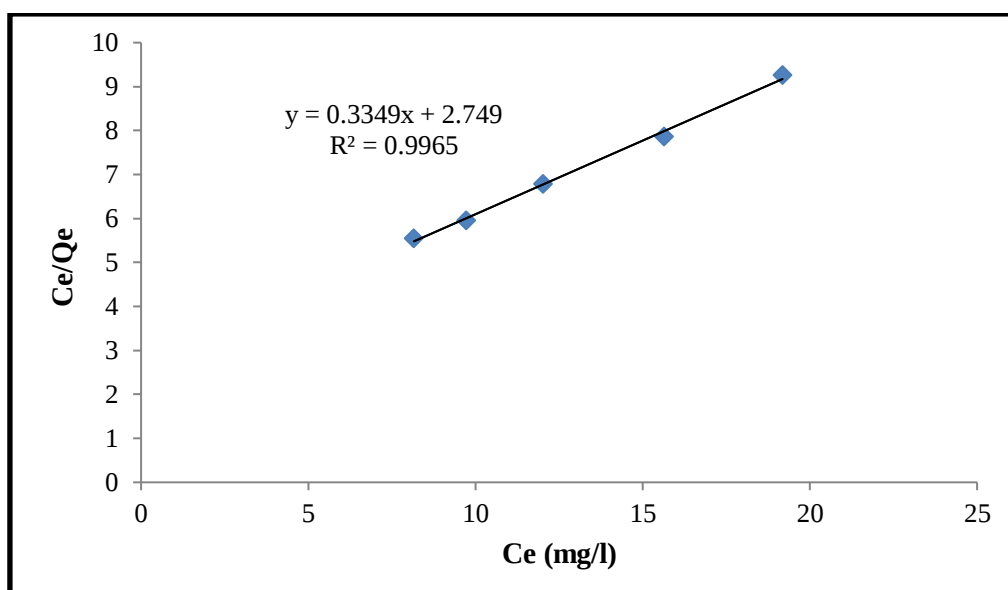
**b) Isotherme d'adsorption de BBT par TiO<sub>2</sub> et ZnO**



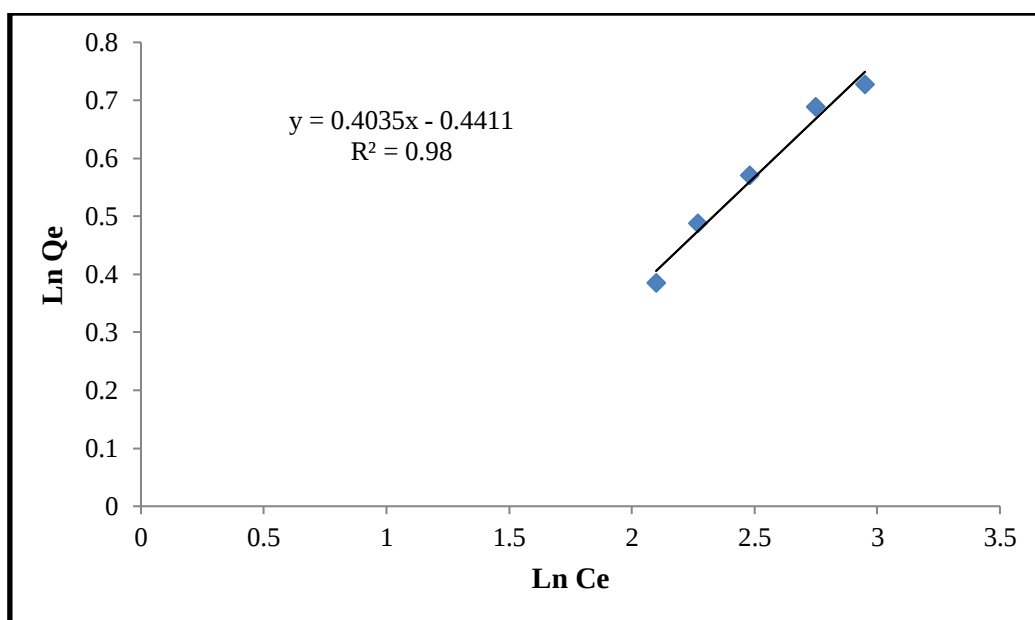
**Figure III.20 :** Isotherme d'adsorption de BBT par ZnO selon le modèle de Langmuir .



**Figure III.21 :** Isotherme d'adsorption de BBT par ZnO selon le modèle de Freundlich.



**Figure III.22:** Isotherme d'adsorption de BBT par  $\text{TiO}_2$  selon le modèle de Langmuir .



**Figure III.23:** Isotherme d'adsorption de BBT par  $\text{TiO}_2$  selon le modèle de Freundlich.

Les Paramètres des modèles de Langmuir et de Freundlich et coefficients de corrélation déterminés à partir de ces droites sont regroupés dans le tableau III.7 sur les catalyseurs ZnO et TiO<sub>2</sub> , respectivement.

**Tableau III.7 :** Isothermes d'adsorption de BM et BBT par ZnO et TiO<sub>2</sub> selon Langmuir et Freundlich.

| Colorant | catalyseurs      | Modèle de Langmuir                                         |                 |                                       | Modèle de Freundlich                  |       |                                       |
|----------|------------------|------------------------------------------------------------|-----------------|---------------------------------------|---------------------------------------|-------|---------------------------------------|
|          |                  | $Q_e = Q_{\max} \cdot \frac{K \cdot C_e}{1 + K \cdot C_e}$ |                 |                                       | $Q_e = K_F \cdot C_e^{1/n}$           |       |                                       |
|          |                  | $Q_{\max}$<br>(mg/g)                                       | $K_L$<br>(1/mg) | $R^2$<br>(coefficient de corrélation) | $K_F$<br>(mg/g).(mg/l) <sup>1/n</sup> | 1/n   | $R^2$<br>(coefficient de corrélation) |
| BM       | ZnO              | 3.61                                                       | 0.068           | 0.99                                  | 1.41                                  | 0.332 | 0.90                                  |
|          | TiO <sub>2</sub> | 3.80                                                       | 0.85            | 0.95                                  | 1.16                                  | 0.633 | 0.91                                  |
| BBT      | ZnO              | 4.80                                                       | 0.075           | 0.978                                 | 1.16                                  | 0.618 | 0.966                                 |
|          | TiO <sub>2</sub> | 5                                                          | 0.115           | 0.99                                  | 1.08                                  | 0.403 | 0.977                                 |

Ce tableau indique que les valeurs du coefficient de corrélation ( $R^2$ ) pour la modélisation de Langmuir et Freundlich corrélient mieux les données expérimentales.

Le classement des deux colorants par rapport à leur quantité d'adsorption sur les deux semi conducteurs est dans l'ordre suivant:

- ✓ Sur le catalyseur TiO<sub>2</sub>: BBT > BM
- ✓ Sur le catalyseur ZnO: BBT > BM

On note que, les quantités d'adsorption du bleu de bromothymol (BBT) sont plus élevées en comparaison avec le bleu de méthylène (BM). La différence observée entre les ordres de classement des deux colorants entre les deux catalyseurs est due à la nature des interactions de chaque colorant avec les particules du  $\text{TiO}_2$  et du  $\text{ZnO}$ .

*Dégradation*  
*photocatalytique*  
*des colorants*

### III.3. Introduction

Comme nous l'avons rappelé tout au long de ce manuscrit, la dépollution de l'eau est devenue de nos jours un enjeu important. Parmi les procédés de dépollution, la photocatalyse apparaît comme une méthode du choix pour ce type d'application, elle permet en effet de parvenir à l'oxydation complète de la plupart des micropolluants organiques en général, et des colorants en particulier. Cette technique présente l'avantage de s'effectuer dans des conditions douces, à température ambiante et sous pression atmosphérique ; par sa stabilité, son activité photocatalytique ainsi que son prix abordable.

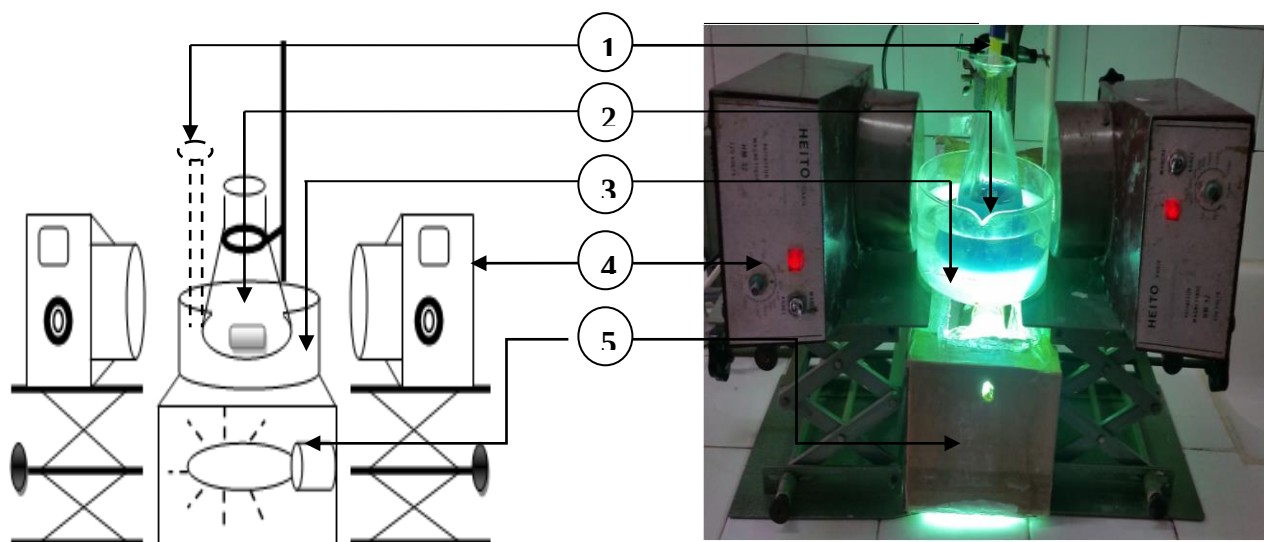
Dans cette partie, nous avons étudié l'activité photocatalytique du bleu de méthylène (**BM**) et bleu de bromothymol (**BBT**) en présence des catalyseurs **TiO<sub>2</sub>** et **ZnO** sous irradiation **visible** ; ainsi que l'influence de quelques paramètres comme : la concentration initiale des polluants, la quantité des catalyseurs, le pH du milieu, sur la vitesse de cette dégradation. Dans ce contexte, certains d'entre eux ont été fixés alors que d'autres ont été variés, l'étude cinétique a permis de définir l'ordre cinétique de dégradation et d'obtenir les constantes de vitesse pour les différentes expériences réalisées.

La première partie de l'expérience est consacrée à l'adsorption des composés en solution à la surface du catalyseur qui se déroule à l'obscurité pendant 60 min jusqu'à ce que l'état d'équilibre de concentration soit atteint dans l'enceinte du réacteur.

Après 60 minutes d'adsorption, un ou plusieurs échantillons de solution sont prélevés en fonction des analyses prévues. C'est à l'instant  $t = 0$  la cinétique de dégradation photocatalytique commence, les lampes sont allumées et le chronomètre est déclenché. Ensuite, la variation de la concentration en solution du composé organique à dégrader est suivie en effectuant des prélèvements réguliers. La durée totale de la dégradation photocatalytique est en fonction de la molécule à dégrader et du réacteur utilisé. Elle est en général de 60 minutes ou de 90 minutes, parfois plus, si l'on cherche à atteindre la minéralisation totale ou que l'on traite des solutions concentrées.

Les échantillons, une fois prélevés, sont séparés par la centrifugeuse et les analyses par UV-Visible sont effectuées juste après le prélèvement.

### III.3.1. Dispositif expérimentale :



1 : Thermomètre, 2 : Solution, 3 : eau froid,  
4 : agitateur magnétique, 5 : lampe visible.

**Figure III.24 : Réacteur de photodégradation.**

La dégradation photocatalytique des deux colorants a été effectuée dans un réacteur en verre de capacité de 250 ml qui est introduit dans un cristalliseur plein d'eau froid pour éviter le chauffage de la solution. Le réacteur est placé entre deux agitateurs magnétiques, la solution à dégrader est homogénéisée à l'aide d'un barreau magnétique.

L'illumination est fournie par une lampe visible, qui provient de « Eljabiria Trading », de puissance électrique de 160W, est placée sous le réacteur tout en protégé par une boîte afin d'éviter le contact direct avec la solution aqueuse.

### III.4 Dégradation photocatalytique de BM par $\text{TiO}_2$ et $\text{ZnO}$

#### III.4.1 Evaluation de l'activité photocatalytique des catalyseurs par le BM

Le mode opératoire de l'activité photocatalytique des catalyseurs  $\text{TiO}_2$  et  $\text{ZnO}$  sur le bleu de méthylène est comme suit : une solution du BM de concentration de 10 mg/l et de volume 250 ml est introduit dans un réacteur, par l'ajout de 0.25 g de catalyseur sous forme de poudre en suspension, l'agitation du réacteur est mise en route.

La première partie de l'expérience est consacrée à l'**adsorption** de BM à la surface de catalyseur pendant 60 min à l'obscurité, suivie par la **photodégradation** du polluant par irradiation visible qui se déroule pendant 60 ou 90 min. L'étape de **photolyse** consiste d'envoyer un rayonnement visible en absence du catalyseur, avec le même mode opératoire de l'adsorption et dégradation est suivie pour le prélèvement des échantillons et leur analyse, sans passer par l'étape de séparation.

Les résultats obtenus au cours de cette expérience sont représentés dans la figure ci-dessous :

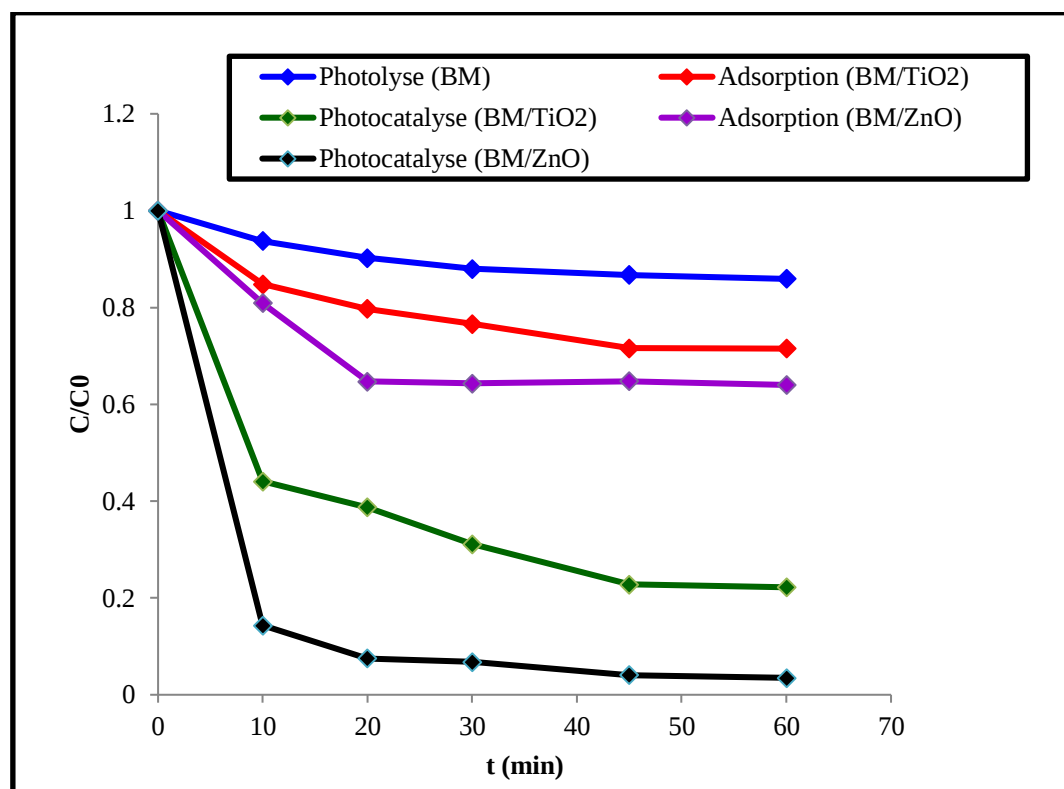


Figure III.25 : Activité photocatalytique de dégradation de BM .

Les résultats obtenus par la figure III.25 ont confirmé que la dégradation en absence du catalyseur est négligeable (photolyse directe), dans le cas d'adsorption qui est à l'obscurité et en présence du catalyseur, on remarque que la concentration initiale du BM diminue faiblement par les deux catalyseurs.

Alors que, la dégradation photocatalytique est très rapide et efficace, ceci peut être expliqué par la formation des radicaux hydroxyles  $\text{OH}^\bullet$ , ayant un pouvoir oxydant très élevé, qui réagissent très rapidement et non sélectivement sur les molécules de BM, qui résulte par la présence de lumière visible et catalyseur au même temps.

Dans les deux cas (adsorption et photocatalyse), l'activité photocatalytique de BM par ZnO est meilleure que celle par le  $\text{TiO}_2$ .

#### III.4.2. Cinétique de dégradation de BM par $\text{TiO}_2$ et ZnO

La détermination des cinétiques des réactions est une étape très importante pour la conception et l'optimisation des systèmes photocatalytiques. Nous avons réalisés dans ce travail l'étude des cinétiques des réactions photocatalytiques des polluants en fonction des concentrations initiales en polluants dans un intervalle de (5 à 25) mg/l à pH = 7.2 et à température ambiante.

##### III.4.2.1. Ordre cinétique de dégradation photocatalytique de BM

Dans la plus part des cas, la cinétique de la photodégradation de nombreux colorants, est décrite comme étant celle des réactions d'ordre un apparent [120], avec une vitesse qui a pour équation :

$$r_0 = -\frac{dC}{dt} = K_{app} \cdot C$$

Où :

r : vitesse de dégradation photocatalytique ( $\text{mg/l.min}^{-1}$ ).

