

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche Scientifique
UNIVERSITE Dr MOULAY TAHAR – SAIDA
Faculté des sciences et de technologie
Département de chimie



Mémoire de fin d'études en vue de l'obtention du Diplôme licence
Spécialité : génie des procédés
Option : génie des matériaux

Thème

Elaboration, caractérisation de l'oxyde d'étain.
Application a la photocatalyse par la dépollution

Soutenu le 30 juin 2013

Présenté par :

✳ M^{elle} OUYAHIA Hanane

✳ M^{elle} MORTADA Zahira

le jury composé de :

M ^r Boudinar Mohamed	Président	Maître assistant « A » à l'université De Saida
M ^{me} Laouedj Nadjia	Examineur	Maître assistant « A » à l'université De Saida
M ^{me} Reguig Mokhtaria	Examineur	Maître assistant « A » à l'université De Saida
M ^r Elaziouti Abdelkader	Rapporteur	Maître assistant « A » à l'université De Saida

2012- 2013



Nous remercions dieu qui nous à donné la force et la volonté d'accomplir ce modeste travail.

Cette tache n'aurai pu aboutir sans le soutien de plusieurs personnes aux quels nous exprimons ici toute notre reconnaissances et sympathie.

*On remercie notre encadreur **M.ELAZIOUTI Abdelkader** pour avoir diriger ce travail, pour ses précieux conseils, qu'il n'a pas hésiter à nous fournir et surtout ses remarques et son aide précieuses.*

Nous remercions vivement tous les enseignants de Faculté des sciences et Technologies qui nous ont encadrés durant notre cycle de formation.

A tous les administrateurs de la Faculté des sciences ET Technologies et de service d'hébergements.

A tous le membres de jury qui nous ont honorés en acceptant d'apprécier, critiquer et de juger notre travail.

*Nous remercions également **M^{er} Brahim** qui nous aide.*

Enfin nous remercions vivement tous ceux qui de près ou de loin, ont contribué d'une manière ou d'une autre à la réalisation de ce mémoire.



Dédicace

Je dédie Ce travail:

- ❖ *A Mes chères Parents*
- ❖ *A toute Ma Famille*
- ❖ *A tout Mes Amies*

Mortada

Dédicace



***A l'aide de dieu le tout
puissant qui m'éclaire le
droite chemin.
Je dédie ce travail :***

- ✚ A mes chères parents
qu'ils ont consenti dès ma
prime jeunesse, pour que je
puisse atteindre cet
objectif***
- ✚ A mon binôme Mortada.***
- ✚ A mes frères et mes
sœurs.***
- ✚ A toutes ma famille et
mes Amies.***

.....Hanane

Liste des tableaux

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

Tableau I-2 : les principales caractéristiques physico-chimiques des colorants étudiant.

Tableau I-3 : Norme tunisienne (NT 106.02) des rejets d'effluents.

Tableau I-4 : Estimation des degrés de fixation de différents colorants aux fibres de textile [1].

Tableau II -1: Potentiels d'oxydation de quelques oxydants utilisés en milieu aqueux [1].

Tableau III-1-1-: Les principales caractéristiques des oxydes utilisés

Tableau III-1-2- : Caractéristiques du colorant rouge Congo (RC)

Tableau IV-1: Effet de PH sur le spectre UV-visible d'une solution aqueuse de RC.(RC=20mg/l ,T=20-22°C).

Tableau IV-2: Position des raies de diffraction RX de SnO₂ commercial

Tableau IV-3: Résultats de dosage spectrophotométrie UV-visible du colorant rouge Congo. (Co=5-40 mg/L, pH=8 et T=20-22°C)

Tableau IV-4: paramètre cinétique de la dégradation photocatalytique de RC en présence de SnO₂ NC, SnO₂ Ca , SnO₂ COM.

Listes des figures

Figure I.1 : conséquences de la bioaccumulation après déversement de substances toxiques (insecticides) dans un cours d'eau

Figure I-2 : Structures chimiques de quelques amines aromatiques toxiques

Figure I-3 : Aptitude de diverses technologies de traitement des eaux usées selon leur teneur en DCO [1].

Figure II -1: Principaux procédés de production des radicaux hydroxyles

Figure-II-2 : Principe de la photocatalyse hétérogène avec SnO_2 comme semi-conducteur

Figure III-1-1- : Structure moléculaire du colorant rouge Congo (RC)

Figure III-1-2- : l'indicateur de PH

Figure III-1-3- : Centrifugeuse **EBA-Hetlich**

Figure III-1-4-: four (**Linn High Therm**)

Figure III-1-5- : Photoréacteur (**BLX-E365**)

Figure III-1-6- : la forme de d'un Agitateur

Figure III-1-7:L'organigramme représentant le protocole expérimental d'élaboration de l'oxyde d'étain par le procédé de précipitation homogène

Figure III-1-8- Principe de la loi de Wulff-Bragg

Figure III-1-9- : La diffraction des rayons X

Figure III-1-10- : principe de spectroscopie UV-visible

Figure IV-1- (a, b, c) : DRX des échantillons de SnO_2 calcinés à $450^\circ\text{C}/4\text{h}$ (a), à $450^\circ\text{C}/20\text{h}$ (b) et SnO_2 commercial

Figure IV-2-: Courbe d'étalonnage du colorant rouge Congo. ($C_0=5-40$ mg/L, $\text{pH}=8$ et $t=20-22^\circ\text{C}$)

Figure IV-3-: Effet de pH sur le spectre UV-visible d'une solution aqueuse de RC. ($[\text{RC}]=20\text{mg/l}$, $T=20-22^\circ\text{C}$).

Figure IV-4-: Evolution de l'absorbance réduite, A/A_0 =fraction du temps de contacte par $\text{SnO}_{2\text{COM}}$, $\text{SnO}_{2\text{NC}}$, $\text{SnO}_{2\text{Ca}}$, lors de processus d'adsorption de RC.

Figure IV-5-: Evolution de l'absorbance réduite A/A_0 fraction de temps d'irradiation par $\text{SnO}_2_{\text{COM}}$, SnO_2_{NC} , SnO_2_{Ca} , lors de la dégradation photocatalytique de RC

Figure IV-6-: modèle cinétique pseudo premier ordre de la dégradation photocatalytique de RC en présence de SnO_2_{NC} , SnO_2_{Ca} .

Figure IV-7: évolution de l'efficacité de RC/UV-A, RC/ SnO_2_{NC}

Et RC/ SnO_2_{NC} /UV-A

Figure IV-8 : évolution d'efficacité de RC/UV-A, RC/ SnO_2_{C}

Et RC/ SnO_2_{C} /UV-A

(T=450°C /4h)

Figure IV-9 : évolution d'efficacité de RC/UV-A, RC/ $\text{SnO}_2_{\text{Com}}$ Et RC/ $\text{SnO}_2_{\text{Com}}$ /UV-A