$K_{app}$  : constante apparente de dégradation ( $\text{min}^{-1}$ ).

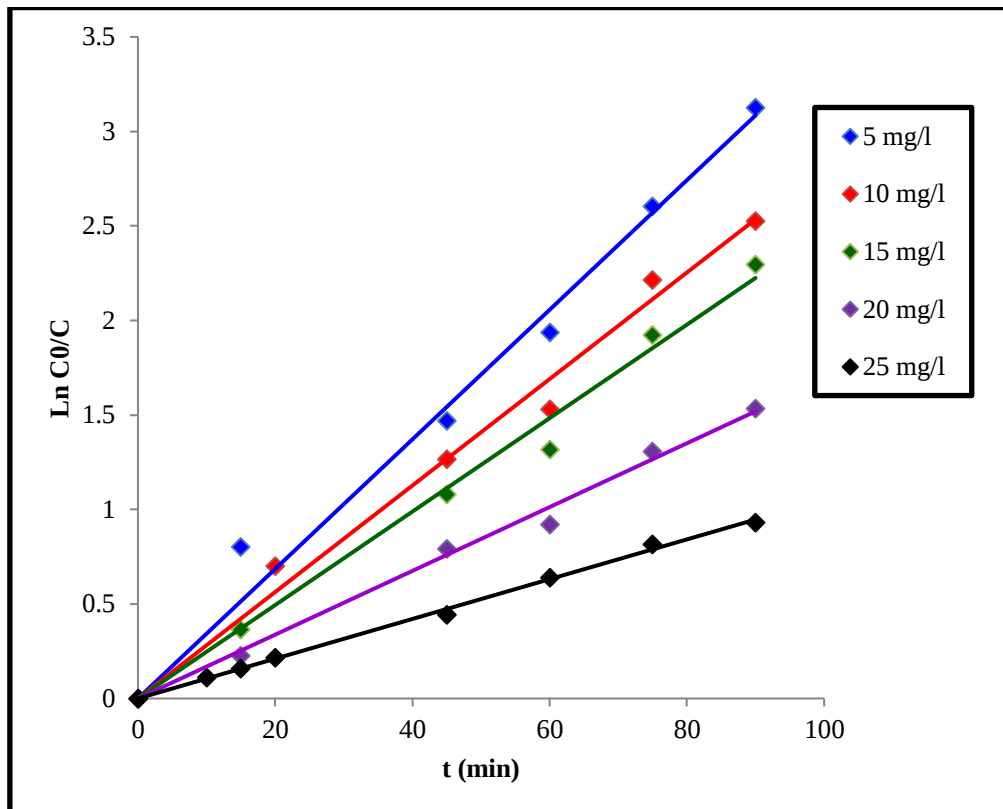
C : concentration en solution du colorant ( $\text{mg/l}$ ).

t : temps d'irradiation (min).

L'intégration de cette équation (avec la limitation :  $C = C_0$  quand  $t = 0$ ) aboutit à l'équation suivante :

$$\ln \left( \frac{C_0}{C} \right) = K_{app} \cdot t$$

Le tracé de  $\ln (C_0/C)$  en fonction du temps ( $t$ ) de chaque polluant donne une ligne droite dont la pente est égale à  $K_{app}$ .

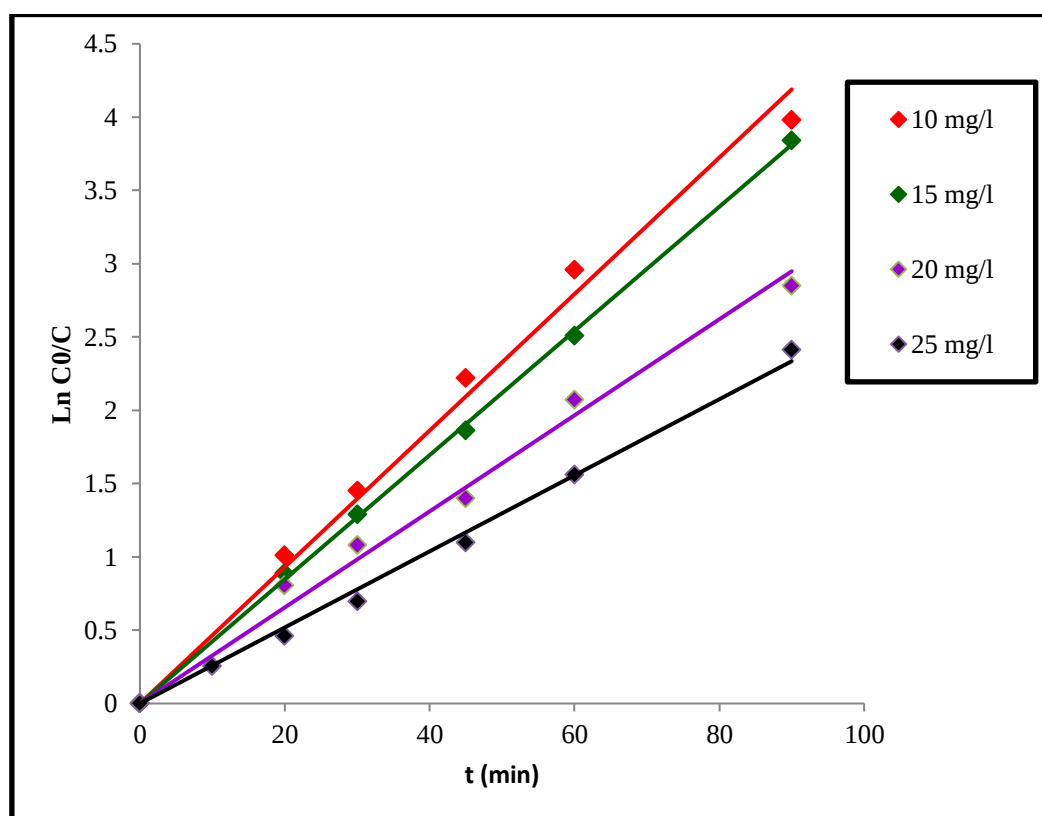


**Figure III.26:** Représentation de  $\ln (C_0/C)$  en fonction du temps d'irradiation de BM par  $\text{TiO}_2$  à différentes concentrations initiales.

Le tableau III.8 regroupe les constantes apparentes de vitesse et les coefficients de corrélation de BM dégradé par le  $\text{TiO}_2$ .

**Tableau III.8 :** Valeurs de constantes apparentes de vitesse de dégradation du BM par  $\text{TiO}_2$ .

| [BM] (mg/l)                            | 5     | 10    | 15    | 20    | 25    |
|----------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $K_{\text{app}}$ ( $\text{min}^{-1}$ ) | 0.034 | 0.028 | 0.024 | 0.016 | 0.010 |
| $R^2$                                  | 0.98  | 0.98  | 0.99  | 0.99  | 0.99  |



**Figure III.27 :** Représentation de  $\ln(C_0/C)$  en fonction du temps d'irradiation de BM par ZnO à différentes concentrations.

Le tableau III.9 regroupe les constantes apparentes de vitesse et les coefficients de corrélation de BM dégradé par le ZnO.

**Tableau III.9 :** Valeurs de constantes apparentes de vitesse de dégradation du BM par ZnO.

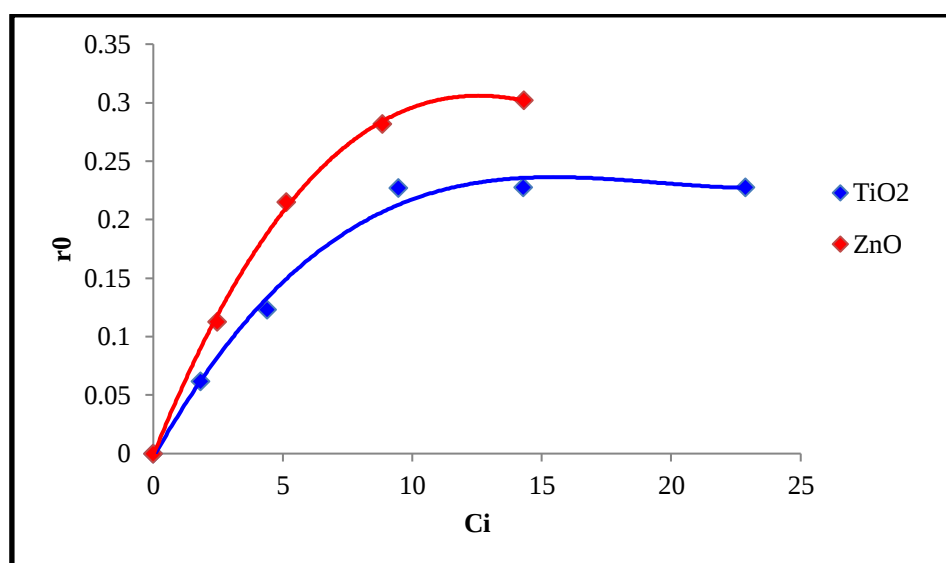
| [BM] (mg/l)                     | 10    | 15    | 20    | 25    |
|---------------------------------|-------|-------|-------|-------|
| $K_{app}$ ( $\text{min}^{-1}$ ) | 0.046 | 0.042 | 0.032 | 0.025 |
| $R^2$                           | 0.99  | 0.99  | 0.98  | 0.99  |

Les figures III.26 et III.27 illustrent le traçage du  $\ln(C_0/C)$  en fonction du temps pour le BM dégradé par le  $\text{TiO}_2$  et  $\text{ZnO}$  à différentes concentrations initiales. Les courbes linéaires obtenus et les coefficients de corrélation proches de l'unité indiquent que la dégradation photocatalytique du colorant étudié suit en effet une cinétique du premier ordre.

D'après les résultats obtenus, nous remarquons que la constante de vitesse ( $K_{app}$ ) diminue à mesure que la concentration du colorant augmente. Ce fait s'explique par une plus faible participation des photons à mesure que la concentration du polluant devient plus forte (c'est-à-dire plus concentré) et donc par une faible activation de  $\text{TiO}_2$  et  $\text{ZnO}$  (c'est-à-dire une faible production des radicaux  $\text{OH}^\bullet$ ).

#### III.4.2.2. Effet de la concentration initiale sur la vitesse de dégradation

L'effet de la concentration initiale sur la vitesse de dégradation photocatalytique de BM par les deux catalyseurs est représenté sur la figure III.28.



**Figure III.28 :** Effet de la concentration initiale sur la dégradation photocatalytique de BM.

Cette courbe indique que, la vitesse initiale de dégradation augmente avec l'augmentation de la concentration du colorant en solution.

### III.4.2.3. Modélisation de Langmuir-Hinshelwood

La photocatalyse est une des formes de catalyse hétérogène mettant en jeu un processus de transfert électronique, couramment décrit par le modèle Langmuir-Hinshelwood (L-H) dont les hypothèses fondamentales sont les suivantes :

- L'adsorption des molécules organiques obéit au modèle d'adsorption de Langmuir;
- Les étapes d'adsorption et de désorption sont rapides par rapport à la réaction chimique :
- La transformation chimique n'implique que des espèces adsorbés et des sites libres.

Le modèle cinétique de L-H est largement admis pour décrire la cinétique de réaction de l'oxydation photolytique des polluants organiques [121] qui permet d'évaluer la vitesse de dégradation d'un polluant organique à différentes concentrations qui s'écrit :

$$r_0 = \frac{K_r K_{L-H} C_0}{1 + K_{L-H} C_0}$$

Avec :

$r_0$  : vitesse de dégradation (mg/l/min).

$C_0$  : concentration initiale du polluant (mg/l).

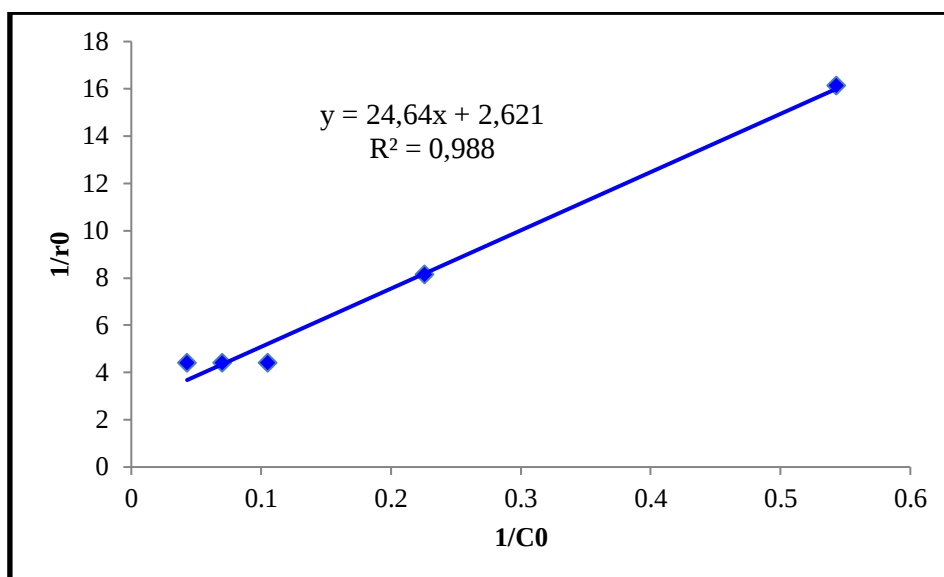
$K_r$  : constante de vitesse spécifiquement pour l'oxydation du polluant (mg/l/min).

$K_{L-H}$  : constante d'adsorption de Langmuir Hinshelwood (l/mg).

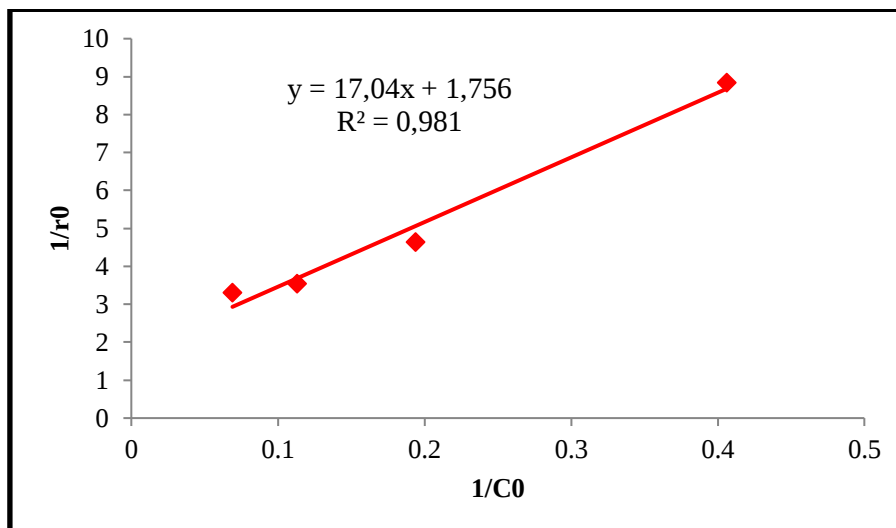
L'inverse de l'équation de  $r_0$  conduit à :

$$\frac{1}{r_0} = \frac{1}{K_{L-H} K_r} \frac{1}{C_0} + \frac{1}{K_r}$$

Les constantes cinétiques du modèle de Langmuir-Hishelwood sont déterminées par la représentation graphique de cette équation. Le tracé de  $1/r_0 = f(1/C_0)$  de BM en présence de  $\text{TiO}_2$  et  $\text{ZnO}$  sont montrés sur la figure III.29 et III.30.



**Figure III.29 :** Modélisation de Langmuir Hishelwood de BM par  $\text{TiO}_2$ .



**Figure III.30 :** Modélisation de Langmuir Hishelwood de BM par  $\text{ZnO}$ .

La cinétique de dégradation photocatalytique de BM par les deux catalyseurs montre un accord assez satisfaisant avec le modèle L-H et le coefficient de corrélation  $R^2 = 0.98$  est satisfaisant pour ces concentrations, ce qui conforte les hypothèses faites et la validité du modèle.

Les valeurs trouvées des constantes de dégradation et les constantes d'adsorption de Langmuir-Hiselwood ainsi que ceux du modèle de Langmuir pour le BM en présence de  $TiO_2$  et  $ZnO$  sont regroupées dans le tableau III.10.

**Tableau III.10** : Constantes de Langmuir-Hishelwood et de Langmuir pour BM.

| Catalyseur                    | <i>Model de Langmuir-Hishelwood</i> |                  |       | <i>Model de Langmuir</i> |       |
|-------------------------------|-------------------------------------|------------------|-------|--------------------------|-------|
|                               | $K_r$ (mg/l/min)                    | $K_{L-H}$ (l/mg) | $R^2$ | $K_L$ (l/mg)             | $R^2$ |
| <b><i>TiO<sub>2</sub></i></b> | 0.381                               | 0.015            | 0.988 | 0.85                     | 0.959 |
| <b><i>ZnO</i></b>             | 0.569                               | 0.033            | 0.981 | 0.068                    | 0.999 |

On constate que les constantes d'adsorption du modèle L-H sont différentes de celles calculées lors de l'étude d'adsorption par le modèle de Langmuir. Le modèle L-H a pourtant parmi ses hypothèses de départ l'adsorption du composé à la surface du catalyseur selon le modèle de Langmuir. Cette différence importante entre les constantes  $K$  des deux modèles ( $K_L$  et  $K_{L-H}$ ) a déjà été constatée par des auteurs dans le cas de l'acide cyanurique [122] ou de la quinoline [123].

Lin et al. [124] supposent que cette augmentation de  $K_{LH}$  est due à une photoadsorption, alors que selon Cunningham et al. [125,126], la réaction de dégradation a lieu non seulement en surface mais aussi en solution. Meng et al. [127] pensent plutôt à une insuffisance de sites d'adsorption pour initier la réaction. Et enfin, Xu et al. [128] supposent qu'il y a un changement des propriétés électroniques de surface du catalyseur ce qui entraîne une modification de la distribution des sites d'adsorption.