Sommaire

Liste des tableaux

Liste des figures

INTRODUCTION GENERALE.....1

Chapitre 1 : GENERALITE SUR LES COLORANTES

Introduction 2

I-1. HISTORIQUE DES COLORANTS 2

I-2. CLASSIFICATION DES COLORANTS..... 3

I-2-1. CLASSIFICATION SELON LA CONSTITUTION CHIMIQUE..... 4

I-2-1-1. Les colorants azoïques..... 4

I-2-1-2. Les colorants anthraquinoniques.....4

I-2-1-3. Les colorants indigoïdes..... 4

I-2-1-4. Les colorants xanthène..... 4

I-2-1-5. Les phtalocyanines..... 5

I-2-1-6. Les colorants nitrés et nitrosés..... 5

I-2-1-7. Les colorants triphénylméthanés.....5

I-2-2. PROPRIÉTÉS PHYSICO – CHIMIQUES DES COLORANTS ÉTUDIÉS..... 5

I-3. LES COLORANTS ET LEURS IMPACTS ENVIRONNEMENTAUX..... 6

I-3-1. BIO-ACCUMULATION..... 6

I-3-2. TOXICITÉ DES COLORANTS..... 7

I-4. LÉGISLATION SUR L'ENVIRONNEMENT..... 9

I-5. PROCÉDÉS DE TRAITEMENT DES COLORANTS..... 10

I-5-1. MÉTHODES PHYSIQUES..... 11

I-5-1-1. Adsorption sur charbon actif..... 11

I-5-1-2. Filtration membranaire..... 11

I-5-1-3.Coagulation/floculation..... . 11

I-5-2. MÉTHODES CHIMIQUES..... 12

I-5-3. MÉTHODES BIOLOGIQUES..... 13

I-6- CONCLUSION..... 15

Chapitre II : LES PROCEDES D'OXYDATION AVANCEE

II -1- INTRODUCTION..... 16

II -2 –LES TECHNIQUES DE PROCEDES D'OXYDATION AVANCES..... 16

II-3-PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT DES PRINCIPALES TECHNIQUES D'OXYDATION AVANCEES.....	19
II-3-1-Procédé Fenton.....	19
II-3-2-Procédé Photo Fenton.....	19
II-3-3-Procédé UV / Fe ⁺² – Oxalate / H ₂ O ₂	20
II-3-4- H ₂ O ₂ / UV.....	20
II-3-5- Ozonation.....	21
II-3-6- O ₃ / UV	21
II-4-GENERALITES SUR LES SEMI-CONDUCTEURS.....	22
II.4.1. Définition d'un semi-conducteur.....	22
II.4.2. La conductivité électrique d'un semi-conducteur.....	22
II -5-TYPE DES SEMI-CONDUCTEURS.....	23
II -5-1-Semi-conducteur intrinsèque.....	23
II -5-2-Semi-conducteur extrinsèque.....	23
II -6-LA PHOTOCATALYSE HETEROGENE.....	24
II -6-1-Catalyse.....	24
II -6-2-Catalyseur.....	24
II -6-3-Catalyse hétérogène.....	24
II -6-3-1-Principe de la photocatalyse hétérogène.....	24
II -7. CONCLUSION.....	26
Chapitre III : TECHNIQUES ET METHODES EXPERIMENTALES	
III-1-1-PRODUIT DE DEPART.....	27
III-1-2-POLLURANT EXAMINE.....	28
III-1-1-Indicateurs de PH.....	29
III-1-3-MATERIELLES UTILISES.....	29
III-1-5-SYNTHESE DU COMPOSE DE BASE SnO ₂	31
III-1-6-COURBED'ETALONNAGE	32
III-1-7-EFFET DN PH SUR SPECTRE D'OBSORPTION DU COLORANT.....	32
III-1-8-CENETIQUE D'ADSORPTION	34
III-1-8-1-Cinétique de dégradation photocatalytique	33
III-1-8-2-Modélisation de la cinétique de dégradation photocatalytique de RC	34
III-1-9-METHODE DE CARACTERISATION	34
III-1-9-1-La diffraction des rayons X	34
III-1-9-2- Spectroscopie UV-visible	36

CHAPITRE IV : RESULTATS ET DISCUSSIONS

IV-1-CARACTERISATION	38
IV-1-1-Diffraction des rayons X	38
IV-1-2-Effet de pH sur le spectre d'absorption UV-visible de RC	38
IV-2-LA COURBE D'ETALONNAGE DE ROUGE CONGO	40
IV-3-EFFET DE PH SUR LE SPECTRE D' ABSORPTION UV-VISIBLE DE RC	40
IV-3-1-Cinétique d'adsorption	41
IV-3-2-Cinétique photocatalytique	42
IV-5-EFFICACITE DE L'UV-A ET SC	43
IV-5-1-Evaluation de l'efficacité de SnO ₂ et de l'UVA	45
III-2-1-9-Le temps de demi-vie t _{1/2} 43
III-2-1-10-Efficacité de l'UV-A et SC..... 45

CONCLUSION GENERALE.....48

REFERENCE BIBLIOGRAPHIQUE

Introduction

Général

Introduction générale

Notre planète est en grande partie recouverte d'un liquide qui fait son originalité: L'eau. Les réserves aquatiques terrestres se chiffrent à environ 14.10 m^3 , dont 97,2 % sont contenus dans les mers et les océans. L'eau douce ne représente qu'une faible part de ce total (2,8%); on estime que la terre en contient environ $39 1015 \text{ m}^3$ répartis dans les glaciers, les lacs, les rivières, les réserves souterraines et l'atmosphère.

Les colorants occupent actuellement une place importante dans le secteur industriel. Ils sont largement utilisés dans l'industrie du papier, cosmétique, agroalimentaire et notamment dans l'industrie textile.

Les procédés d'oxydation avancés (**POA**) sont des techniques qui ont été développées durant ces dernières décennies pour le traitement des eaux de surfaces, souterraines et les eaux usées contenant des substances anthropogéniques non ou peu biodégradables. Les procédés d'oxydation avancées sont basés essentiellement sur des réactions d'oxydation initiées par les radicaux $\cdot\text{OH}$ produits in situ. Le radical $\cdot\text{OH}$ est une espèce très instable et très réactive en milieu aqueux. Il réagit très rapidement et peu sélectivement sur la plupart des composés organiques et minéraux.

Le principe de la photocatalyse est abondamment expliqué dans la littérature, après l'illumination de semi-conducteur, généralement le TiO_2 , avec une énergie supérieure à celle de la bande interdite u Band-gap » un électron passe de la bande de valence vers la bande de conduction créant ainsi le couple électron-trou (e^- , h^+) positif qui migre à la surface de la particule du semi-conducteur où des réactions d'oxydo-réductions auront lieu, l'oxygène sera réduit en O^{2-} par l'électron projeté dans la bande de conduction du semi-conducteur, sur la bande de valence, le trou positive oxyde H_2O en radicaux hydroxyles. Le substrat peut être oxydé par les radicaux hydroxyles ou directement par les trous positifs. Les espèces réactives contenant l'oxygène peuvent oxyder les molécules organiques.

Plusieurs travaux ont démontré les possibilités de traiter photocatalytiquement une grande gamme de produits organiques dont les pesticides, les surfactants ainsi que les colorants.

De nombreux semi-conducteurs d'oxydes des métaux de transition et de terre rares (TiO_2 , ZnO , SrTiO_3 , CeO_2 , SnO_2 , ZrO_2 , Sm_2O_3 , Fe_2O_3 , Bi_2O_3 , Sb_2O_3 , WO_3 et MoO_3 , et

Introduction générale

alcogènes (CdS, CdSe, CdTe, ZnS, ZnSe, WS₂ et MoS₂, PbS et HgS) peuvent être utilisés comme photocatalyseurs dont l'efficacité vis-à-vis d'un grand nombre de réactions chimiques a déjà été testée.

L'objectif principal de ce travail est de montrer l'intérêt des procédés d'oxydation avancés et surtout la « photocatalytique » dans la dégradation des polluants organiques (colorants textiles) dans ce contexte, l'étude est portée sur l'oxydation du colorant modèle des rejets industriels, à savoir le « rouge Congo ».

Ce travail se compose ainsi de quatre chapitres.

Dans le premier chapitre, nous abordons une revue générale sur les colorants. Les bases bibliographiques des procédés d'oxydation avancés (POA) avec un accent particulier étant mis sur la photocatalyse hétérogène.

Le deuxième chapitre de ce mémoire sera consacré à une étude bibliographique sur les colorants textiles et leur impact environnemental, puis il sera présentée une synthèse bibliographique sur les méthodes de traitement des eaux usées contaminées par les colorants..

Nous présentons dans le troisième chapitre, l'ensemble des techniques de caractérisation utilisées ainsi que la démarche expérimentales suivie durant cette étude.

Le quatrième chapitre, quant à lui, est porté sur l'étude des performances photocatalytiques de l'oxyde d'étain élaboré via la méthode de synthèse précipitation homogène vis-à-vis d'un polluant organique modèle des effluents industrielle , à savoir le rouge Congo.

En fin, pour conclure, ce travail, une synthèse des résultats acquis est proposée.

Chapitre I

Généralité

sur les

colorants

Le premier chapitre de ce mémoire sera consacré à une étude bibliographique sur les colorants de textile et leur impact environnemental, puis il sera présenté une synthèse bibliographique sur les méthodes de traitement des eaux usées contaminées par les colorants de textile et en particulier sur les procédés d'oxydation avancée (POA) qui sont caractérisés par la production des radicaux hydroxyles ($\bullet\text{OH}$).

I-1. HISTORIQUE DES COLORANTS :

Depuis le début de l'humanité, les colorants ont été appliqués dans pratiquement toutes les sphères de notre vie quotidienne pour la peinture et la teinture du papier, de la peau et des vêtements, etc. Jusqu'à la moitié du 19^{ème} siècle, les colorants appliqués étaient d'origine naturelle. Des pigments inorganiques tels que l'oxyde de manganèse, l'hématite et l'ancre étaient utilisés. Par ailleurs, des colorants naturels organiques ont été appliqués, surtout dans l'industrie de textile. Ces colorants sont tous des composés aromatiques qui proviennent essentiellement des plantes, tel que l'alizarine et l'indigo.

L'industrie des colorants synthétiques est née en 1856 quand le chimiste anglais W. H. Perkin, dans une tentative de synthèse de la quinine artificielle pour soigner la malaria, a obtenu la première matière colorante synthétique qu'il appela "mauve" (aniline, colorant basique). Perkin a breveté son invention et a installé une chaîne de production, qui serait bientôt suivie par d'autres. De nouveaux colorants synthétiques commencent à paraître sur le marché. Ce processus a été stimulé par la découverte de la structure moléculaire du benzène en 1865 par Perkin. En conséquence, au début du 20^{ème} siècle, les colorants synthétiques ont presque complètement supplantés les colorants naturels [1]. La production mondiale des colorants synthétiques est estimée à 700 000 tonnes/an en 1991 [2] (pas de données récentes sur la production actuelle). La consommation de colorants et de pigments dans le secteur de textile en Tunisie s'élève à 2 646 t/an; la consommation de produits chimiques auxiliaires atteint 1 622 t/an. Quant à la consommation de l'eau dans ce secteur, il semble que le secteur de l'ennoblissement consomme 11 418 m³ /jour et celui du lavage du jean, 10 029 m³/jour.

On dénombre environ 8000 colorants synthétiques chimiquement différents, répertoriés dans le Colleur Index [3] sous 40000 dénominations commerciales. Chaque

colorant y est classé sous un nom de code indiquant sa classe, sa nuance ainsi qu'un numéro d'ordre (par exemple : CI Acide Orange 7)

I-2. CLASSIFICATION DES COLORANTS :

Tous les composés aromatiques absorbent l'énergie électromagnétique mais seulement ceux qui ont la capacité d'absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm) sont colorés. En outre, les colorants consistent en un assemblage de groupes chromophores (groupes aromatiques conjugués (liaison π), comportant des liaisons non liantes (électron n) ou des complexes de métaux de transition), auxochromes et de structures aromatiques conjuguées (cycles benzéniques, anthracène, perylène, etc.). Lorsque le nombre de noyau aromatique augmente, la conjugaison des doubles liaisons s'accroît et le système conjugué s'élargit. L'énergie des liaisons π diminue tandis que l'activité des électrons π ou n augmente et produit un déplacement vers les grandes longueurs d'onde. De même, lorsqu'un groupe auxochrome donneur d'électrons (amino, hydroxy, alkoxy,...) est placé sur un système aromatique conjugué, ce groupe se joint à la conjugaison du système p, la molécule absorbe dans les grandes longueurs d'onde et donne des couleurs plus foncées [1]. Les chromophores et auxochromes habituels sont résumés dans le tableau I-1 [1].

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

Groupes chromophores	Groupes auxochromes
Azo (-N=N-)	Amino (-NH ₂)
Nitroso (-NO ou -N-OH)	Méthylamino (-NHCH ₃)
Carbonyl (=C=O)	Diméthylamino(N(CH ₃) ₂)
Vinyl (-C=C-)	Hydroxyl (-HO)
Nitro (-NO ₂ ou =NO-OH)	Alkoxyl (-OR)
Sulfure (>C=S)	Groupes donneurs electrons

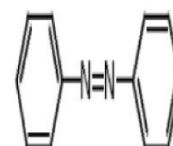
La classification des colorants peut être faite selon leur constitution chimique (colorants azoïques, anthraquinoniques, indigoïdes, etc.) ou selon le domaine d'application.

I-2-1. CLASSIFICATION SELON LA CONSTITUTION CHIMIQUE :

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupe chromophore [1] (tableau I-1).

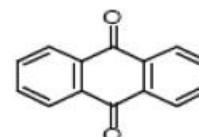
I-2-1-1. Les colorants azoïques

Les colorants "azoïques" sont caractérisés par le groupe fonctionnel azo (-N=N-) unissant deux groupements alkyles ou aryles identiques ou non (azoïque symétrique et dissymétrique). Ces structures qui reposent généralement sur le squelette de l'azobenzène, sont des systèmes aromatiques ou pseudo aromatiques liés par un groupe chromophore azo.



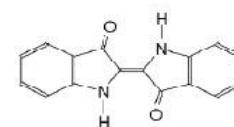
I-2-1-2. Les colorants anthraquinoniques :

D'un point de vue commercial, ces colorants sont les plus importants après les colorants azoïques. Leur formule générale dérivée de l'anthracène montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amines.



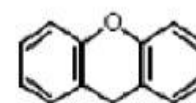
I-2-1-3. Les colorants indigoïdes :

Ils tirent leur appellation de l'Indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues sélénié, soufré et oxygéné du Bleu Indigo provoquent d'importants effets hypsochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise.



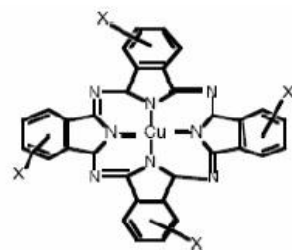
I-2-1-4. Les colorants xanthène :

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

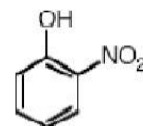


I-2-1-5. Les phtalocyanines :

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

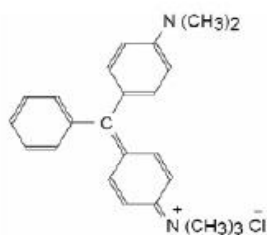
**I-2-1-6. Les colorants nitrés et nitrosés :**

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

**I-2-1-7. Les colorants triphénylméthanés :**

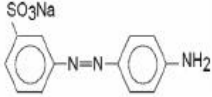
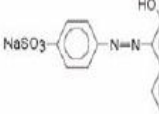
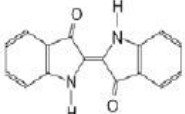
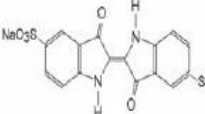
Les triphénylméthanés sont des dérivés du méthane pour lesquels les atomes d'hydrogène sont remplacés par des groupes phényles substitués dont au moins un est porteur d'un atome d'oxygène ou d'azote en para vis-à-vis du carbone méthanique. Le triphénylméthane et ses homologues constituent les hydrocarbures fondamentaux d'où dérivent toute une série de matières colorantes.