#### III.4.2.4. Temps de demi-vie de la cinétique de la réaction photocatalytique

Une des indications les plus utiles pour évaluer la vitesse de réaction d'une cinétique de premier ordre est le calcul du temps de demi-vie de la réaction. L'intégration de l'équation de Langmuir-Hinshelwood (L-H) au cours du temps donne:

$$t = \frac{1}{k_r K_{L-H}} \ln \frac{C}{C_0} - \frac{1}{k_r} (C - C_0)$$

Avec :

$C_0$ : Concentration initiale du composé organique (mg /l).

$C$  : Concentration du composé organique (mg/l).

$t$  : Temps de réaction au cours de la dégradation du substrat (min).

Le temps de demi-vie de la réaction correspond à la disparition de la moitié de la quantité initiale du substrat.

Le temps de réaction  $t_{1/2}$  théorique est estimé par l'équation :

$$t_{1/2} = \frac{0.5C_0}{K_r} + \frac{\ln 2}{K_r K_{L-H}}$$

D'autre part, pour la réaction de constante apparente de réaction, les temps de demi-vie sont calculés selon l'équation :

$$t'_{1/2} = \frac{\ln 2}{K_{app}}$$

$t'_{1/2}$  est le temps de demi-vie calculé à partir de  $K_{app}$ .

Les différentes valeurs de  $t_{1/2}$ (estimé) et  $t'_{1/2}$  (calculé) obtenues pour le BM, à différentes concentration initiales pour une quantité en  $\text{TiO}_2$  et  $\text{ZnO}$  (1 g/l) et à pH naturel, sont données dans le tableau III.11 et III.12.

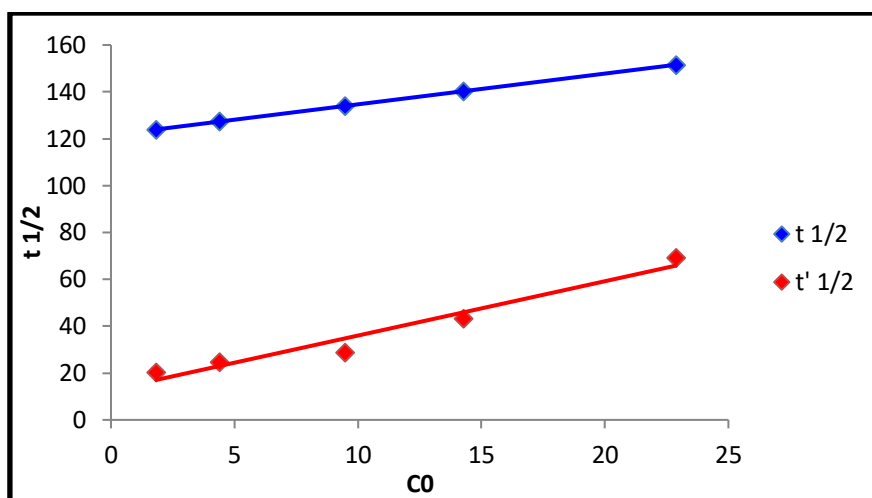
**Tableau III.11 :** Les valeurs estimées et calculées du temps de demi-vie de BM en présence de  $\text{TiO}_2$ .

| Ci (mg/l)    | $t_{1/2}$ calculé (min) | $t'_{1/2}$ estimé (min) |
|--------------|-------------------------|-------------------------|
| <b>01.84</b> | 123.98                  | 20.38                   |
| <b>04.41</b> | 127.35                  | 24.75                   |
| <b>09.48</b> | 134.01                  | 28.88                   |
| <b>14.28</b> | 140.31                  | 43.32                   |
| <b>22.87</b> | 151.58                  | 69.31                   |

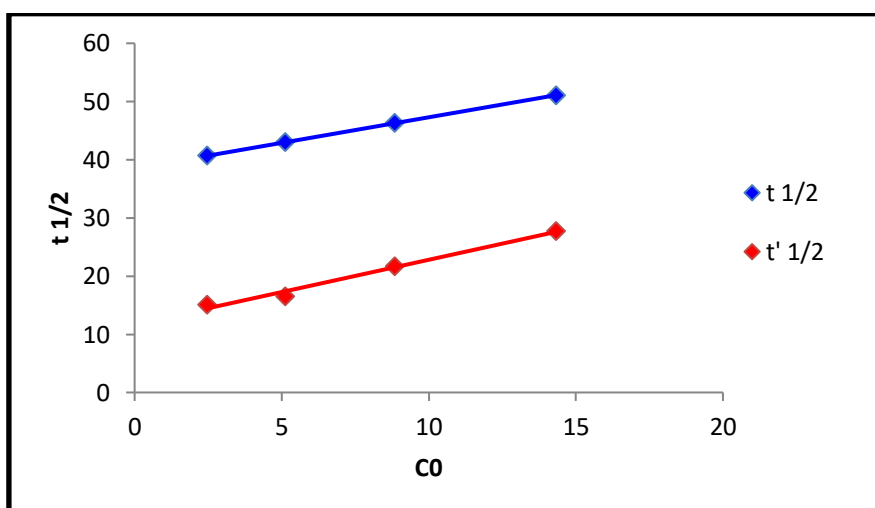
**Tableau III.12 :** Les valeurs estimées et calculées du temps de demi-vie de BM en présence de  $\text{ZnO}$ .

| Ci (mg/l)    | $t_{1/2}$ calculé (min) | $t'_{1/2}$ estimé (min) |
|--------------|-------------------------|-------------------------|
| <b>02.46</b> | 40.66                   | 25.59                   |
| <b>05.13</b> | 43.00                   | 26.50                   |
| <b>08.84</b> | 46.26                   | 24.60                   |
| <b>14.32</b> | 51.08                   | 23.35                   |

L'exploitation graphique du temps de demi-vie en fonction de la concentration initiale du colorant donne des droites pour le BM, et en présence des deux catalyseurs représentés dans les figures III.31 et III.32.



**Figure III.31 :** Evolution du temps de demi-vie en fonction de concentration de BM par TiO<sub>2</sub>.



**Figure III.32 :** Evolution du temps de demi-vie en fonction de concentration de BM par ZnO.

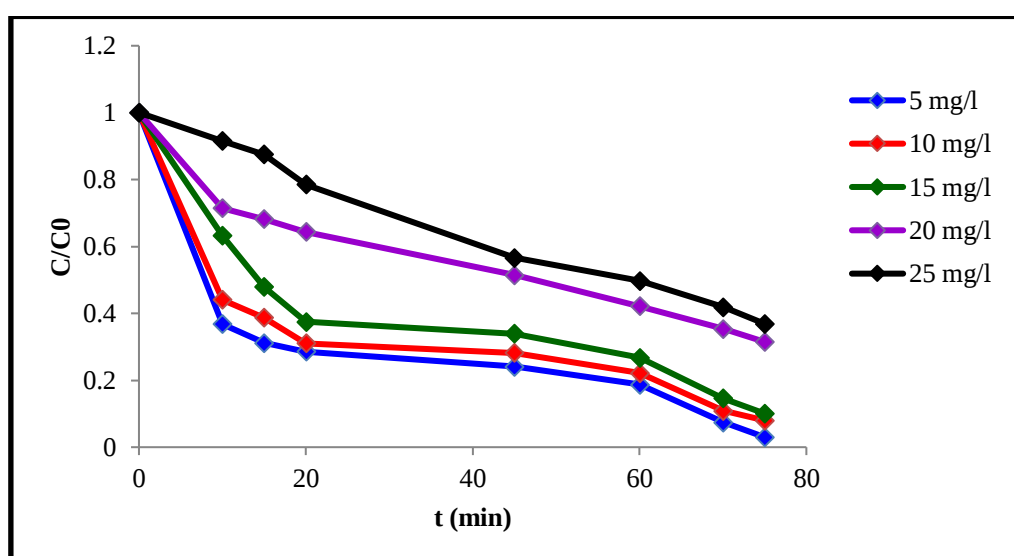
On constate sur ces figures, une différence entre  $t_{1/2}$  calculé et  $t'_{1/2}$  estimé, qui est devenue importante au fur et à mesure l'augmentation de la concentration initiale du colorant. Ce comportement pourrait être expliqué par le fait que la photodécomposition du BM donne lieu à la formation des intermédiaires, qui pourraient également être adsorbés compétitivement sur la surface de catalyseur entraînant le retard du temps de demi-vie.

### III.4.3. Facteurs influençant la dégradation photocatalytique des colorants

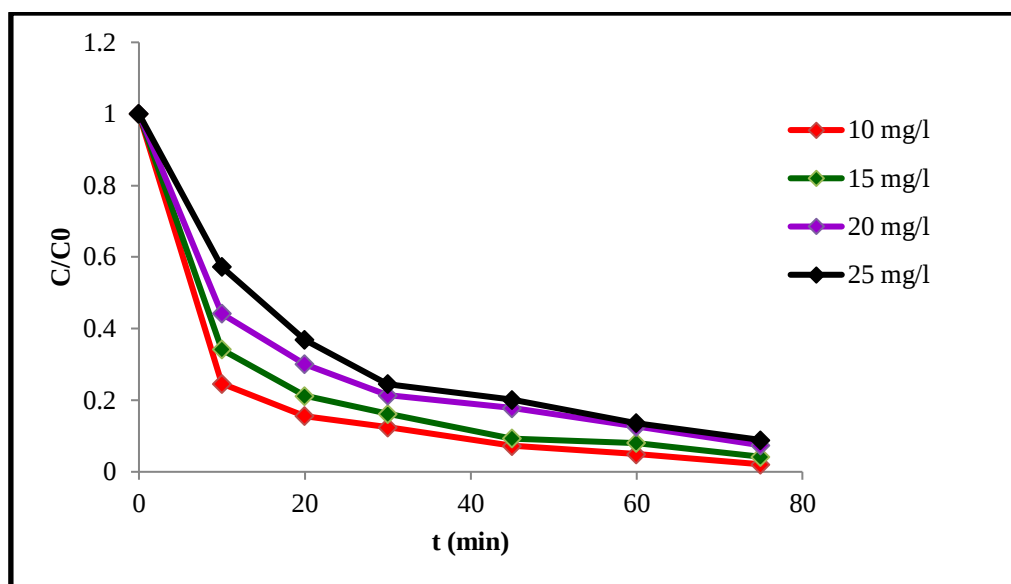
Afin de comprendre le fonctionnement du procédé de dégradation photocatalytique des colorants étudiés (BM et BBT) en présence des suspensions de dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ) et l'oxyde de zinc ( $\text{ZnO}$ ), nous avons examiné l'influence de certains paramètres sur la photodégradation des colorants étudiés. Les paramètres sont : la concentration initiale du colorant, la quantité du catalyseur, le pH de la solution.

#### III.4.3.1. Influence de la concentration initiale du colorant

L'influence de la concentration initiale de BM a été étudiée à PH naturel, à température ambiante, pour une concentration fixe en  $\text{TiO}_2$  et  $\text{ZnO}$  (1 g/l), et pour des concentrations en BM comprises entre (5 à 25 mg/l) dans le cas de  $\text{TiO}_2$ , et (10 à 25 mg/l) concernant le  $\text{ZnO}$ , qui sont représentées dans les figures suivantes :



**Figure III.33 :** Influence de la concentration initiale du colorant sur la dégradation de BM par le  $\text{TiO}_2$ .



**Figure III.34 :** Influence de la concentration initiale du colorant sur la dégradation de BM par le ZnO.

La cinétique de la dégradation rapportée sur les deux figures III.33 et III.34, montre que la photodégradation du colorant dépend fortement leur concentration initiale. On constate que la dégradation de BM est plus rapide pour des concentrations faibles.

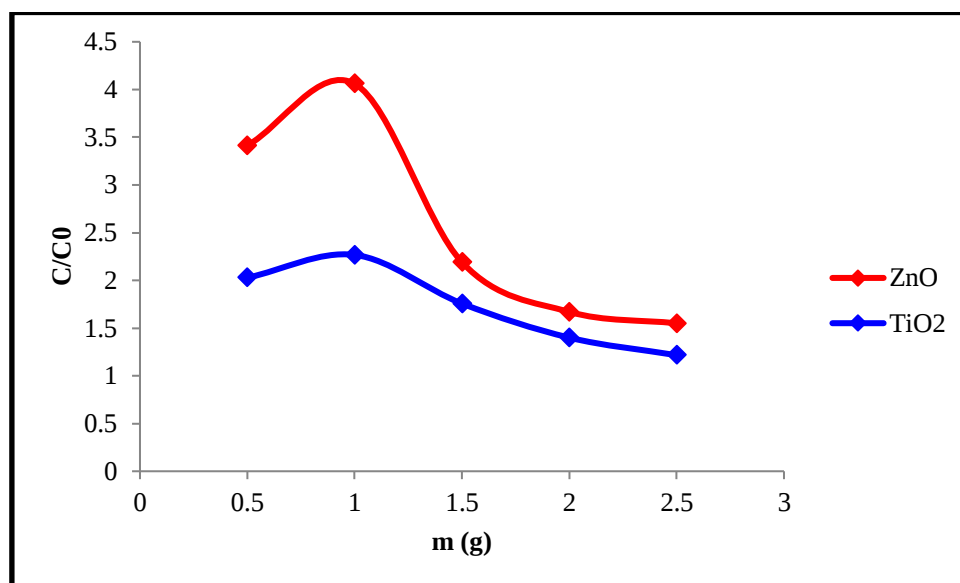
Ce phénomène peut être expliqué par le fait que l'augmentation de concentration initiale du colorant fait diminuer la probabilité des réactions entre les molécules de colorant et les radicaux hydroxyles  $\text{OH}^\bullet$ . Ceci peut être attribué à une diminution des sites actifs sur la surface de photocatalyseur due au recouvrement de la surface par les molécules du colorant ce qui est directement proportionnel avec la concentration initiale de BM [129,130].

#### III.4.3.2. Influence de la quantité du catalyseur

L'introduction de différentes masses de catalyseur dans la solution à irradier permet la détermination de la masse, ou bien encore la concentration, nécessaire et suffisante de ce dernier pour qu'il absorbe un maximum de photons incidents efficaces.

Une série d'expériences a été menée afin d'évaluer, dans nos conditions opératoires, l'influence de la concentration en  $\text{TiO}_2$  et  $\text{ZnO}$  sur la cinétique de dégradation du BM. Pour cela des solutions de BM ont été irradiées utilisant la lampe visible en présence de différentes

concentrations des deux catalyseurs ( 0.5 à 2.5 g/l) à pH naturel et température ambiante , ces résultats sont regroupées dans la figure III.35.



**Figure III.35 :** Influence de la quantité de catalyseur sur la dégradation de BM.

Les deux courbes obtenues, montrent que l'efficacité de la dégradation de BM augmente de 0.5 à 1g pour les deux catalyseurs puis diminue de 1 à 2.5 g.

Cette observation peut être expliquée par la disponibilité des sites actifs sur la surface de TiO<sub>2</sub> et ZnO et la possibilité de la pénétration de la lumière visible dans toute la surface du catalyseur dans la solution causant une augmentation du nombre de radicaux OH qui peuvent participer à la dégradation de BM. [130,131].

En revanche, au-delà de 1g/l de ZnO ou TiO<sub>2</sub> , la solution devient trouble est un effet d'écran se produit et empêche ainsi la diffusion de la lumière visible dans la solution provoquant une diminution de l'efficacité de processus de dégradation photocatalytique de BM.

#### III.4.3.3. Influence de pH du milieu

Afin d'étudier l'effet du pH initial sur la photodégradation du BM, des solutions en polluant à 10 mg/l sont préparées, et le pH initial est ajusté soit avec des solutions de l'acide

chlorhydrique (HCl) à 0.1N pour les milieux acides, soit avec une solution de NaOH à 0.1N pour les milieux basiques, avant d'y ajouter le photocatalyseur. Ces mélanges sont irradiés dans les mêmes conditions expérimentales que sans ajustement du pH.

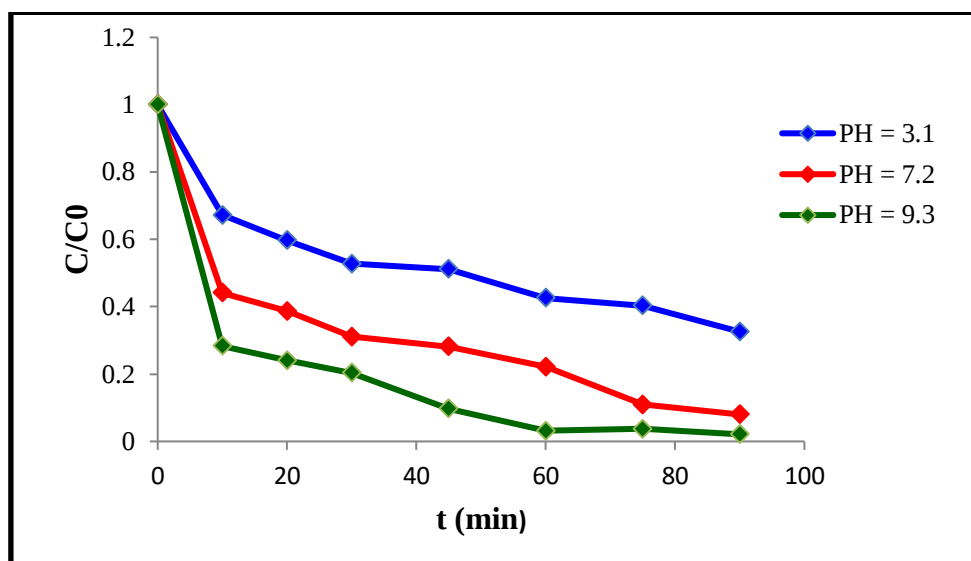


Figure III.36 : influence de pH du milieu sur la dégradation de BM par  $\text{TiO}_2$ .

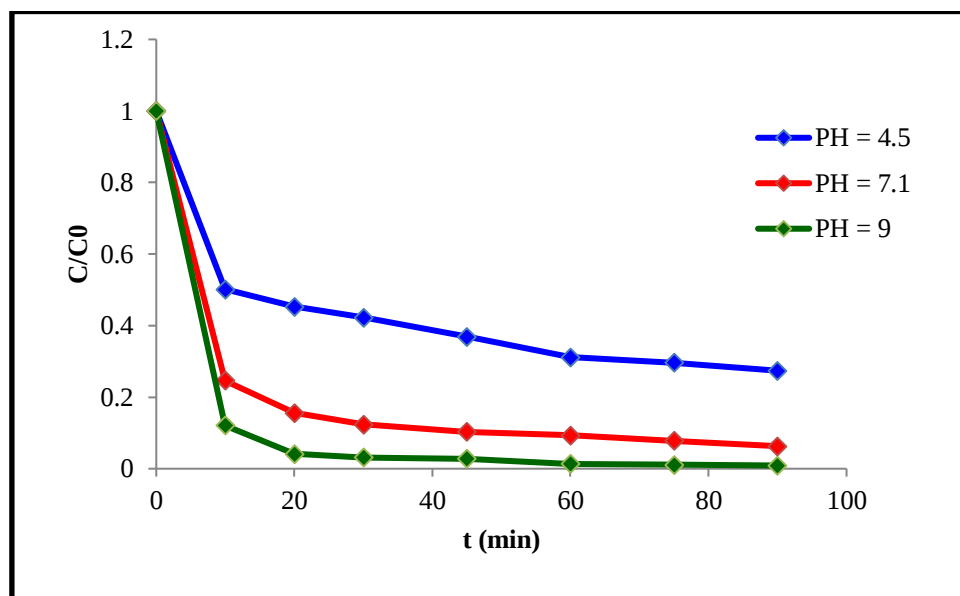
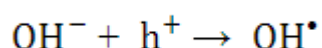


Figure III.37 : influence de PH du milieu sur la dégradation de BM par  $\text{ZnO}$ .

A partir des figures III.36 et III.37, on peut affirmer que l'efficacité de la dégradation photocatalytique du polluant étudié dépend du pH initial de la solution à irradier. Les meilleures efficacités de dégradation ont été obtenues aux valeurs du pH basiques, mais dans le milieu acide le pH affecte sur le processus de dégradation.

En milieu acide  $\text{pH} < 7$ , nous remarquons une baisse de la réactivité photocatalytique des deux catalyseurs, ce phénomène a été expliqué selon Xi W et al [132] par le fait que la charge de surface de l'oxyde disparaît, il y a donc beaucoup moins d'interaction entre les particules, ce qui favorise le phénomène d'aggrégation et de formation de clusters de  $\text{TiO}_2$  (car les clusters limitent la transmission et l'absorption de la lumière), comme on observe une dissolution des particules de  $\text{ZnO}$  qui est l'inconvénient majeur de ce catalyseur en ce milieu.

En milieu basique  $\text{pH} > 7$ , la dégradation du colorant augmente ce qui indique que les deux photocatalyseurs possèdent la meilleure activité photocatalytique à des valeurs de pH élevées, cela peut être attribué à l'augmentation de production des radicaux selon la réaction suivante :

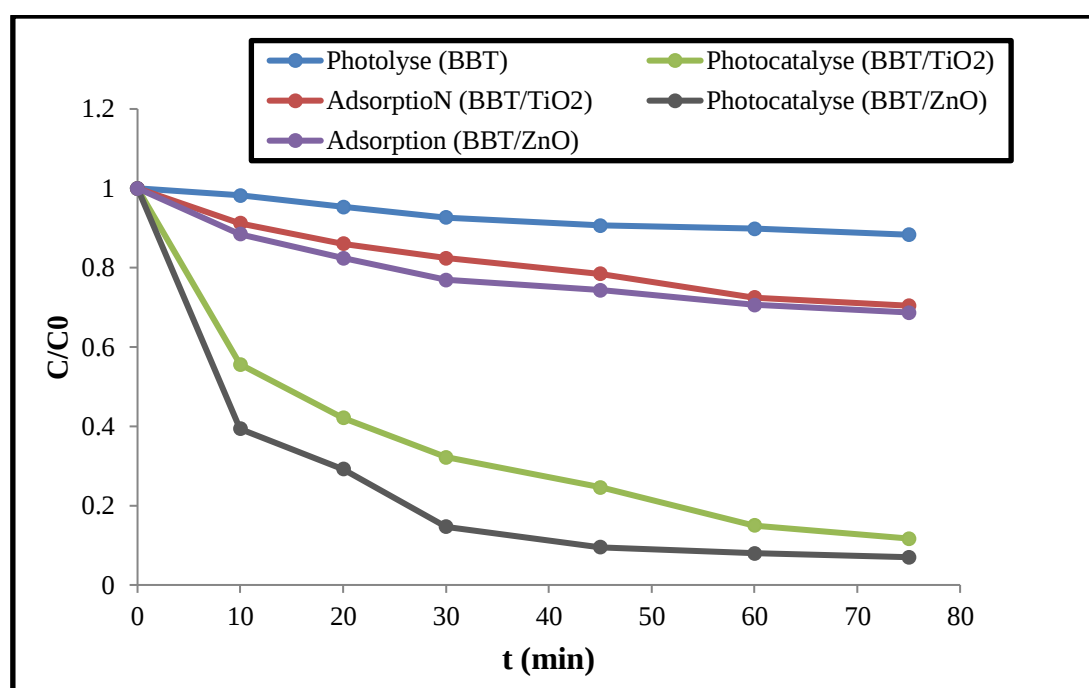


### III.5. Dégradation photocatalytique de BBT par $\text{TiO}_2$ et $\text{ZnO}$

#### III.5.1. Evaluation de l'activité photocatalytique des catalyseurs sur le BBT

Cette étude consiste à passer par trois essais : la photolyse, l'adsorption, et la dégradation photocatalytique de BBT par les deux catalyseurs  $\text{TiO}_2$  et  $\text{ZnO}$ .

Nous avons réalisés ces essais pour une concentration de 5mg/l de BBT, une quantité de 1g/l de catalyseur, par une irradiation visible.



**Figure III.38 :** Activité photocatalytique de dégradation de BBT.

D'après la figure III.38, on peut dire que la dégradation de BBT n'est pas importante en présence de lumière visible uniquement. La faible diminution de la concentration de BBT au cours d'adsorption en absence de la lumière est due à la présence du catalyseur.

Dans le cas de la photocatalyse, on remarque une dégradation complète du colorant qui résulte par la présence de catalyseur et la lumière à la fois.

### **III.5.2. Cinétique de dégradation de BBT par TiO<sub>2</sub> et ZnO**

L'établissement d'une cinétique, relative à un mécanisme réactionnel, se base d'une manière globale sur l'effet de la concentration initiale du polluant sur le taux de dégradation. Dans notre cas, une étude préalable de l'effet de la variation de concentration initiale du colorant en milieux aqueux, sur la vitesse de dégradation en présence d'une certaine concentration de semi-conducteur, nous a permis d'établir l'approche cinétique suivante :

#### **III.5.2.1. Ordre cinétique de dégradation photocatalytique de BBT**

Les expériences de la photodégradation de BBT par le procédé photocatalytique par les deux catalyseurs ont montrées une cinétique de pseudo de premier ordre, et la cinétique suit l'expression suivante :

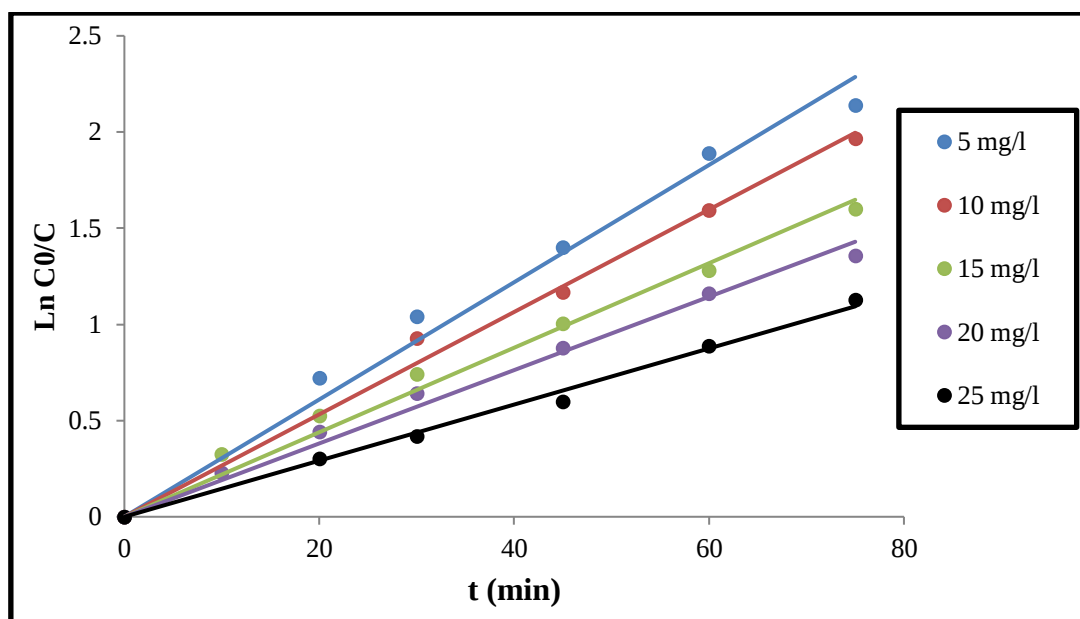
$$\ln (C_0/C_t) = K_{app} t \quad \text{soit} \quad C = C_0 \exp (-K_{app} t)$$

Où :  $C_0$  est la concentration initiale du polluant.

$C_t$  est la concentration après un temps  $t$  d'irradiation.

$K_{app}$  est la constante de vitesse apparente pour une cinétique du premier ordre.

Les figures III.39 et III.40 illustrent les tracés de  $\ln (C_0/C_t)$  en fonction du temps d'irradiation à différentes concentrations initiales (5 à 25 mg/l) du colorant par les deux catalyseurs.

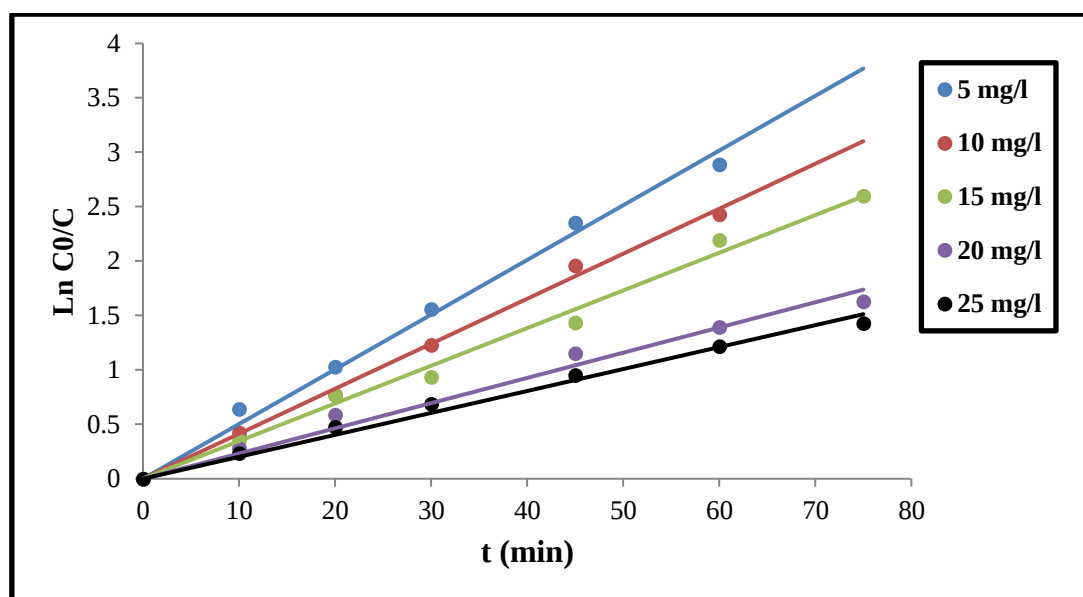


**Figure III.39 :** Représentation de  $\ln (C_0/C)$  en fonction du temps d'irradiation de BBT par ZnO à différentes concentrations.

Les constantes apparentes de vitesse et les coefficients de corrélation de BBT dégradé par le  $\text{TiO}_2$  sont affichés dans le tableau suivant :

**Tableau III.13 :** Valeurs de constantes apparentes de vitesse de dégradation du BBT par  $\text{TiO}_2$ .

| [BBT] (mg/l)                        | 5     | 10    | 15    | 20    | 25    |
|-------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $K_{app} \text{ (min}^{-1}\text{)}$ | 0.030 | 0.026 | 0.022 | 0.019 | 0.014 |
| $R^2$                               | 0.98  | 0.99  | 0.98  | 0.98  | 0.99  |



**Figure III.40:** Représentation de  $\ln (C_0/C)$  en fonction du temps d'irradiation de BBT par ZnO à différentes concentrations.

L'ensemble des résultats obtenus par la figure III.40 sont regroupés dans le tableau ci-dessous :

**Tableau III.14:** Valeurs de constantes apparentes de vitesse de dégradation du BBT par ZnO.

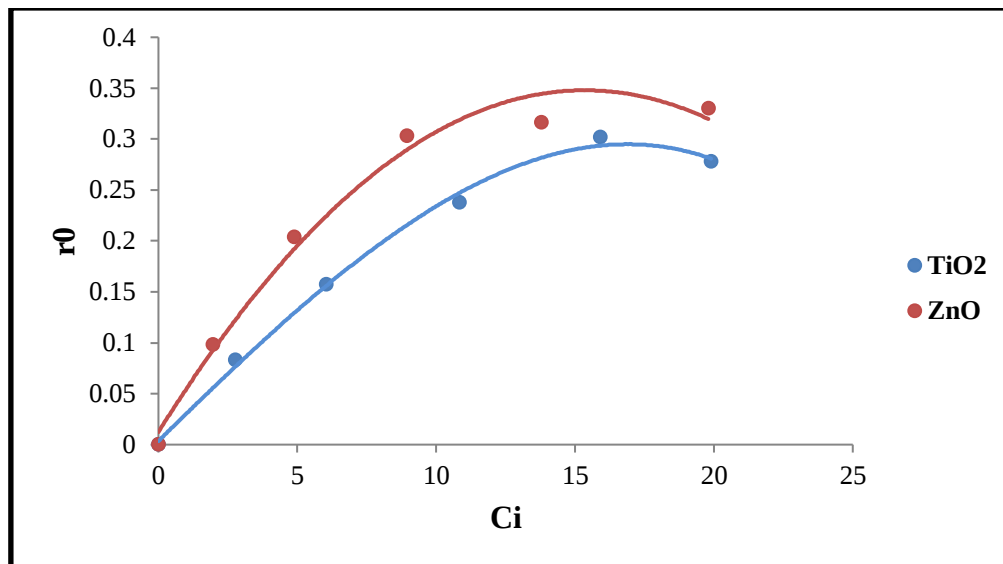
| [BBT] (mg/l)         | 5     | 10    | 15    | 20    | 25    |
|----------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $K_{app} (min^{-1})$ | 0.050 | 0.041 | 0.034 | 0.023 | 0.020 |
| $R^2$                | 0.99  | 0.99  | 0.99  | 0.98  | 0.98  |

L'analyse des résultats obtenus indique que, la dégradation photocatalytique de BBT par les deux catalyseurs suit effectivement une cinétique de premier ordre.

### III.5.2.3. Effet de la concentration initiale sur la vitesse de dégradation

La vitesse initiale de dégradation est déterminée en modélisant la courbe de concentration en fonction du temps, exprimée par :

$$r_0 = K_{app} \cdot C$$



**Figure III.41:** Effet de la concentration initiale sur la dégradation photocatalytique de BBT.

Les résultats de la courbe qui représentent l'évolution de la vitesse initiale pour diverses concentrations du colorant (voir la figure III.41), montrent que la vitesse initiale de dégradation du BBT croît avec la concentration initiale.

### III.5.2.4. Modélisation de Langmuir-Hinshelwood

Pour interpréter la courbe de la figure III.41, nous avons fait appel au mécanisme de Langmuir-Hinshelwood adopté par nombreux chercheurs [133,134]. Ce formalisme repose sur le fait que les molécules organiques avant leur dégradation photocatalytique vont s'adsorber suivant le modèle de Langmuir qui est représenté par la formule suivante :

$$\frac{1}{r_0} = \frac{1}{K_{L-H} K_r} \frac{1}{C_0} + \frac{1}{K_r}$$

Le tracé de  $1/r_0$  en fonction de  $1/C_0$  est montré sur les deux figures suivantes :

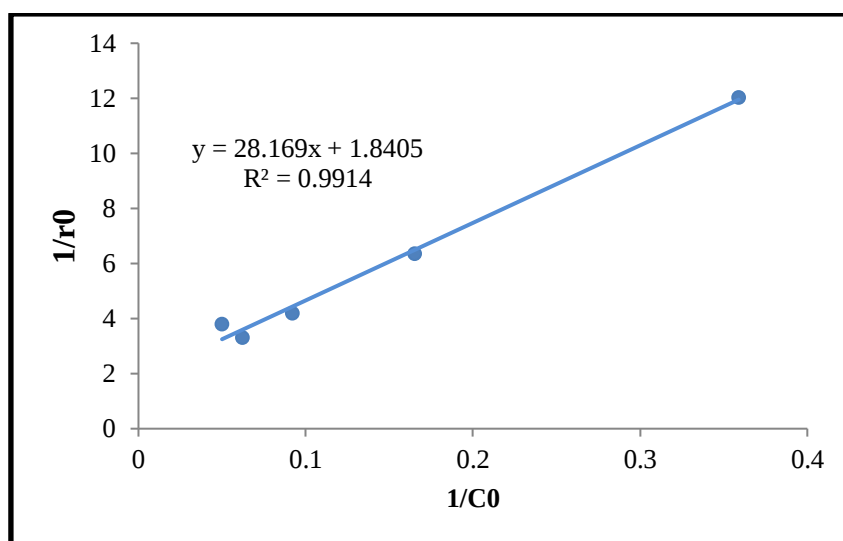


Figure III.42 : Modélisation de Langmuir Hishelwood de BBT par  $TiO_2$ .