Exemple: C.I. Basic Green 4

**I-2-2. PROPRIÉTÉS PHYSICO – CHIMIQUES DES COLORANTS ÉTUDIÉS :**

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à l'étude de quatre colorants appartenant à des familles différentes. Le tableau I-2 résume les principales caractéristiques physico-chimiques de ces colorants.

Tableau I-2: Propriétés physico-chimiques des colorants étudiés.

Nom	Orange Direct 61	Acide Orange 7	Indigo	Indigo Carmine
Famille	Colorant direct	Colorant acide	Colorant de cuve	Colorant de cuve
Formule brute	C ₁₂ H ₁₀ N ₃ NaSO ₃	C ₁₆ H ₁₁ N ₂ NaSO ₄	C ₁₆ H ₁₀ N ₂ O ₂	C ₁₆ H ₈ N ₂ Na ₂ S ₂ O ₈
Appellation chimique	Sel 3-(4-aminophenylazo)-benzenesulfonique de sodium		(2,2'-biindoline)-3,3'-dione	Acide 5,5-disulfonique d' indigo
Masse molaire (g/mol)	299,29	350,33	262,26	466,34
Solubilité dans l'eau (g/L)	60	-	Insoluble (≈2ppm)	-
λ _{max}	420	485	580	610
Structure				

I-3. LES COLORANTS ET LEURS IMPACTS ENVIRONNEMENTAUX :

Beaucoup de colorants sont visibles dans l'eau même à de très faibles concentrations ($< 1 \text{ mg L}^{-1}$). Ainsi, ils contribuent aux problèmes de pollution liés à la génération d'une quantité considérable d'eau usée contenant des colorants résiduels [2]. Le rejet de ces eaux résiduaires dans l'écosystème est une source dramatique de pollution, d'eutrophisation et de perturbation non esthétique dans la vie aquatique et par conséquent présente un danger potentiel de bioaccumulation qui peut affecter l'homme par transport à travers la chaîne alimentaire.

I-3-1. 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 aller jusqu'à cent mille fois plus élevées que les

concentrations initiales dans l'eau (illustration du phénomène de bioaccumulation de pesticides Figure I-1).

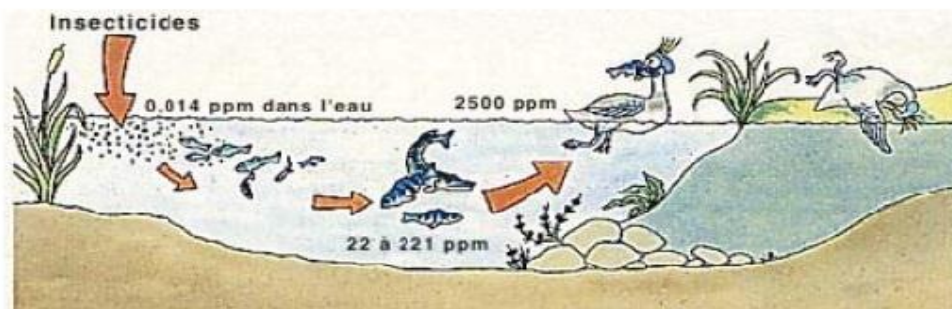


Figure I-1: Conséquences de la bioaccumulation après déversement de substances toxiques (insecticides) dans un cours d'eau [6].

I-3-2. TOXICITÉ DES COLORANTS :

La toxicité des différents types de colorants (mortalité, effet mutagéniques et cancérigène) a été étudiée par plusieurs travaux de recherche aussi bien sur des organismes aquatiques (poisson, algue, bactéries, etc.) que sur les mammifères. En outre, des recherches ont été effectuées pour étudier l'effet des colorants sur l'activité des bactéries aérobies et anaérobies dans des systèmes de traitement des eaux résiduaires.

Des études faites sur divers colorants commerciaux ont démontré que les colorants basiques sont les plus toxiques pour les algues [1,3]. Ce résultat a été prouvé par le test de mortalité des poissons effectués sur 3000 colorants commerciaux où il s'est avéré que les colorants basiques, et plus particulièrement ceux de la famille de triphénylméthane sont les plus toxiques. Par ailleurs, les poissons semblent être relativement sensibles aux colorants acides [3].

D'autre part, la mortalité examinée avec des rats a montré que seulement 1% sur 4461 colorants commerciaux présentent des valeurs de DL_{50} au-dessous du poids corporel de 250 mg kg^{-1} . Par conséquent, la chance de la mortalité humaine due à la toxicité aiguë de colorant est probablement très basse. Cependant, il faut sensibiliser l'être humain quant à l'utilisation de certains colorants. En effet, il a été prouvé que

quelques colorants dispersés peuvent causer des réactions allergiques, dermatologiques, etc. [1]. Par ailleurs, l'effet d'exposition des ouvriers dans l'industrie de textile aux colorants a suscité l'attention. Par conséquent, il s'est avéré que l'augmentation du nombre de cancers de la vessie observés chez des ouvriers de l'industrie textile, est reliée à leur exposition prolongée aux colorants azoïques.

La plupart des colorants azoïques ne sont pas initialement toxiques, excepté ceux à groupement amine libre [1]. Cependant, la réduction de ces colorants (rupture de la liaison azoïque) génère la formation des amines aromatiques qui sont connues mutagéniques et cancérigènes. A titre d'exemple. On peut citer : 1,4 phenylenediamine, 1-amino 2-naphtol, benzidine et benzidine substitués comme o-toluidine (Fig. I-2) [1-3]

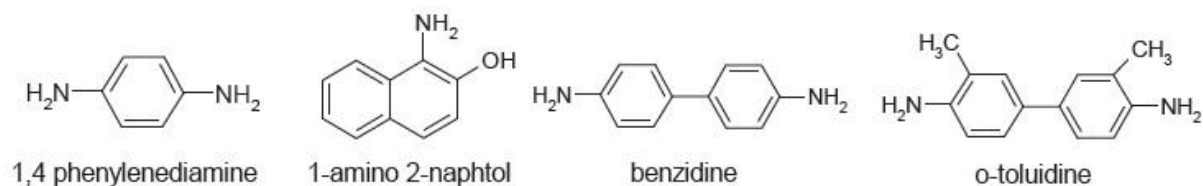


Figure I-2 : Structures chimiques de quelques amines aromatiques toxiques

En revanche, la toxicité des amines aromatiques est fortement liée à la structure spatiale de la molécule ou, en d'autres termes, à la position des groupes aminés. Par exemple, le 2-naphtylamine est cancérigène, par contre le 1-naphtylamine est beaucoup moins toxique que le premier [1]. La toxicité des colorants azoïques dépend ainsi de la nature et de la position des substituants. Elle est accrue par la présence de substituants sur le noyau aromatique notamment des groupes nitro ($-\text{NO}_2$) et halogènes (particulièrement Cl). Cependant, la substitution avec des groupes carboxyliques ou sulfonates diminue la toxicité [3].