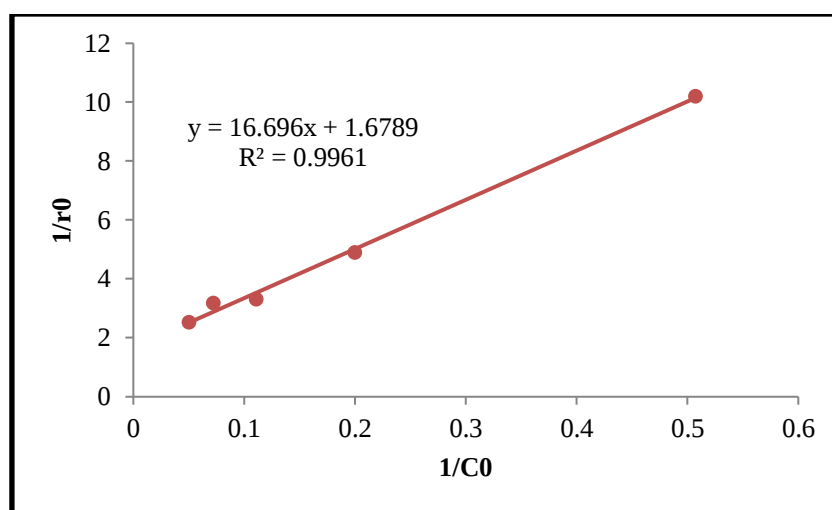


Figure III.43 : Modélisation de Langmuir Hishelwood de BBT par  $ZnO$ .

La courbe de la figure III.42 et III.43 , montre une relation linéaire entre  $1/r_0$  et  $1/C_0$ . Ceci justifie le choix de ce modèle dans notre cas pour les deux catalyseurs.

Les paramètres du modèle Languir-Hinshelwood  $K_{L-H}$  et  $K_L$  regroupés dans le tableau III.15 ont été obtenus en raisonnant sur des valeurs de la vitesse initiale, relatives aux valeurs initiales du temps et de concentration :

**Tableau III.15 :** Constantes de Langmuir-Hishelwood et de Langmuir pour BBT.

| Catalyseur                    | <i>Model de Langmuir-Hishelwood</i> |                  |       | <i>Model de Langmuir</i> |       |
|-------------------------------|-------------------------------------|------------------|-------|--------------------------|-------|
|                               | $K_r$ (mg/l/min)                    | $K_{L-H}$ (l/mg) | $R^2$ | $K_L$ (l/mg)             | $R^2$ |
| <b><i>TiO<sub>2</sub></i></b> | 0.543                               | 0.019            | 0.991 | 0.115                    | 0.996 |
| <b><i>ZnO</i></b>             | 0.595                               | 0.035            | 0.996 | 0.075                    | 0.978 |

Les résultats obtenus à partir le tableau III.15 indiquent que les coefficients de corrélation calculés sont satisfaisants pour la modélisation L-H et L de la dégradation de BBT.

On remarque qu'il y a une différence entre les constantes  $K_{L-H}$  et  $K_L$ . Cette différence peut être expliquée par un phénomène de thermo adsorption qui a signalé par Vulliet et al (2002). En effet, deux facteurs peuvent engendrer une augmentation de la température à la surface du catalyseur :

- La recombinaison des électrons et des trous : le retour d'un électron de la bande de conduction à la bande de valence s'accompagne d'une augmentation de la température très localisée et fugace mais relativement importante.
- Les premières réactions d'oxydation induites essentiellement par les radicaux photogénérés ont des enthalpies très négatives [135].

### III.5.2.5. Temps de demi-vie de la cinétique de la réaction photocatalytique

Pour déterminer le temps de demi-vie d'une réaction photocatalytiques, il faut appliquer les deux équations suivantes :

$$t_{1/2} = \frac{0.5C_0}{K_r} + \frac{\ln 2}{K_r K_{L-H}}$$

$$t'_{1/2} = \frac{\ln 2}{K_{app}}$$

Les différentes valeurs de  $t_{1/2}$  et  $t'_{1/2}$  de BBT sont consignés dans le tableau III.16 et III.17.

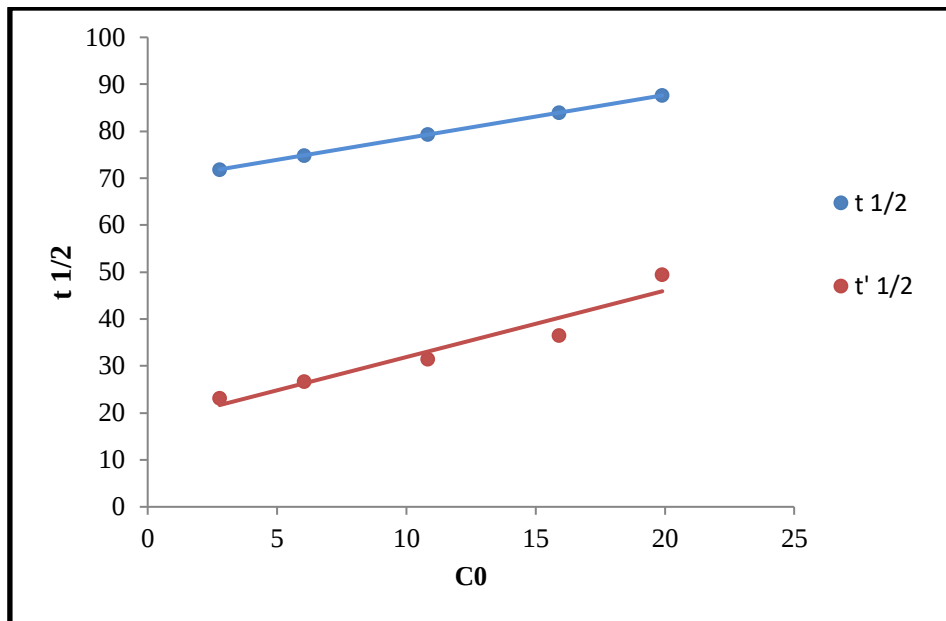
**Tableau III.16 :** Les valeurs estimées et calculées du temps de demi-vie de BBT en présence de  $\text{TiO}_2$ .

| $C_i$ (mg/l) | $t_{1/2}$ calculé (min) | $t'_{1/2}$ estimé (min) |
|--------------|-------------------------|-------------------------|
| <b>02.78</b> | 71.86                   | 23.10                   |
| <b>06.05</b> | 74.88                   | 26.65                   |
| <b>10.84</b> | 79.29                   | 31.50                   |
| <b>15.92</b> | 83.96                   | 36.48                   |
| <b>19.90</b> | 87.63                   | 49.51                   |

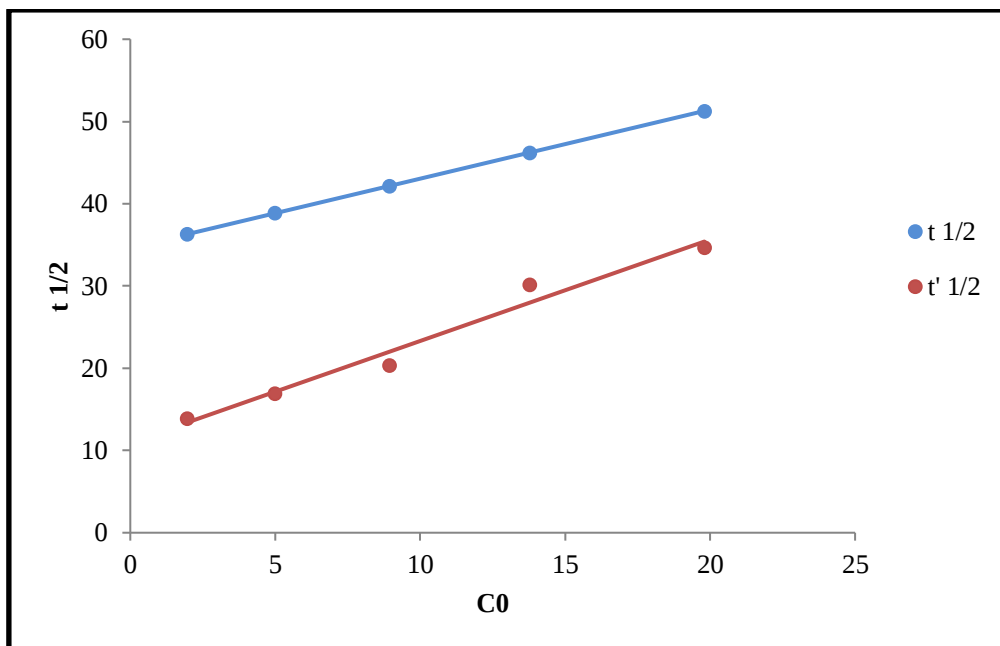
**Tableau III.17 :** Les valeurs estimées et calculées du temps de demi-vie de BBT en présence de  $\text{ZnO}$ .

| $C_i$ (mg/l)  | $t_{1/2}$ calculé (min) | $t'_{1/2}$ estimé (min) |
|---------------|-------------------------|-------------------------|
| <b>02.97</b>  | 36.30                   | 13.86                   |
| <b>04.978</b> | 38.83                   | 16.90                   |
| <b>08.94</b>  | 42.16                   | 20.38                   |
| <b>13.78</b>  | 46.22                   | 30.13                   |
| <b>19.80</b>  | 51.28                   | 34.65                   |

Les figures III.44 et III.45 donnent la représentation graphique de  $t_{1/2}$  en fonction de  $C_0$ .



**Figure III.44 :** Evolution du temps de demi-vie en fonction de concentration de BBT par  $\text{TiO}_2$ .



**Figure III.45 :** Evolution du temps de demi-vie en fonction de concentration de BBT par  $\text{ZnO}$ .

L'examen de ces deux graphes montre une différence de  $t_{1/2}$  et  $t'_{1/2}$  qui devient importante avec l'augmentation de concentration initiale. On peut suggérer ceci par la

formation des intermédiaires en présence de la lumière au cours de la photodégradation de BM par les deux catalyseurs  $\text{TiO}_2$  et  $\text{ZnO}$ .

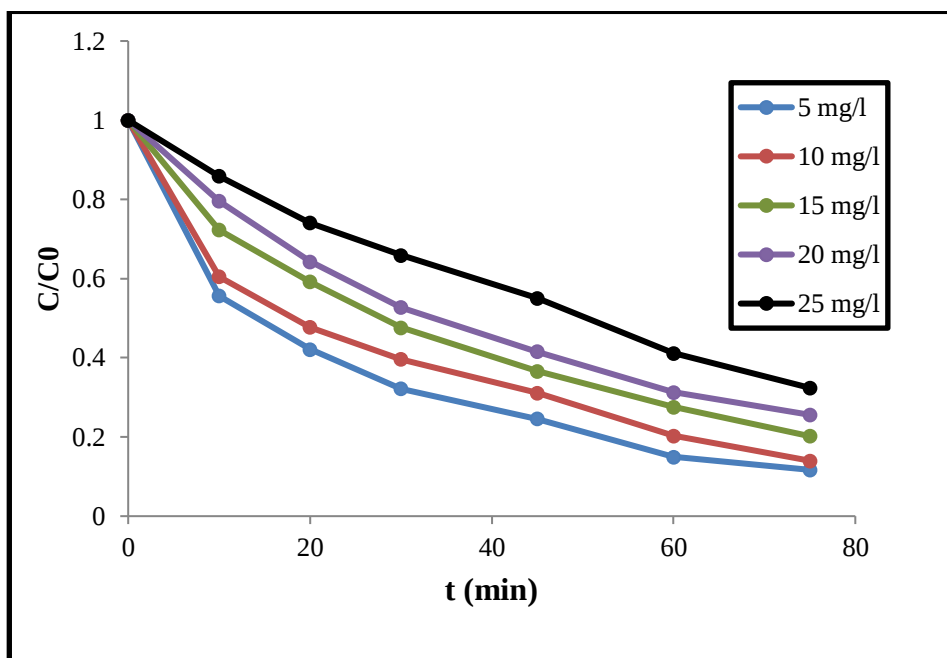
Il peut donc être recommandé que lors de l'étude de modèle cinétique, que la composition des produits intermédiaires formés durant le processus photocatalytiques soit prise en considération.

#### III.5.3. Facteurs influençant la dégradation photocatalytique de BBT

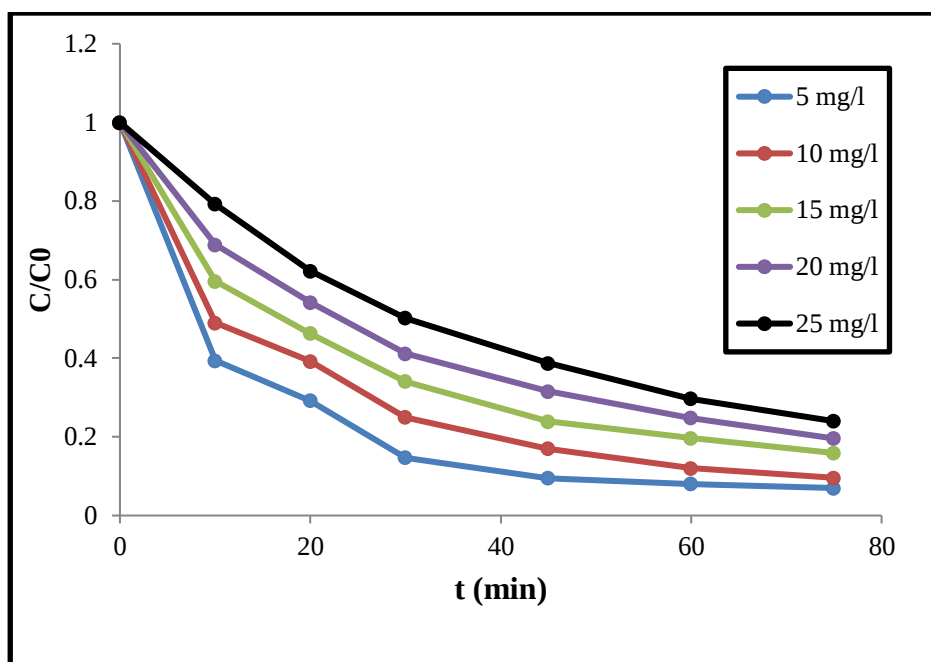
Plusieurs paramètres peuvent influencer sur l'efficacité de la dégradation du colorant BBT parmi lesquels :

##### III.5.3.1. Influence de la concentration initiale du BBT

En photocatalyse, la dégradation est fortement influencée par la concentration initiale du colorant, des résultats semblables dans la figure III.46 et III.47 ont été rapportés pour l'oxydation photocatalytique du BBT en variant la concentration entre (5 à 25 mg/l) en présence de 1g/l de catalyseur, sous irradiation visible.



**Figure III.46 :** Influence de la concentration initiale du colorant sur la dégradation de BBT par le  $\text{TiO}_2$ .



**Figure III.47 :** Influence de la concentration initiale du colorant sur la dégradation de BBT par le ZnO.

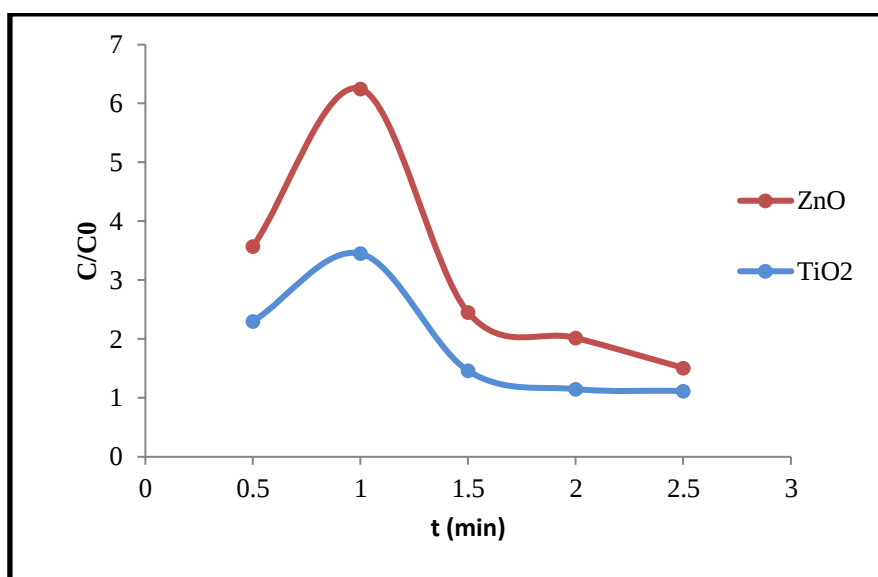
D'après les résultats obtenus, nous remarquons que le processus est favorable pour faibles concentrations. En outre, plus la concentration du colorant est importante, plus le temps nécessaire à sa disparition est long. La photocatalyse avec  $\text{TiO}_2$  ou  $\text{ZnO}$  est donc une méthode adaptée à la dégradation des polluants en très faibles concentrations en solution aqueuse.

Ces résultats sont dus aux raisons suivantes :

- ✓ Quand la concentration en colorant augmente, la quantité de colorant adsorbée sur la surface extérieure du catalyseur augmente, ce qui a pour effet de diminuer son activité photocatalytique.
- ✓ L'augmentation de la concentration en colorant diminue également la longueur du chemin du champ photonique traversant la solution colorée.
- ✓ A des concentrations élevées, les molécules de colorants peuvent absorber une quantité significative de lumière à la place du catalyseur, réduisant ainsi la production de paires  $h^+/e^-$ .

### III.5.3.2. Influence de la quantité du catalyseur

La plupart des travaux publiés dans la littérature indiquent qu'il existe une concentration optimale du photocatalyseur, pour vérifier cela, nous avons soumis le BBT pour une concentration de 5mg/l, à une dégradation par procédé photocatalytique, tout en faisant varier la masse du photocatalyseur entre 0.5 et 2.5 mg/l pour les deux semi-conducteurs ( $\text{TiO}_2$  et  $\text{ZnO}$ ), cette étude est montrée dans les figure suivante :



**Figure III.48 :** Influence de la quantité de catalyseur sur la dégradation de BBT.

Les résultats de la figure III.48, montrent que le taux de dégradation est affecté par la masse du photocatalyseur, celui-ci augmente jusqu'à atteindre un maximum pour une masse en photocatalyseur égale à 1g/l, puis diminue au-delà de cette valeur et ceci quelque soit le type de semi-conducteur. Les résultats obtenus sont en accord avec ceux publiés dans la littérature (Silva et al, 2003).

- ✓ L'augmentation de la masse de photocatalyseur au-delà de la valeur relative à l'absorption totale de la lumière tend à diminuer le volume irradié, en masquant une partie de la surface photosensible, diminuant donc l'activité photocatalytique.
- ✓ L'augmentation de la concentration pour  $\text{TiO}_2$  et  $\text{ZnO}$  au-delà de 1 g/l favorise l'agglomération des particules microniques, qui provoque une diminution considérable de sa surface spécifique, par suite, une réduction des sites actifs offerts à la réaction photocatalytique.

### III.5.3.3. Influence de PH du milieu

Le pH est un paramètre qui a une influence importante parce qu'il implique l'ionisation de la surface de photocatalyseur. Pour connaître l'effet de ce paramètre sur la dégradation photocatalytique, nous avons étudié la dégradation de BBT dans le pH acide par l'ajout de HCl (0.1N) et pH basique par l'ajout de NaOH en solution aqueuse, pour une concentration de 5mg/l de BBT et 1g/l de catalyseur, à température ambiante.

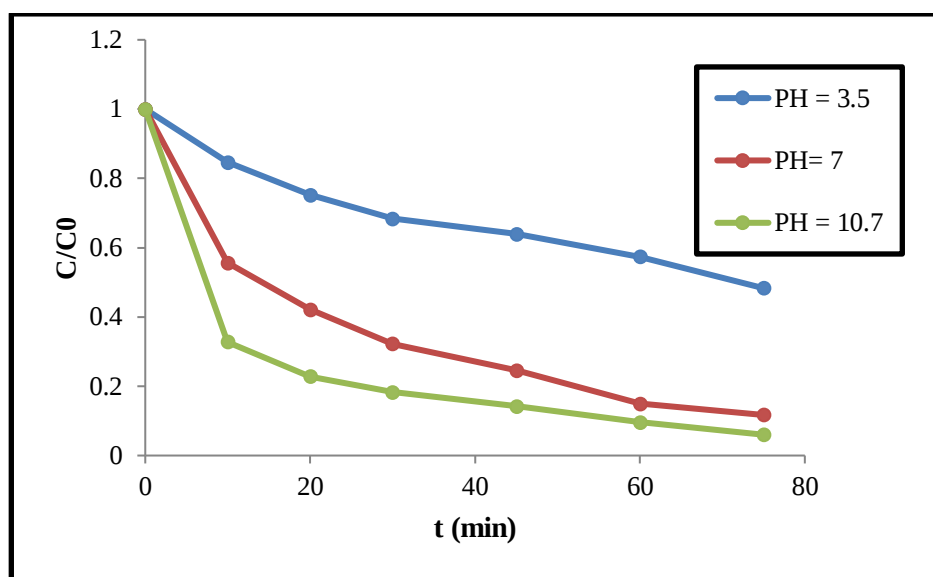


Figure III.49: influence de pH du milieu sur la dégradation de BBT par  $\text{TiO}_2$ .

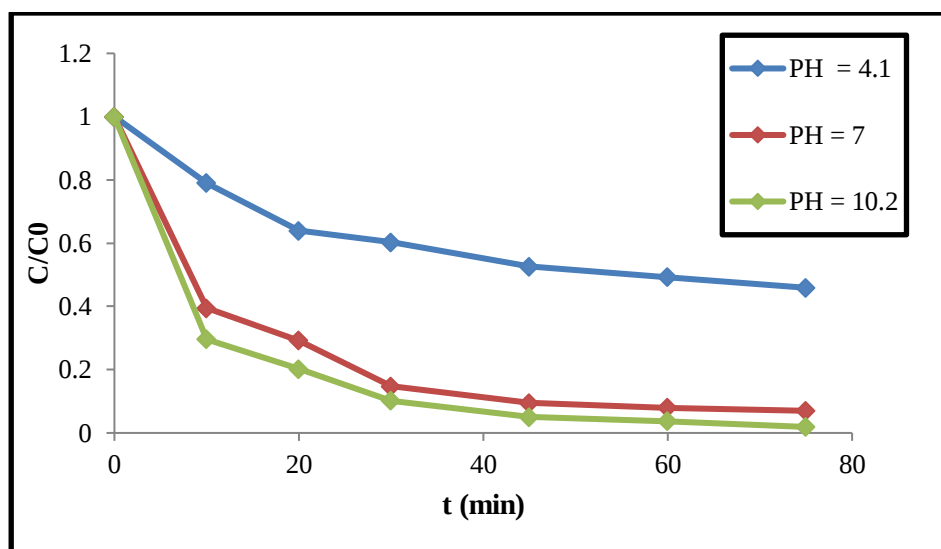
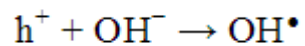
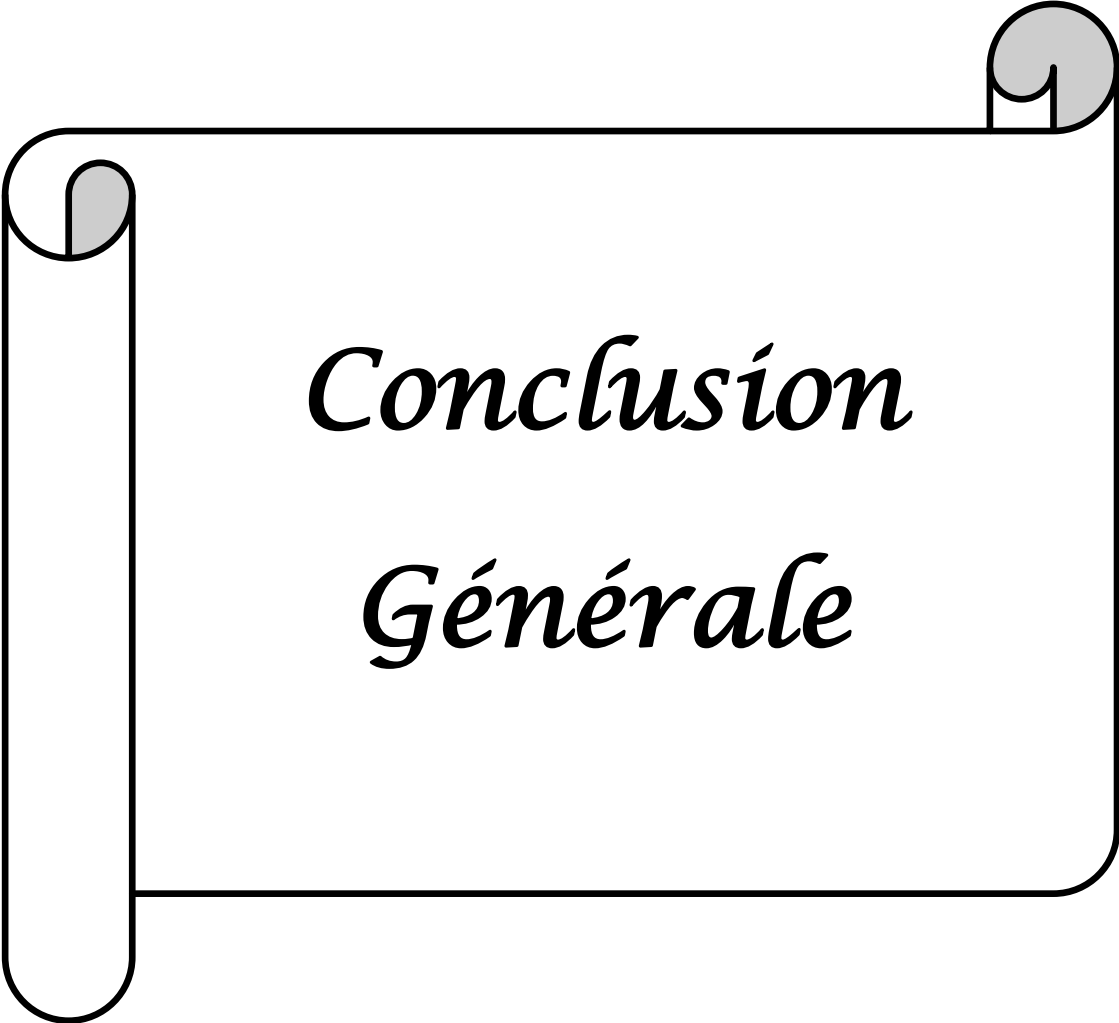


Figure III.50 : influence de pH du milieu sur la dégradation de BBT par  $\text{ZnO}$ .

A partir des figures III.49 et III.50, on peut dire que la dégradation de BBT par les deux catalyseurs est très lente en milieux acide. On a également observé dans le cas de ZnO une dissolution du catalyseur en pH acide, ceci diminue la dégradation du colorant.

Par contre à pH basique, on remarque une accélération de dégradation de BBT, cela est due à une augmentation considérable des radicaux hydroxyles  $\text{OH}^\bullet$ , qui accélère la dégradation photocatalytique par la réaction suivante :





# *Conclusion Générale*

*« Dans les sciences, le chemin est plus important que le but.  
Les sciences n'ont pas de fin ».*

*Erwin Chargaff*

## ***Conclusion Générale***

Notre travail consiste à évaluer l'activité photocatalytique des deux catalyseurs dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ) et oxyde de zinc vis-à-vis la dégradation de Bleu de Bromothymol et Bleu de Méthylène, sous irradiation visible.

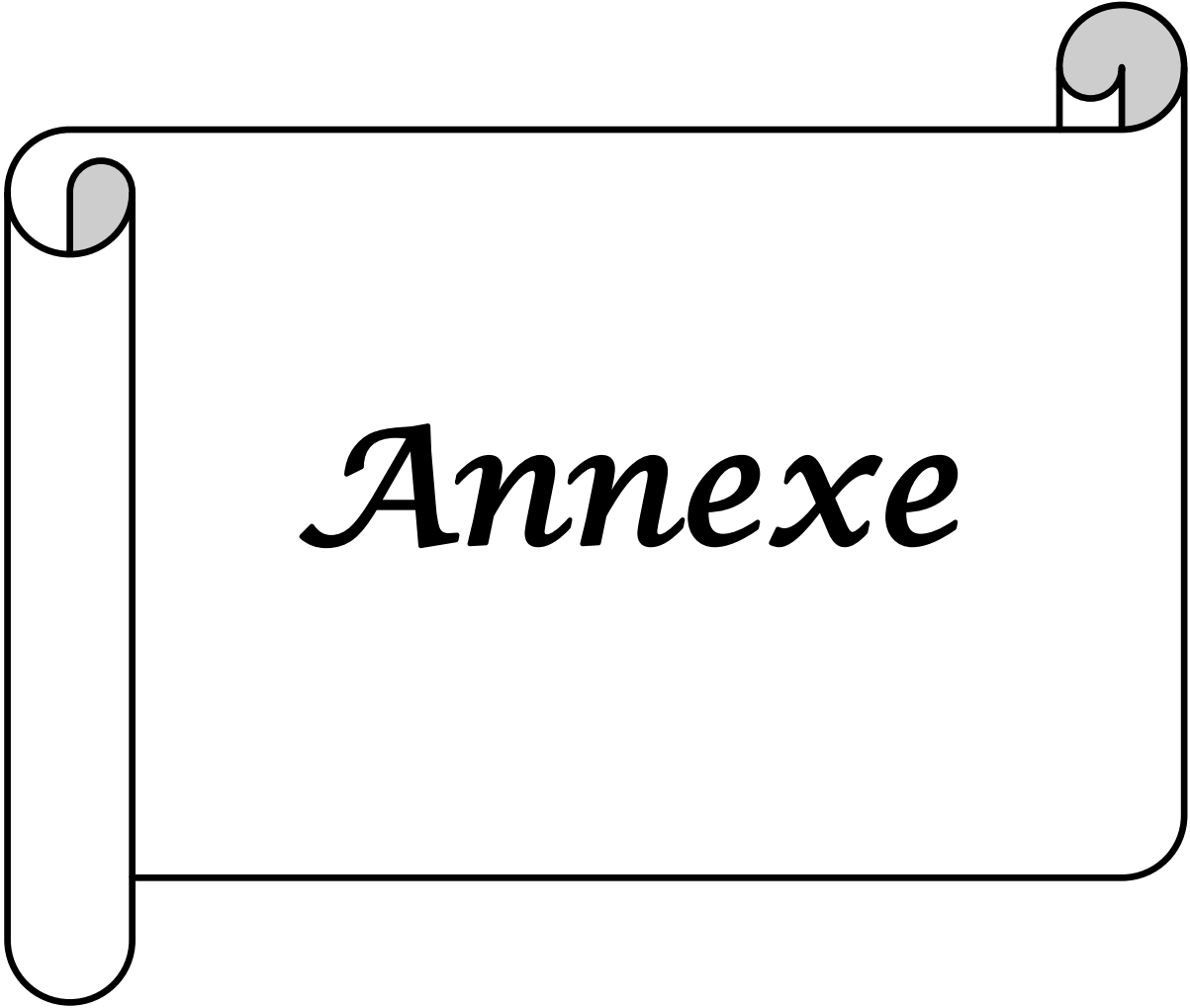
Les études réalisées au cours de ce travail montrent que le procédé photocatalytique très efficace pour le traitement des eaux polluées. Cette dégradation de colorants est effectuée par l'action oxydante des radicaux, essentiellement les radicaux hydroxyles produits dans le milieu à traiter. En plus, l'étude de l'adsorption montre une bonne corrélation entre la quantité d'adsorption et la réactivité photocatalytique .

Au cours de cette étude, plusieurs résultats ont été mis en évidence :

- La dégradation d'une solution du BM et BBT par photolyse directe est très lente qui nécessite un temps de traitement long, la vitesse de dégradation est accélérée en traitant des solutions en faibles concentrations.
- Les résultats obtenus au cours de l'étude de l'adsorption, qui est une étape très importante dans le procédé photocatalytique, ont montré que la cinétique d'adsorption est meilleure par  $\text{TiO}_2$  que celle par  $\text{ZnO}$  dans les cas des deux colorants. Alors que la quantité maximale adsorbée de BM par  $\text{TiO}_2$  est égale à 3.80 mg/g et par  $\text{ZnO}$  3.61 mg/g , pour le BBT adsorbe un maximum de 5 mg/g par  $\text{TiO}_2$  et 4.80 mg/g par  $\text{ZnO}$ .
- La quantité adsorbée des colorants BM et BBT sur les catalyseurs  $\text{TiO}_2$  et  $\text{ZnO}$  augmente au cours du temps d'adsorption jusqu'à atteindre un palier de saturation au bout de 45 minutes.
- Le temps d'équilibre est dépend la concentration initiale, la vitesse initiale d'adsorption augmente avec l'augmentation de la concentration à cause de l'accélération de la diffusion des molécules du colorant à la surface de l'adsorbant. De

plus l'adsorption des deux colorants sur les deux catalyseurs étudiés est décrite de manière satisfaisante par le modèle de Langmuir et Freundlich.

- L'étude de l'activité photocatalytique des catalyseurs  $\text{TiO}_2$  et  $\text{ZnO}$  vis-à-vis la dégradation de Bleu de Bromothymol et Bleu de Méthylène montre que le  $\text{ZnO}$  possède une meilleure activité que  $\text{TiO}_2$  pour la minéralisation des colorants.
- La dégradation photocatalytique des colorants étudiés suit une cinétique du premier ordre à différentes concentrations initiales.
- L'étude de l'influence des paramètres expérimentaux sur la dégradation photocatalytique des colorants étudiés a permis d'optimiser les conditions du procédé. Au cours de cette étude, plusieurs résultats ont été mis en évidence :
  - L'efficacité de pH est meilleure pour un milieu basique.
  - L'augmentation de la masse du photocatalyseur, engendre une augmentation de la vitesse de dégradation. Cependant jusqu'à une valeur limite 1g/L à cause de l'agglomération des molécules du  $\text{ZnO}$  et  $\text{TiO}_2$  produisant une diminution de la surface spécifique et réduction de l'absorption de la lumière.
  - La photodégradation dépend de la concentration initiale en colorant, le temps nécessaire pour la minéralisation du colorant augmente à mesure que la concentration initiale du colorant augmente. Ces résultats peuvent être décrits par le modèle de Langmuir-Hinshelwood.