Des travaux de recherche faisant objet l'étude de l'effet mutagénique et cancérigène des amines aromatiques sulfonées, ont montré qu'ils ne présentent aucun ou un très faible effet génotoxique et cancérigène, contrairement à leurs analogues non sulfonés [1].

En raison des effets mentionnés ci-dessus, il est clair que les colorants, essentiellement les azoïques, ne devraient pas envahir notre environnement. Par conséquent, il est nécessaire de traiter les eaux résiduaires chargées de colorants jusqu'à leur minéralisation totale.

I-4. LÉGISLATION SUR L'ENVIRONNEMENT :

La législation sur les rejets d'eaux résiduaires devient de plus en plus stricte. La Tunisie est dotée d'une réglementation (NT 106.02, 1989) sur les rejets d'effluents dans le milieu hydrique. Le tableau I-3 précise les limites réglementaires de ces rejets

Tableau I-3 : Norme tunisienne (NT 106.02) des rejets d'effluents.

Paramètres	Domaine public Hydraulique	Canalisations publiques	Domaine public Maritime
PH	6,5 – 8,5	6,5 – 9,0	6,5 – 8,5
MES (mg)	30	400	30
DCO (mg O ₂ L ⁻¹)	90	1000	90
DBO ₅ (mg O ₂ L ⁻¹)	30	400	30
Chlorures (mg L ⁻¹)	600	700	sans exigence
Chlore actif (mg Cl ₂ L ⁻¹)	0,05	1	0.05
SO ₄ ²⁻ (mg L ⁻¹)	600	400	1000
Na ⁺ (mg L ⁻¹)	300	1000	sans exigence
NO ₃ ⁻ (mg L ⁻¹)	50	90	90
NO ₂ ⁻ (mg L ⁻¹)	0.5	10	5

Face à ce problème de pollution, des pratiques environnementales courantes dans les entreprises du secteur textile tunisien ont été implantés visant la prévention de la pollution : 10% des entreprises réutilisent les bains de finissage, 5% possèdent des laboratoires automatiques de couleurs, 40% appliquent des systèmes de prévention de la génération des produits périmés et 50% pratiquent un entretien préventif de leurs installations.

I-5. PROCÉDÉS DE TRAITEMENT DES COLORANTS :

Des quantités plus ou moins importantes de colorants sont rejetées dans l'environnement. Ceci est dû en grande partie au degré de fixation des colorants aux fibres cellulosiques. Le tableau I-4 résume l'estimation des degrés de fixation des différents colorants aux fibres de textile.

Tableau I-4 : Estimation des degrés de fixation de différents colorants aux fibres de textile [1].

Comme les colorants azoïques représentent la plus grande classe des colorants du Colleur Index (60 – 70%) et leur majorité est constituée par des colorants acides, réactifs et directs, ils peuvent être considérés parmi les colorants les plus polluants (les plus déversés dans les eaux résiduaires de textile). Ainsi, des systèmes technologiques

Classe de colorant	Fibre utilisée	Degré de fixation (%)	Pertes dans l'effluent (%)
Acide	Polyamide	80 – 95	5 – 20
Basique	Acrylique	95 - 100	0 – 5
De cuve	Cellulose	80 - 95	5 – 20
Direct	Cellulose	70 - 95	5 – 30
Dispersé	Synthétique	90 - 100	0 - 10
Réactif	Cellulose	50 - 90	10 - 50
Soufré	Cellulose	60 - 90	10 - 40
Métallifère	Laine	90 - 98	2 - 10

pour l'élimination des polluants organiques tels que les colorants sont actuellement bien maîtrisés à l'échelle du laboratoire et appliqués à grande échelle incluant les traitements physiques (adsorption, les technologies membranaires et les procédés de séparation solide-liquide: précipitation, coagulation, floculation et décantation), chimiques (résine échangeuse d'ions, oxydation par: oxygène, ozone, oxydants tels que NaOCl, H₂O₂, réduction (Na₂S₂O₄), ...) et biologiques (traitement aérobie et anaérobie). Les techniques de dépollution des eaux usées chargées des colorants les plus importants, sont brièvement discutés dans les sections qui suivent.

I-5-1. MÉTHODES PHYSIQUES :

I-5-1-1. Adsorption sur charbon actif :

Le charbon actif ou d'autres matériaux adsorbants peuvent être utilisés pour éliminer plusieurs colorants des eaux usées. Comme les colorants ne sont pas tous

ioniques, la plupart des adsorbants ne peuvent pas réduire tous les colorants. Le charbon actif, adsorbant le plus communément utilisé pour la réduction de la couleur (à cause de sa capacité d'adsorption élevée), est capable d'adsorber la plupart des colorants [1-2]. Toutefois, cette technique ne résout pas le problème, elle ne fait que déplacer la pollution de l'état liquide à l'état solide. De plus, ces techniques, non destructives, nécessitent des opérations postérieures onéreuses de régénération et de post traitement des déchets solides [1].

I-5-1-2. Filtration membranaire :

La filtration sur membrane pilotée par pression hydraulique se décline en microfiltration, ultrafiltration, nano filtration et osmose inverse. Parmi les quatre types de procédés, la nano filtration et l'osmose inverse sont les plus adaptés à la réduction partielle de la couleur et des petites molécules organiques [2], mais l'osmose inverse reste la plus répandue [1]. La nano filtration s'applique surtout au traitement des bains de teinture de colorants réactifs en agissant comme un filtre moléculaire, tandis que la microfiltration retient les matériaux colloïdaux tels que les colorants dispersés ou de cuve grâce à une "membrane écran" [1]. L'ultrafiltration ne s'applique qu'à la réduction de la DCO et des solides en suspension [3], et ne se montre réellement efficace qu'en combinaison avec la coagulation/floculation.

I-5-1-3. Coagulation/floculation :

La coagulation/floculation est souvent appliquée pour le traitement des eaux usées de l'industrie de textile pour enlever davantage la demande chimique en oxygène (DCO) et la couleur avant d'un traitement biologique. Elle peut aussi être utilisée comme procédé principal de traitement [1]. Ce procédé est basé sur l'addition d'un coagulant qui va former.

Les principaux coagulants utilisés pour déstabiliser les particules en suspension et produire des floes, sont : le sulfate d'aluminium (alun) $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, l'aluminate de sodium NaAlO_2 , le chlorure ferrique $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, le sulfate ferreux $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, le sulfate ferrique $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Toutefois, ce procédé génère des quantités énormes de boues en fin de traitement, ce qui nécessite des investissements supplémentaires pour leur traitement en vue de valorisation. des floes avec les polluants organiques. Ces floes sont ensuite éliminés par décantation et filtration.

I-5-2. MÉTHODES CHIMIQUES :

Les techniques d'oxydation chimique sont généralement appliquées quand les procédés biologiques sont inefficaces. Elles peuvent être ainsi utilisées en étape de prétraitement pour les procédés biologiques. L'oxydation chimique est souvent appliquée pour le traitement des eaux usées contenant des polluants non biodégradables et /ou toxiques et de fortes concentrations que les autres procédés ne peuvent pas traiter ou transformer en produits biodégradables et/ou non toxiques. Ainsi, l'oxydation chimique se révèle un procédé efficace de traitement des eaux usées.

On distingue:

- les procédés classiques d'oxydation chimique
- les procédés d'oxydation avancée (cette partie sera traitée en détail dans le chapitre 2

Les procédés classiques d'oxydation chimique sont basés sur l'ajout d'un agent oxydant dans la solution à traiter. Les principaux agents oxydants sont:

- Cl_2 : représente un oxydant moyennement fort et est utilisé pour le traitement des eaux usées ou plutôt pour la désinfection comme l'ozone. En revanche, ils présentent l'inconvénient de produire des sous-produits halogénés cancérigènes pour l'homme.
- O_2 : il est considéré comme un oxydant modéré, le coût tolérable de ce procédé le rend fréquemment choisi.
- H_2O_2 : il est considéré parmi les oxydants les plus appropriés et les plus recommandés pour une grande variété de procédé, utilisé avec ou sans catalyseur. Toutefois, l'utilisation de cet oxydant seul n'est pas efficace pour la plupart des produits organiques.
- O_3 : c'est un oxydant très fort qui a presque le même avantage que l'oxygène ou le peroxyde d'hydrogène. Le problème majeur lié à l'utilisation de cet oxydant est son instabilité, d'où la nécessité de production sur le site. Il a été observé que l'oxydation chimique avec l'un de ces oxydants n'est pas toujours efficace pour le traitement des polluants organiques persistants. Dans ce cas, on fait appel aux procédés d'oxydation avancée.

I-5-3. MÉTHODES BIOLOGIQUES :

Les procédés d'épuration par voie biologique sont basés sur la biotransformation microbienne des colorants. En outre, la majorité des colorants sont très

stables et non biodégradables. Néanmoins, beaucoup de recherches ont démontré la biodégradation partielle ou complète des colorants par voie biologique [29,30]. Si ces techniques sont adaptées à un grand nombre de polluants organiques, elles ne sont pas toujours applicables sur les effluents industriels en raison des fortes concentrations de polluants, de leur toxicité qui entraînerait la mort des microorganismes ou de leur très faible biodégradabilité. De plus, ces techniques génèrent des quantités importantes de boues biologiques à retraiter. Selon Loehr [1], la biodégradation est favorable pour les eaux usées présentant un rapport DCO/DBO₅ > 0,5, par contre elle est très limitée lorsque ce rapport dépasse 0,2. Le rapport DBO₅/DCO, appelé degré de dégradation biochimique, sert de mesure pour la dégradation biochimique des polluants dans les eaux usées.

Les eaux usées bio récalcitrantes nécessitent alors d'autres techniques d'épuration. Parmi les choix basés sur l'oxydation des polluants, plusieurs possibilités s'offrent pour ce genre de situation, telles que l'incinération, l'oxydation par voie humide, ainsi que les procédés d'oxydation avancée (POA). Au regard des deux premières, les POA ont l'avantage de pouvoir fonctionner à température ambiante et en condition de pression normale. De plus, les potentialités offertes par ceux-ci peuvent être combinées avec un traitement biologique en procédant, en aval ou en amont de ce dernier, à une dégradation oxydante des substances toxiques réfractaires. En effet, l'inconvénient majeur est leur coût relativement élevé comparé à un traitement biologique. Dès lors, quand les produits intermédiaires d'oxydation peuvent être facilement biodégradés, il est alors recommandé de coupler ces procédés avec des procédés biologiques, cela afin de réduire les coûts de traitement.

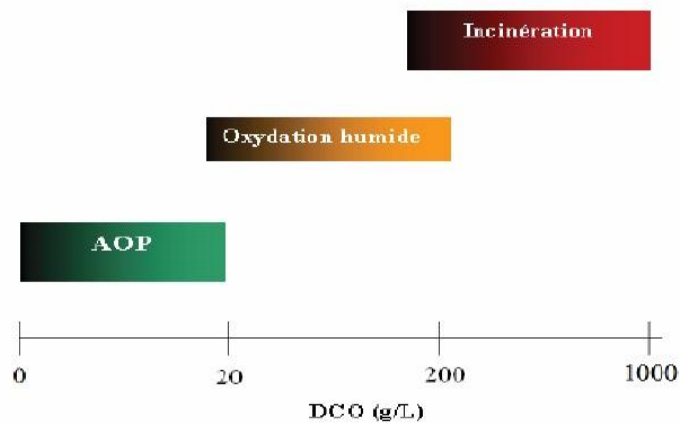


Figure I-3 : Aptitude de diverses technologies de traitement des eaux usées selon leur teneur en DCO [1].

Cependant, bien que les POA soient moins coûteux, l'incinération et l'oxydation par voie humide sont inévitables lorsque la charge polluante devient trop élevée. En effet, les effluents ayant une demande chimique en oxygène (DCO) importante nécessitent une quantité considérable de réactifs et par conséquent, comme le montre **la Figure I-3**, seul des rejets avec des valeurs de DCO inférieures à 10 g L^{-1} peuvent être traités par les POA.

I-6- CONCLUSION :

Dans ce chapitre, nous avons essayé de faire une synthèse bibliographique sur les colorants, les méthodes de traitement des eaux et les travaux publiés sur la dégradation des polluants organiques et plus précisément, les colorants de textile. Ces données bibliographiques mettent en évidence la nécessité de la dépollution de ces eaux usées.

Une technique de traitement adaptée aux colorants doit, avant tout, dégrader les molécules jusqu'à la minéralisation complète afin d'éviter la formation de sous-produits plus dangereux que les composés initiaux et plus particulièrement, empêcher la formation de produits cancérigènes.

Chapitre II

Les procédés d'oxydation avancée

II -1- INTRODUCTION:

Bien que les technologies d'épuration des eaux aient fortement progressé, elles se heurtent toujours à certaines molécules difficilement dégradables telles que pesticides, colorants et autres résidus industriels ou agricoles.

Afin de venir à bout de celle-ci, la recherche s'est intéressée à de nouveaux procédés. Ainsi, de nombreux articles scientifiques traitent actuellement des procédés d'oxydation avancés (PAO) qui constituent un développement récent pour l'élimination de polluants résistants à d'autres méthodes de traitement plus classiques. Ces PAO regroupent les technologies qui cherchent à dégrader les polluants organiques par oxydation via des procédés photo catalytiques susceptibles de développer des radicaux hydroxyles dont le pouvoir oxydant est nettement supérieur à celui des oxydants traditionnels. En plus des systèmes UV-peroxyde, UV-Ozone, ou du processus Photo-Fenton, qui ont largement démontré leur efficacité dans l'oxydation des composés organiques, la photo catalyse hétérogène émerge depuis quelques années.

II -2 –LES TECHNIQUES DE PROCEDES D'OXYDATION AVANCES :

Des méthodes chimiques, et plus récemment électrochimiques, ont été proposées pour, soit transformer les polluants organiques en composés moins toxiques qui pourront par la suite subir un traitement biologique, soit minéraliser totalement ces polluants. Il s'agit, la plupart du temps, des procédés d'oxydation avancée (AOP pour *Advanced Oxidation Process*). La particularité de ces procédés tient à la génération dans le milieu aqueux d'entités très réactives et très oxydantes, les radicaux hydroxyles $\bullet\text{OH}$. En effet, le radical $\bullet\text{OH}$ ($E^\circ = 2,8 \text{ V/ESH}$ à 25°C) est un oxydant plus puissant que le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 ($E^\circ = 1,77 \text{ V/ESH}$ à 25°C) ou l'ozone O_3 ($E^\circ = 2,07 \text{ V/ESH}$ à 25°C). Le tableau II -1 résume les potentiels d'oxydation des oxydants couramment utilisés en milieu aqueux. Ces valeurs montrent que le radical hydroxyle est l'espèce chimique ayant le pouvoir d'oxydation le plus élevé des oxydants chimiques utilisés en milieu aqueux. Il est d'ailleurs l'espèce chimique la plus oxydante, après le fluor ($E^\circ = 3,03 \text{ V/ESH}$ à 25°C).

Tableau II -1: Potentiels d'oxydation de quelques oxydants utilisés en milieu aqueux [1].

Oxydant	Potentiel d'oxydation (V/ESH)
•OH	2,80
O ₃	2,07
H ₂ O ₂	1,77
HO ₂	1,70
MnO ₄ ⁻	1,67
ClO ₂	1,50
Cl ₂	1,36
O ₂	1,23

D'autre part, les radicaux hydroxyles sont relativement non sélectifs, et réagissent rapidement avec la plupart des composés organiques (par exemple, constantes de vitesse de l'ordre de 10^7 à 10^{10} mol⁻¹ L s⁻¹). Cette propriété est intéressante dans le cas du traitement des eaux usées, car elles ont, la plupart du temps, une composition très hétérogène. Cette forte réactivité implique une durée de vie éphémère et des concentrations instantanées très faibles dans le milieu. Notamment, sa réaction avec les alcènes et les composés aromatiques est très rapide, les constantes de vitesse étant de l'ordre de 10^8 - 10^{10} mol⁻¹ L s⁻¹ [1, 2]. Ce radical permet d'oxyder, voire de minéraliser, des contaminants organiques qui sont réfractaires à une oxydation par des oxydants classiques, tels que H₂O₂ ou l'ozone, avec des temps de réaction de quelques minutes à quelques heures. Les radicaux hydroxyles sont produits de façon continue au moyen d'une des méthodes de génération présentées sur la Figure II -1.

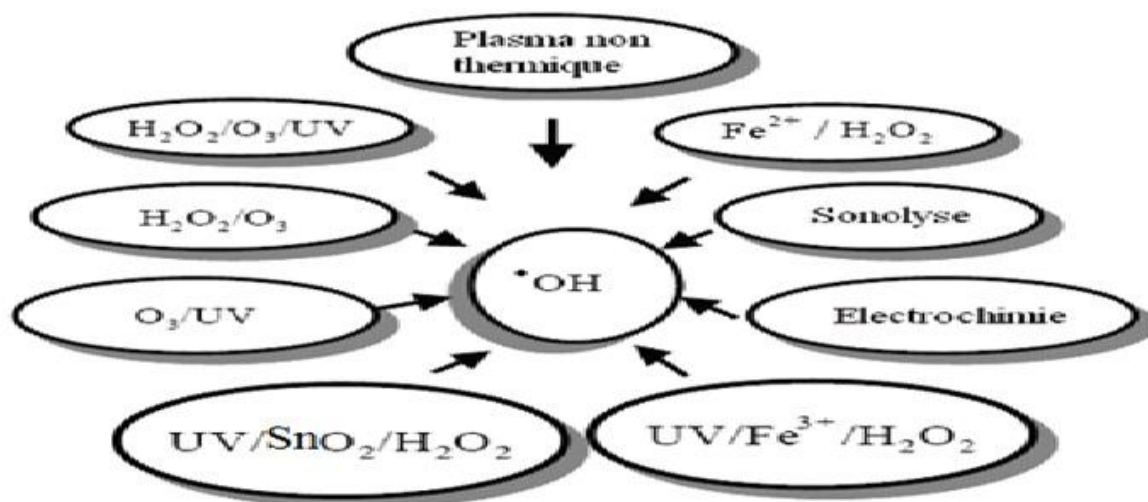


Figure II -1: Principaux procédés de production des radicaux hydroxyles.

Les POA peuvent être regroupés selon la nature de la phase (homogène ou hétérogène) ou selon la méthode employée pour produire les radicaux hydroxyles: chimique, photochimique, électrochimique, sonochimique,...

L'efficacité de ces procédés dépend de nombreux paramètres tels que la concentration en oxydant, l'intensité de la lumière UV, le pH, la température, etc. La composition du milieu doit également être prise en compte, l'efficacité de l'oxydation pouvant être réduite en raison de la consommation des $\bullet\text{OH}$ par des composés organiques et/ou inorganiques (par exemple, les constantes de vitesse de réaction des carbonates et bicarbonates avec le radical hydroxyle sont de $1,5 \times 10^7 \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$ et $4,2 \times 10^8 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, respectivement) [4].

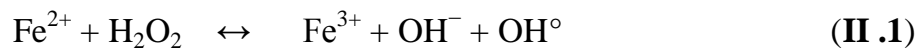
Même si la plupart des réactions et variables gouvernant les POA sont similaires, il est néanmoins important de saisir les différences fondamentales entre ces procédés car elles affectent l'efficacité des traitements et les coûts économiques. C'est pour cette raison qu'une partie de ce chapitre, est consacrée aux procédés d'oxydation avancée photochimiques homogènes et hétérogènes et électrochimiques avec une attention plus particulière pour le procédé électro-Fenton. Les paragraphes suivants n'ont pas pour but de détailler les principes des procédés, mais simplement d'en exposer les

caractéristiques principales afin de mettre en valeur l'apport du procédé électro-Fenton aux POA.

II-3-PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT DES PRINCIPALES TECHNIQUES D'OXYDATION AVANCEES :

II-3-1-Procédé Fenton:

Ce procédé a été découvert au siècle dernier par Henry John Horstman [5] Fenton mais fait encore l'objet d'un grand nombre de recherches dans le domaine du traitement d'eau [1,4]. C'est un procédé d'oxydation très simple produisant des radicaux hydroxyles à partir d' H_2O_2 et de Fe^{+2}



Les radicaux OH° générés par cette réaction peuvent ensuite dégrader les polluants Organiques dissous dans l'effluent à traiter par une réaction d'oxydoréduction classique. Ce procédé est attractif car il a déjà prouvé son efficacité pour la dégradation et la minéralisation de nombreux polluants. De plus, le fer et le peroxyde d'hydrogène sont des réactifs relativement peu chers et non toxiques.

II-3-2-Procédé Photo Fenton:

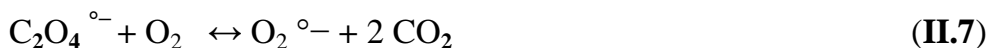
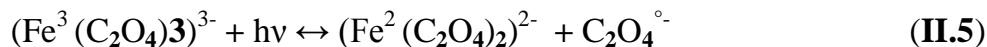
La réaction de base de cette variante du procédé Fenton est toujours la réaction (II.1). Mais en présence d'un rayonnement UV ($\lambda > 300 \text{ nm}$) [3-4], l'efficacité du procédé de Fenton est grandement améliorée. En présence d'un rayonnement UV, l'hydrolyse de complexes formés par Fe^{+3} entraîne la régénération de Fe^{+2} consommés par la réaction (1) et produit des radicaux hydroxyles additionnels selon (II.2)



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

II-3-3-Procédé UV / Fe⁺²– Oxalate / H₂O₂ :

C'est une amélioration assez récente apportée au procédé Photo Fenton. Des études ont montré que ce procédé était plus efficace que le Photo Fenton traditionnel [5-6]. Il est fondé sur la série de réactions suivantes:



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

Les complexes Fe³⁺ -Oxalate absorbent la lumière sur une gamme de longueurs d'onde plus étendue que le Fe(OH)₂ + (200 < λ < 300 nm)

Le rendement quantique de formation de Fe⁺² par cette technique est de l'ordre de 1 pour une longueur d'onde comprise entre 200 et 400 nm, alors qu'il est de l'ordre de 0,15 avec le procédé Photo Fenton à 313 nm.

La présence dans l'eau de composés organiques absorbant la lumière aux alentours de 300 nm pénalise beaucoup plus le procédé Photo Fenton que celui-ci.

II-3-4- H₂O₂ / UV:

Le peroxyde d'hydrogène est introduit dans l'effluent à traiter. Le mélange subit ensuite une irradiation UV. Les longueurs d'onde choisies sont généralement dans le domaine de l'UVC (≈254nm)[1.3] ou de l'UVA (≈365 nm) [1,5]. Certains auteurs ont aussi utilisé une lampe à vapeur de mercure moyenne pression présentant des raies d'émissions en UVA, B et C [1]. Le rayonnement UV provoque le clivage homolytique de la molécule d' H₂ O₂ :



La vitesse de décomposition photolytique du peroxyde d'hydrogène augmente en conditions basiques [6] mais en fonction du polluant à traiter, des auteurs ont prouvé que la décomposition pouvait être plus rapide en conditions acides [1]. Le procédé est donc très dépendant du pH. Le principal inconvénient est que la présence de composés

organiques dans l'eau provoque l'absorption d'une partie du rayonnement UV, ralentissant la vitesse de décomposition de H_2O_2 en deux radicaux OH° .

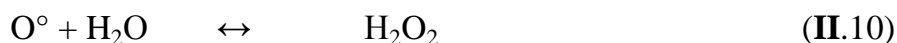
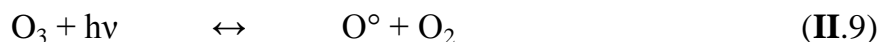
II-3-5- Ozonation:

L'ozone se décompose rapidement dans l'eau en une suite de réactions aboutissant à la formation d'espèces radicalaires très réactives: OH° (radical hydroxyle), $\text{O}_2^{\circ-}$ (radical superoxyde), HO_2° (radical hydroperoxyde), etc..... Cependant, les radicaux hydroxyles sont les plus intéressants pour l'oxydation de polluants, la réactivité d' $\text{O}_2^{\circ-}$ et de HO_2° avec des composés organiques étant moins importante.

Dans l'eau, l'ozone moléculaire est instable. Outre son fort pouvoir d'oxydation induisant des réactions avec de nombreux substrats organiques ou minéraux, l'ozone peut se décomposer en espèces radicalaires sous l'effet des ions hydroxydes.

II-3-6- O_3 / UV :

Le procédé O_3 / UV, un peu plus complexe que les précédents, produit des radicaux hydroxyles par plusieurs voies réactionnelles. Les réactions initiales généralement citées sont les suivantes :



Ce schéma réactionnel permet de comprendre que le système O_3 / UV peut être assimilé à un couplage des procédés d'oxydation O_3 et H_2O_2 / UV. La production de radicaux hydroxyles dépend donc à la fois de la décomposition de l'ozone dans l'eau et de celle de H_2O_2 sous l'effet du rayonnement UV. Du rayonnement UV par les molécules organiques présentes en solution, dépendance aux conditions de PH et coût des installations de traitement. Cependant, leurs avantages sont non négligeables car ces techniques permettent de dégrader des composés récalcitrants qui ne sont détruits par aucune autre méthode de traitement. Le principe de la photocatalyse hétérogène avec SnO_2 comme semi-conducteur est illustré sur la figure II -1.

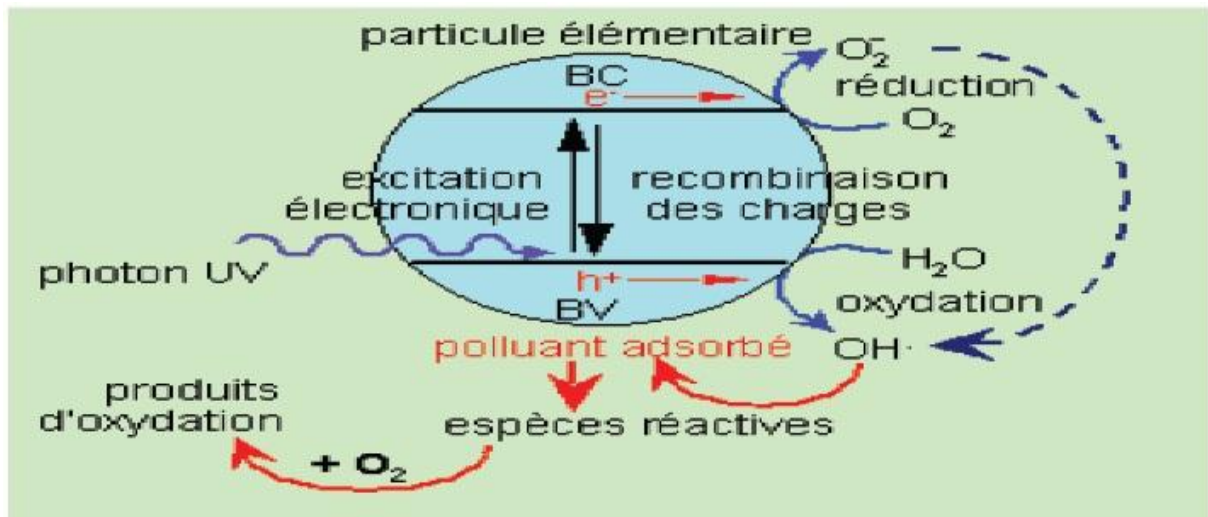


Figure-II-2 : Principe de la photocatalyse hétérogène avec SnO_2 comme semi-conducteur

II-4-GENERALITES SUR LES SEMI-CONDUCTEURS :

II.4.1. Définition d'un semi-conducteur :

Le semi-conducteur est un matériau à l'état solide ou liquide qui conduit l'électricité à température ambiante mais moins aisément qu'un métal conducteur. Aux basses températures, les semi-conducteurs purs se conduisent comme des isolants ; à des températures élevées ou en présence de lumière ou d'impuretés la conductivité des semi-conducteurs s'accroît fortement pouvant même devenir comparable à celle des métaux [6].

II.4.2. La conductivité électrique d'un semi-conducteur :

Dans un semi-conducteur pur les électrons périphériques d'un atome sont mis en commun avec les atomes voisins pour établir des liaisons covalentes qui assurent la cohésion du cristal. Ces électrons périphériques dits électrons de valence ne sont pas libre pour transporter le courant électrique. Pour produire des électrons de conduction on expose les électrons périphériques à la température ou à la lumière afin de rompre les liaisons covalentes, les électrons sont alors mobiles. Les défauts ainsi créés appelés « trous » ou « lacunes » participent au flux électrique. On dit que ces trous sont des

porteurs d'électricité positive. Ces lacunes expliquent l'augmentation de la conductivité électrique des semi-conducteurs avec la température ou sous la lumière

II -5-TYPE DES SEMI-CONDUCTEURS :

II -5-1-Semi-conducteur intrinsèque :

C'est un cristal pur ; si on prend par exemple le silicium ou le germanium, tous les atomes sont arrangés selon une configuration géométrique symétrique où chaque atome est lié à quatre autres atomes. A la température de zéro absolu tous les électrons sont dans la bande de valence et la barrière de potentiel de la bande interdite est maximale. Lorsqu'on augmente la température la barrière de potentiel diminue et un certain nombre d'électrons de la bande de valence auront assez d'énergie pour passer à la bande de conduction. Dans le semi-conducteur intrinsèque le niveau de fermi se trouve au milieu de la bande interdite

II -5-2-Semi-conducteur extrinsèque :

Un semi-conducteur est dit dopé ou extrinsèque lorsqu'on substitue dans le cristal certains atomes (un cristal de silicium par exemple) par d'autres atomes (appelés aussi impuretés) d'un autre élément. Les densités de dopage sont de l'ordre de 10^{15} à 10^{17} atomes / cm^2 