*Annexe*

**Isothermes d'adsorption :**

|                                          |             |             |              |              |              |
|------------------------------------------|-------------|-------------|--------------|--------------|--------------|
| <b>m (g)</b>                             | <b>0.25</b> |             |              |              |              |
| <b>V (ml)</b>                            | <b>250</b>  |             |              |              |              |
| <b>Ci (g/l)</b>                          | <b>4.99</b> | <b>10</b>   | <b>14.94</b> | <b>19.9</b>  | <b>24.98</b> |
| <b>Ce (mg/l)</b>                         | <b>3.03</b> | <b>6.48</b> | <b>11.33</b> | <b>16.28</b> | <b>21.4</b>  |
| <b>C<sub>ads</sub> (mg/l)</b>            | <b>1.96</b> | <b>3.52</b> | <b>3.61</b>  | <b>3.62</b>  | <b>3.58</b>  |
| <b>Qe (mg/g)</b>                         | <b>1.96</b> | <b>3.52</b> | <b>3.61</b>  | <b>3.62</b>  | <b>3.58</b>  |
| <b>C<sub>e</sub>/Q<sub>e</sub> (g/l)</b> | <b>1.54</b> | <b>1.84</b> | <b>3.14</b>  | <b>4.50</b>  | <b>5.98</b>  |
| <b>Ln Ce</b>                             | <b>1.11</b> | <b>1.69</b> | <b>2.43</b>  | <b>2.79</b>  | <b>3.06</b>  |
| <b>Ln Q<sub>e</sub></b>                  | <b>0.67</b> | <b>1.26</b> | <b>1.28</b>  | <b>1.29</b>  | <b>1.27</b>  |

**Tableau 1 : isothermes d'adsorption de BM par ZnO**

|                                          |             |              |              |              |              |
|------------------------------------------|-------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| <b>m (g)</b>                             | <b>0.25</b> |              |              |              |              |
| <b>V(ml)</b>                             | <b>250</b>  |              |              |              |              |
| <b>Ci (g/l)</b>                          | <b>4.99</b> | <b>10</b>    | <b>14.93</b> | <b>20</b>    | <b>24.31</b> |
| <b>Ce mg/l)</b>                          | <b>3.92</b> | <b>7.16</b>  | <b>10.09</b> | <b>15.02</b> | <b>20.81</b> |
| <b>C<sub>ads</sub> (g/l)</b>             | <b>1.06</b> | <b>2.84</b>  | <b>4.84</b>  | <b>4.98</b>  | <b>3.5</b>   |
| <b>Qe (mg/g)</b>                         | <b>1.06</b> | <b>2. 84</b> | <b>4.84</b>  | <b>4.98</b>  | <b>3.5</b>   |
| <b>C<sub>e</sub>/Q<sub>e</sub> (g/l)</b> | <b>3.69</b> | <b>2.52</b>  | <b>2.01</b>  | <b>3.01</b>  | <b>5.94</b>  |
| <b>Ln Ce</b>                             | <b>1.37</b> | <b>1.97</b>  | <b>2.30</b>  | <b>2.71</b>  | <b>3.03</b>  |
| <b>Ln Q<sub>e</sub></b>                  | <b>0.06</b> | <b>1.04</b>  | <b>1.57</b>  | <b>1.60</b>  | <b>1.27</b>  |

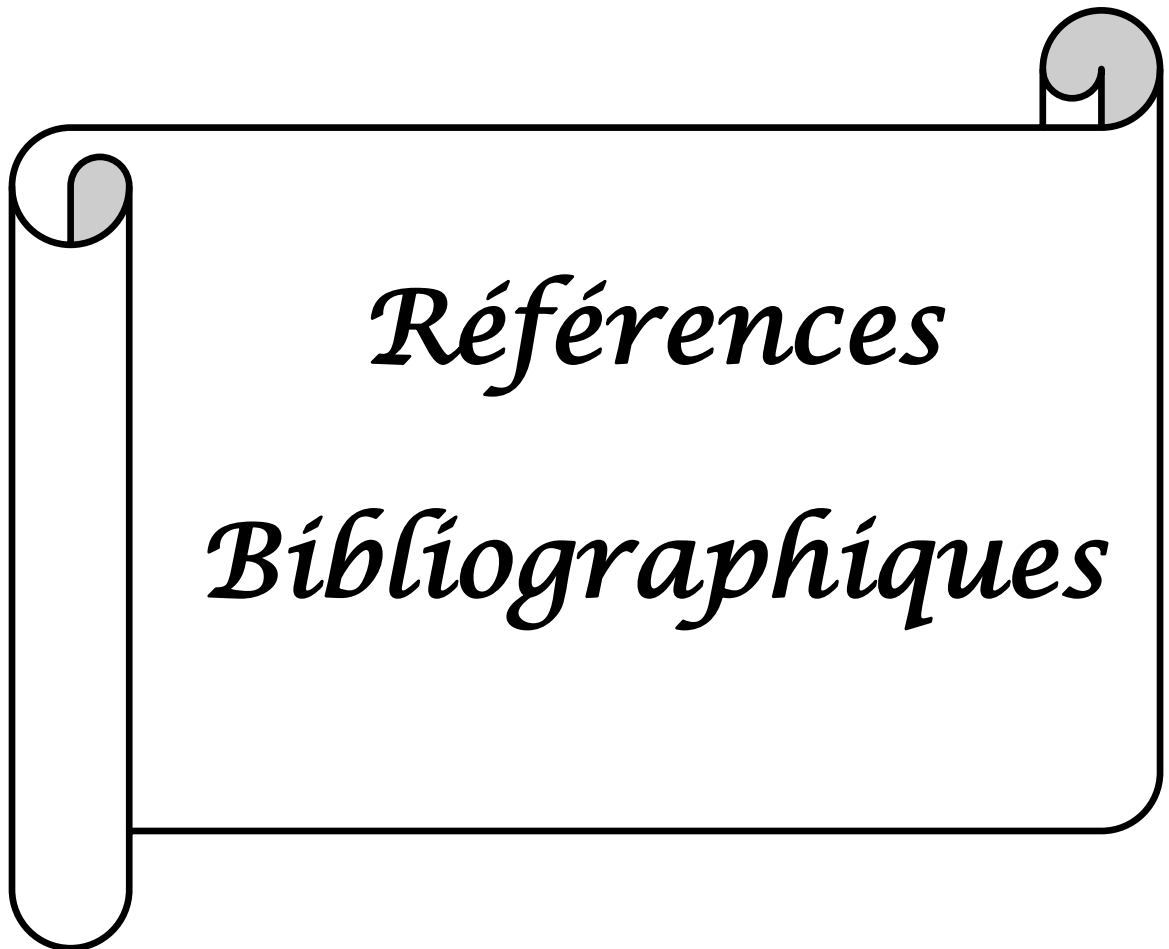
**Tableau 2 : isothermes d'adsorption de BM par TiO<sub>2</sub>**

|                                         |             |             |              |              |              |
|-----------------------------------------|-------------|-------------|--------------|--------------|--------------|
| <b>M(g)</b>                             | <b>0.25</b> |             |              |              |              |
| <b>V(ml)</b>                            | <b>250</b>  |             |              |              |              |
| <b>C<sub>i</sub>(mg/l)</b>              | <b>4.82</b> | <b>7.33</b> | <b>14.18</b> | <b>18.36</b> | <b>22.23</b> |
| <b>C<sub>eq</sub> (mg/l)</b>            | <b>3.15</b> | <b>4.95</b> | <b>10.33</b> | <b>13.77</b> | <b>17.58</b> |
| <b>C<sub>ads</sub>(mg/l)</b>            | <b>1.67</b> | <b>2.38</b> | <b>3.85</b>  | <b>4.59</b>  | <b>4.64</b>  |
| <b>Q<sub>e</sub>(mg/g)</b>              | <b>1.67</b> | <b>2.38</b> | <b>3.85</b>  | <b>4.59</b>  | <b>4.64</b>  |
| <b>C<sub>e</sub>/Q<sub>e</sub>(g/l)</b> | <b>1.88</b> | <b>2.07</b> | <b>2.68</b>  | <b>3.00</b>  | <b>3.78</b>  |
| <b>LnC<sub>e</sub></b>                  | <b>1.14</b> | <b>1.59</b> | <b>2.33</b>  | <b>2.62</b>  | <b>2.86</b>  |
| <b>LnQ<sub>e</sub></b>                  | <b>0.51</b> | <b>0.86</b> | <b>1.34</b>  | <b>1.52</b>  | <b>1.53</b>  |

**Tableau 3 : Isothermes d'adsorption de BBT par ZnO.**

|                                         |              |              |              |              |              |
|-----------------------------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| <b>M(g)</b>                             | <b>0.25</b>  |              |              |              |              |
| <b>V(ml)</b>                            | <b>250</b>   |              |              |              |              |
| <b>C<sub>i</sub>(mg/l)</b>              | <b>10.61</b> | <b>12.46</b> | <b>14.98</b> | <b>18.97</b> | <b>22.63</b> |
| <b>C<sub>eq</sub> (mg/l)</b>            | <b>8.16</b>  | <b>9.72</b>  | <b>12.02</b> | <b>15.65</b> | <b>19.18</b> |
| <b>C<sub>ads</sub>(mg/l)</b>            | <b>2.45</b>  | <b>2.73</b>  | <b>2.95</b>  | <b>3.32</b>  | <b>3.45</b>  |
| <b>Q<sub>e</sub>(mg/g)</b>              | <b>2.45</b>  | <b>2.73</b>  | <b>2.95</b>  | <b>3.32</b>  | <b>3.45</b>  |
| <b>C<sub>e</sub>/Q<sub>e</sub>(g/l)</b> | <b>3.33</b>  | <b>3.56</b>  | <b>4.07</b>  | <b>4.71</b>  | <b>5.55</b>  |
| <b>LnC<sub>e</sub></b>                  | <b>2.099</b> | <b>2.27</b>  | <b>2.48</b>  | <b>2.75</b>  | <b>2.95</b>  |
| <b>LnQ<sub>e</sub></b>                  | <b>0.896</b> | <b>1.004</b> | <b>1.081</b> | <b>1.199</b> | <b>1.238</b> |

**Tableau 4 : Isothermes d'adsorption de BBT par TiO<sub>2</sub>.**



*« Quand il s'agit d'histoire ancienne, on ne peut pas faire d'histoire parce qu'on manque de références. Quand il s'agit d'histoire moderne, on ne peut pas faire d'histoire, parce qu'on regorge de références »*

*Charles Péguy*

## *Références Bibliographiques*

- [1] T. Sauer, G.C. Neto, H.J. Jose, R.F.P.M. Moreira, Kinetics of photocatalytic degradation of reactive dyes in a TiO<sub>2</sub> slurry reactor, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 149(2002) 147–154.
- [2] H. Ben Mansour, O. Boughzala, D. Dridi, D. Barillier, L. Chekir Ghedira, R. Mosrati, Les colorants textiles sources de contamination de l'eau : Criblage de la toxicité et des méthodes de traitement, *Revue des sciences de l'eau* 24 (2011) 209-238.
- [3] P. Grau, Textile industry wastewaters treatment, *Water Sciences and Technology*, 24 (1991) 97-103.
- [4] S.K. Akal Solmaz, G.E. Ustun, A. Birgul, T. Yonar, Advanced oxidation of textile dyeing effluents: Comparison of Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Fe<sup>3+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub> and Chemical Coagulation Processes, *Fresenius Environmental Bulletin* 18 (2009) 1424-1433.
- [5] N.LAID, « Dégradation photocatalytique du Mordant Bleu 13 en milieu hétérogène », 2010, Université Mentouri Constantine, p17, 163.
- [6] Brahim Khalfaoui, Abdesslem Hassen Meniai, Rafael Borja "Removal the copper from waste water by raw charcoal obtained from reeds", *J. Chem. Tech. Biotechnol.* 64, 153-156(1995).
- [7] Gérard Groscaude « L'eau ». Volume 1, éditions Quae, IS BN : 9782759211975(1999).
- [8] Michard G. 2002. Chimie des eaux naturelles. Principes de géochimie des eaux. Édition Publisud. 565p.
- [9] M. Defrance Schki. 1996. L'eau dans tous ses états. Édition Ellipses. Paris. 632p.
- [10] Bensouilah S. 1995. Contribution à l'étude hydrogéologique des Hautes Plaines sétifiennes dans le cadre de la haute vallée de l'Oued Rhumel en amont d'Oued Athmania, Mémoire de Magister, Université Mentouri de Constantine, Faculté des sciences de la terre, de la géographie et de l'aménagement du territoire, Département de la géologie, 247p.
- [11] Gilli E., Mangan C., Murdy J. 2004, hydrogéologie : objets, méthodes, applications. Edition DUNOD, Paris, 301p.
- [12] Mebarki A. 2005. Hydrologie des bassins de l'Est algérien : Ressources en eau, aménagement et environnement, Thèse de doctorat d'Etat, Université Mentouri de

Constantine, Faculté des sciences de la terre, de la géographie et de l'aménagement du territoire, Département de l'aménagement du territoire, 360 p.

[13] Mebarki A. 1982. Le bassin du Kebir Rhumel, Ressources en eaux et aménagement en Algérie, Thèse doctorat 3ème cycle, Université de Nancy II, 303p.

[14] Ministère de développement durable, environnement et parcs. 2012. critères de qualité de l'eau de surface. Quebec. Canada. 230p.

[15] Gilli E., Mangan C., Mudry J. 2004. Hydrogéologie : objets, méthodes et applications. Edition DUNOD.Paris.352p.

[16] Gaujout D. 1995. La pollutions de milieux aquatiques. Aide-mémoire, 2<sup>ème</sup> edition TEC et DOC.Paris. 520p.

[17] Calvet R., Barriuso E., Bedos C., Benoit P., Charnay M.P., Coquet Y. les pesticides dans le sol, conséquences agronomiques et environnementales,2005, Edition FRANCE AGRICOLE.637p.

[18] Grosclaude G. C.1999. L'eau, Tome II, usage et polluants, Institut national de la recherche agronomique.Paris, France.210p.

[19] Emilian Koller « Traitement de pollutions industrielles », (2004).

[20] Actes d'une réunion d'experts de l'OCDE, « indicateurs environnementaux pour l'agriculture » volume 3, édition OCDE, Zurich, Suisse, novembre (2001).

[21] Joel Graindorge, Eic Landot, « La qualité de l'eau potable, techniques et responsabilités » Territorial Editions,(2007).

[22] Md. Tamez Uddin, Md. Akhtarul Islam, Shaheen Mahmud, Md. R ukanuzzaman, "Adsorptive removal of methylene blue by tea waste", Jour nal of Hazardous Materials 164, 53–60 (2009).

[23] Olivier Atteia «Chimie et pollution des eaux souterrai nes », Tec et Doc avoisier,(2005).

[24] Guy Pierre Martineau « Maladies d'élevage des porcs » France agricole éditions,(1997).

[25] P.A. Bolotin, S.F. Baranovsky, M.P. Evstigneev: Spectrophotometric investigation of the hetero- association of Caffeine and thiazine dye in aqueous solution. Spectrochimica Acta Part A 64 (2006) 693–697.

[26] J. Cenens,R. A. Schoonheydt : Visible spectroscopy of methylene blue on hectorite, laponite b, and barasym in aqueous suspension Clays and Clay Minerals 3(1988) 214-224.

- [27] T. Rager, A. Geoffroy, R. Hilfikera, John M. D. Storey, The crystalline state of methylene blue: a zoo of hydrates. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 14(2012)8074–8082.
- [28] R. Beer, M. Baumann, A. Kielbassa: *Pocket Atlas of Endodontic: staining the cavity with methylene blue*. Thieme (2006).
- [29] F. Huang, L. Chen, H. Wang, Z. Yan: Analysis of the degradation mechanism of methylene blue by atmospheric pressure dielectric barrier discharge plasma. *Chemical Engineering Journal* 162 (2010) 250–256.
- [30] P. F. Gordon et al: *Organic Chemistry in Colour: Classification and Synthesis of Dyes*; Springer-Verlag Berlin Heidelberg (1987).
- [31] K. Dutta, S. Mukhopadhyaya, S. Bhattacharjee, B. Chaudhuri: Chemical oxidation of methylene blue using a Fenton-like reaction. *Journal of Hazardous Materials B* 84 (2001) 57–71.
- [32] Mohd. Rafatullaha, O. Sulaimana, R. Hashima, A. Ahmad: adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review; *Journal of Hazardous Materials* 177 (2010) 70–80.
- [33] Md. T. Uddin, Md. A. Islam, S. Mahmud, Md. Rukanuzzaman: Adsorptive removal of methylene blue by tea waste. *Journal of Hazardous Materials* 164 (2009) 53–60.
- [34] V. S. Sukumaran, A. Ramalingam: Third order optical nonlinearities and spectral characteristics of methylene blue. *Journal of Quantum Information Science* 1(2011) 69–72.
- [35] P. Barriot, V. Danel: *Intoxications aiguës en réanimation*; Groupe liaisons S.A. 2ème édition (1999).
- [36] BOUALLA N., SAAD F.H., HADJ HASSAN B., DERRICH Z. et ENZIANE A: Cinétique d'élimination du colorant bleu de méthylène par une boue activée. *Science Lib Editions Mersenne* : V.4, N° 120305, ISSN 2111-4706(2012).
- [37] H. E. MARR III, J. M. STEWART: The crystal structure of methylene blue. *Chemical Communications* (1971) 131.
- [38] J. J. Lefrère: *Transfusion sanguine: Une approche sécuritaire*. Jhon Libbey Eurotext (2000).

- [39] K. Gobi, M.D. Mashitah, V.M. Vadivelu: Adsorptive removal of methylene blue using novel adsorbent from palm oil mill effluent waste activated sludge: Equilibrium, thermodynamics and kinetic studies. *Chemical Engineering Journal* 171 (2011) 1246-1252.
- [40] Colour Index, The Society of Dyers and Colourists. Revised third edition, UK, 1975.
- [41] R. Ganesh, Fate of azo dye in sludges. *Th : Chim.*: Virginia polytechnic institute and state university, (1992) p.193.
- [42] S.J. Culp, F.A. Beland, R.H. Heflich, *Mutation research* (506/507) (2002) 55–63.
- [43] Santé Canada, Sous produits de désinfection (SPCD), Groupe de travail sur les SPCD, Novembre (1999).
- [44] Y. Kerzabi (2015), «Dégradation du Triéthylénététramine par photolyse et photocatalyse en solution aqueuse», Université Aboubakr Belkaid, Tlemcen, 75, 15.
- [45] A. Fujishima, K. Konda, *Nature* 1972, 37, 238.
- [46] S. N. Frank, A. J. J. Bard, *Phys. Chem.* 1977, 81, 1484.
- [47] F. BOSC, Synthèse et caractérisation de couches minces et de membranes photocatalytiques et mésostructurées à base de TiO<sub>2</sub> anatase, Thèse de Doctorat, université montpellier II.
- [48] G. Scacchi, B. Bouchy, J.F. Foucaut, O. Zahraa, *Cinétique et catalyse*, Lavoisier Tec&Doc, Paris, (1996).
- [49] V. Parmon, A.V. Emeline, N. Serpone, *International Journal of Photoenergy* 2002, 4.
- [50] P. Suppan, *Chemistry and Light*; Royal Society of Chemistry: Cambridge, 1994; Vol. 5.
- [51] S. E Braslavsky, K. N Houk. *Pure Appl. Chem* 1988, 60, 1055.
- [52] R. Huchon, *Activité photocatalytique de catalyseurs déposés sur différents supports («MEDIAS») application à la conception d'un photoréacteur pilote*, Thèse de Doctorat, université Claude Bernard- Lyon I.
- [53] N. Nait Merzoug (2013), *Application des tiges de dates dans l'adsorption de polluants organiques*, Université Mohamed Cherif Massoudia, Souk-Ahras, 104, 49.

- [54] N. Aloaunia (2009), Dégradation photocatalytique de Méthyle Orange, Pentachlorophénol, et Acide benzoïque en presence de dioxyde de titane nanocristallin élaboré par la method Sol- Gel, 101, 42.
- [55] Kairo, (2010); elimination d'As sur charbon actif, mémoire master de l'université Annaba, 14-20.
- [56] C.E, (1992), Physico-Chimie des surfaces, Les interactions gaz-solide et liquid-solide, OPU, 2, Alger.
- [57] E.Koller, (2005), aide mémoire Genie Chimique, DUNDO, 364-366.
- [58] A. Fina, H.C.L. Abbenhuis.2006 « Polymer Degradation and Stability, 91, p.1064-1070 .
- [59] S. Bouranene, Le Charbon Actif, document HYDROSID, Société Algérienne de Traitement des eaux, Annaba. Algérie. (2002).
- [60] J. Omlin, L. Chesaux, Evaluation de charbons actifs en poudre (CAP) pour l'élimination des micropolluants dans les eaux résiduares urbaines, Mémoire de Master 2, Ecole polytechnique fédérale de Lausanne. Suisse. (2010).
- [61] Vinod *et al.* , 2006 ; Özcan *et al.*, 2004 ; Beckman, 1999
- [62] N. Nait Merzoug (2013), Application des tiges de dates dans l'adsorption de polluants organiques, Université Mohamed Cherif Massoudia, Souk-Ahras, 104, 57.
- [63] Beckman, 1999; Chitour, 1971; Bouberka et al, 2006.
- [64] F.Bosc, Synthèse et caractérisation de couches minces et de membranes photocatalytiques et mésoporeuses à base de TiO<sub>2</sub>, anatase , thèse de doctorat, université Montpellier II.
- [65] R.Huchon, Activité photocatalytique des catalyseurs déposés sur différent support "MEDIAS" application à la conception d'un photoréacteur pilote, thèse de doctorat, université Claude Bernard, Lyon I.
- [66] Piscopo, Chaplin, 2000, Huchon, 2006, Lie et al 2006.
- [67] W. G. Kuo, Wat. Res. 26 (1992) 881–886.
- [68] S. H. Lin, C. C. Lo, Wat. Res. 31 (1997) 2050–2056.
- [69] R. Sauleda, E. Brillas, Appl. Catal. B: Environ. 29 (2001) 135–145.
- [70] D.Dambournet, I.Belharouak, K.Amine, (2010), Tailored preparation methods of TiO<sub>2</sub>, Chemistry of materials, 22 :1, 1173-1179.
- [71] L.Zidani, Etude de la dégradation de quatre colorants azoïques par photocatalyse-comparaison avec d'autres procédés d'oxydation avancés , université de Batna, 145, 45.

- [72] (Klingshirn, C., « ZnO: Material, Physics and Applications », *ChemPhysChem*, vol. 8, n° 6, 2007, p. 782–803.
- [73] F.Ynineb, « Contribution à l'élaboration de couches minces d'Oxydes Transparents Conducteurs (TCO) », Mémoire de Magister en Physique, Univ-Mentouri-Constantine, (2010).
- [74] S.K. Singh, S. Basu, *Mater. Chem. Phys.* 20 ,p. 381 -396, (1988).
- [75] G.C. Bond, "Heterogeneous catalysis, Principale and Applications", second edition (Oxford) ,(2002).
- [76] J.M. Davidson, C.H. Lawrie, K. Sohail. *Ind. Eng. Chem. Res.* 34,p. 2981 –2985, (1995).
- [77] G. Gordillo, and C. Calderon, *Adv. Mat. Sci & Tech.* 70,p. 2230–2234, (1997).
- [78] T.R. Rubin, J.G. Calvert, G.T. Tankin, W. Mac-Nevvin, *J. Am. Chem.* 57,p. 2850–2854, (1953).
- [79] H. Yoshiki, K. Hashimoto, A. Fujishima, *J. Elctrochem. Soc.* 142,p. 428–432, (1995)
- [80] A.S. Perl, *Am. Ceram.Soc. Bull.*, 73, 140 (1994).
- [81] A. Dal-corso, M. Posternak, R. Resta, A. Balderesci, *Phys.Rev.*, B 50, 10715 (1994).
- [82] K. Okuyama, and I.Wuled Lenggorro, *Chemical Engineering Science* 58(2003)537-547.
- [83] David-Alexandre CAZOIR «Traitement d'eaux huileuses par photocatalyse hétérogène application a la dépollution des eaux de cales ». Université Claude Bernard Lyon (2011) p.35.
- [84] M.A.Fox,M.T. Dulay, *Heterogeneous photocatalysis, Chemical review*, 1993, 93, p.341.
- [85] O.Legrini,E. Oliveros, A.M.Braun,*Chem. Rev.*1993,93,671.
- [86] R.Vinu, G.Madras, *J. Indian. Institute Sci.* 2010,2, 189.
- [87] Huchon, 2006.
- [88] Chitoure, 1979.
- [89] Beckman ,1999 ; Huchon, 2006.
- [90] Chitour , 1986 ; Slasli, 2002 ; Huchon, 2006.
- [91] Chitoure, 1979,1981 ; Vasanth et al., 2004.
- [92] J.M. Herrmann, *Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants, Catalysis today* 53 (1999) 115-129.

- [93] C.N. Satterfield, Mass Transfer in Heterogeneous Catalysis, MIT Press, Cambridge, MA (1970) 177–179.
- [94] D.F. Ollis, Contaminant degradation in water, Environmental Science & Technology 19 (1985) 480-484.
- [95] J.GRZECHULSKA, A.W. MORAWSKI, Appl. Catal. B Environ., Issue 36(1), pp. 45-51, 2002.
- [96] MUSZKAT L., BIR L., FEIGELSON L., - Solar photocatalytic mineralisation of pesticides in polluted waters. Journal of Photochemistry and Photobiology, 87,(1995) 85-88.
- [97] D.S. Muggli, L. Ding, Appl. Catal. B: Environ. 32 (2001) 181-194.
- [98] H. Tahiri, Thèse de doctorat, Faculté des Sciences d'Agadir, 1997.
- [99] D. Robert, S. Parra, C. Pulgarin, A. Krzton, J.V. Weber, Appl. Surf. Sci. 167 (2000) 51- 58.
- [100] U. Stafford, K.A. Gray, P.V. Kamat, J. Catal. 167 (1997) 25-32.
- [101] M.A. Fox, M.T. Dulay, Chemical Review 93 (1993) 341-357.
- [102] J. Araña, E. Tello Rendón, J.M. Doña Rodríguez, J.A. Herrera Melián, O. González Díaz, J. Pérez Peña, Appl. Catal. B: Environ. 30 (2001) 1-10.
- [103] W.F. Jardim, S.G. Moraes, M.M.K. Takiyama, Water Res. 31 (1997) 1728-1732.
- [104] V.B. Manilal, A. Haridas, R. Alexander, G.D. Surender, Water Res. 26 (1992) 1035- 1038.
- [105] G.K.C. Low, S.R. Mc Evoy, R.W. Matthews, Environ. Sci. Technol. 25 (1991) 460-467.
- [106] K. Nohara, H. Hidaka, E. Pelizzetti, N. Serpone, Catal. Lett. 36 (1996) 115-118.
- [107] M. Karkmaz, E. Puzenat, C. Guillard, J. M. Herrmann, Appl. Catal. B: Environ. 51 (2004) 183-194.
- [108] C. Minero, V. Maurino, E. Pelizzetti, Res. Chem. Intermed. 23 (1997) 291-310.
- [109] K. Demeestere, J. Dewulf, B. De Witte, H. Van Langenhove, Appl. Catal. B: Environ. 60 (2005) 93-106.
- [110] M.A. Abdel-Wahab, A.E.A.M. Gaber, J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 114 (1998) 213-218.

- [111] E. Moctezumaa, E. Leyva, G. Palestino, H. de Lasa, J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 186 (2007) 71–84.
- [112] R. Huchon, Activité photocatalytique de catalyseurs déposés sur différents supports («MEDIAS») application a la conception d'un photoréacteur pilote, Thèse de Doctorat, université Claude Bernard- Lyon I.
- [113] J.M. HERRMANN, Catal. Today, Issue 53, pp. 115-129, 1999.
- [114] K.M. Schindler, M. Kunst, Charge-carrier dynamics in titania powders, The Journal of Physical Chemistry 94 (1990) 8222-8226.
- [115] G. Rothenberger, J. Moser, M. Graetzel, N. Serpone, D.K. Sharma, Charge carrier trapping and recombination dynamics in small semiconductor particles, Journal of the American Chemical Society 107 (1985) 8054-8059.
- [116] A. Y. Polyakov, N. B. Smirnov, E. A. Kozhukova, V. I. Vdodin, K. Ip, Y. W. Heo, D. P. Norton, and S. J. Pearton, Appl. Phys. Letter. **83** (2003) 1575.
- [117] B. E. Sernelius, K. F. Berggren, Z. C. Jin, I. Hamberg and C. G. Granqvist, Physical Review B, 37, 17 (1988) 10244 – 10248.
- [118] N.M. Ravindra, V.K. Srivastava, Infrared Phys. 19 (1979) 603.
- [119] Sun, L.M. Meunier, F.2003 « Adsorption, Aspect théoriques, les Technique de l'Ingénieur, Opération Unitaires Génie de la réaction chimique, traité Génie des Procèdes.
- [120] Guettaï et Ait Amar. 2005 ; Lair et al . 2007.
- [121] N.M. Ravindra, V.K. Srivastava, Infrared Phys. 19 (1979) 603.
- [122] R. Enriquez, P. Pichat, Langmuir 17, (2001), 6132-6137.
- [123] E. Pelizzetti, C. Minero, as personal communication in J. Cunningham, G. Al- Sayyed, P. Sedlak, Catalysis. Today, 53, (1991), 145-158.
- [124] H.F. Lin, R. Ravikrishna, K.T. Valsaraj, Sep. Purif. Technol. 28 (2002) 87-102.
- [125] J. Cunningham, G. Al-Sayyed. J. Chem. Soc., Faraday Trans. 86 (1990) 3935-3941.
- [126] J. Cunningham, P. Sedlak, In: photocatalytic purification and treatment of water and air. D. F. Ollis and H. Al Ekabi (Editors), Elsevier Science Publishers B. V. (1993).
- [127] Y. Meng, X. Huang, X. Wang, Y. Qian, Environ. Pollution 117 (2002) 307-313.

- [128] Y. Xu, C.H. Langford, J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 133 (2000) 67-71.
- [129] H. Zhang, H. Fu, D. Zhang, Journal of Hazardous Materials. 172 (2009) 654–660.
- [130] N. Daneshvar, M.H. Rasoulifard, A.R. Khataee, F. Hosseinzadeh, Journal of Hazardous Materials. 143 (2007) 95–101.
- [131] W. Xi, S. U. Geissen, Water Research. 35 (2001) 1256–1262.
- [132] W. Xi, S. U. Geissen, Water Research. 35 (2001) 1256–1262.
- [133] C. Galindo, P. Jaques, A. Kalt, J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 141 (2001) 47-56.
- [134] E. Vulliet, Thèse de Doctorat. Univ. Claude Bernard-Lyon 1, Ecole Doctorale de Chimie de Lyon 1. (2002).
- [135] N. LAID, « Dégradation photocatalytique du Mordant Bleu 13 en milieu hétérogène », 2010, Université Mentouri Costantine, p101, 163.

## ملخص

من أجل تحسين تنقية المياه والمياه المستعملة قمنا باستعمال تقنية تفكك جديدة " التحفيز الضوئي الغير متجانس " للمواد العضوية مع تكلفة منخفضة وتشغيل متواضع من أجل كفاءة كبيرة. يتركز عملنا على اختبار و مقارنة نشاط التحفيز الضوئي لكل من ثنائي أكسيد التيتانيوم و أكسيد الزنك في تفكك أزرق الميثيلان، و أزرق البروموثيمول تحت الضوء المرئي. عملية الإدمصاص هي المرحلة الأولى لعملية الإزالة الفوتوتضوئية للملونات على سطح المحفز و على هذا الأساس فان دراستنا تسمح بشرح سلوك بعض الملونات محفز / مادة عضوية أثناء عملية التفكك الفوتوتضوئية لهذه الأخيرة مع تطبيق كل من نموذج لونقمير و فراندليش التي أدت إلى نتائج مرضية. أظهرت لنا النتائج المحصلة عليها أن أكسيد الزنك له نشاط تحفيز ضوئي جيد في تفكك كل من أزرق ميثيلان و أزرق بروموتيمول مقارنة بثنائي أكسيد التيتانيوم. و في الأخير قمنا بدراسة التفاعل الكيميائي باستعمال قانون لونقمير هيشنولدر. دراسة تأثير بعض العوامل على حركية تفكك كل من أزرق ميثيلان و أزرق بروموتيمول تشير أن تأثيرها جيد من أجل تراكيز ضعيفة للملوث ، وسط قاعدي، و كمية 1 غ/ل من المحفز.

**الكلمات المفتاحية:** تلوث ، تحفيز ضوئي غير متجانس ، إدمصاص، تفكك .

## Résumé

Dans le but d'optimiser la purification de l'eau et le traitement des eaux usées, une nouvelle technique de dégradation « la photocatalyse hétérogène » de la matière organique a été mise en évidence, avec un faible coût et de fonctionnement modeste par une efficacité notable. Notre travail consiste à tester et comparer l'activité photocatalytique du dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ) et l'oxyde de zinc ( $\text{ZnO}$ ) vis-à-vis la dégradation de bleu de méthylène (BM) et bleu bromothymol (BBT), sous irradiation visible. L'adsorption est la première étape du processus de dégradation photocatalytique d'une molécule organique à la surface du catalyseur, notre étude a permis d'expliquer le comportement de certains couples photocatalyseur/composé organique lors de la dégradation photocatalytique de ces derniers, et déterminer les coefficients de corrélation des isothermes de Langmuir et Freundlich, qui sont décrites de manière satisfaisante pour les deux colorants. Les résultats obtenus montrent que l'oxyde de zinc ( $\text{ZnO}$ ) a une meilleure activité que  $\text{TiO}_2$  pour la dégradation catalytique des deux colorants (BM et BBT) sous irradiation visible. Ensuite, nous avons spécifié la cinétique de la réaction catalytique globale selon la loi de Langmuir-Hinshelwood. L'étude de l'influence de quelques paramètres sur la cinétique de dégradation de BM et BBT montre que leur influence est meilleure pour faibles concentrations de polluants, un pH basique, et une quantité de 1g/l de catalyseur.

**Mots clés :** pollution, photocatalyse hétérogène, adsorption, dégradation,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ .

## Abstract

In order to optimize the purification of water and sewage water, a new technique of degradation " the heterogeneous photocatalysis " of the organic matter was underlined, with a low cost and modest operation by a notable efficiency. Our work consists in testing and comparing the photocatalytic activity of titanium dioxide ( $\text{TiO}_2$ ) and zinc oxide ( $\text{ZnO}$ ) with respect to degradation of methylene blue (BM) and blue bromothymol (BBT), under visible irradiation. Adsorption is the first step in the process of photocatalytic degradation of an organic molecule on the surface of  $\text{TiO}_2$  and  $\text{ZnO}$ , it was studied to explain the behavior of some couples photocatalyst/organic compound during the photocatalytic degradation, and determining the correlation coefficients of the Langmuir and Freundlich isotherms, which are described satisfactorily for the two colorants. The obtained results show that zinc oxide ( $\text{ZnO}$ ) has a better activity than  $\text{TiO}_2$  for the catalytic degradation of the two colorants (BM and BBT) under visible irradiation. As a result, we have specified the kinetics of the global catalytic reaction according to the Langmuir-Hinshelwood law. The study of the influence of some parameters on the degradation kinetics of BM and BBT indicates that their influence is better for low concentrations of pollutants, a basic pH and for amount of 1g/L of catalyst.

**Keys Words :** pollution, heterogeneous photocatalysis, adsorption, degradation.  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ .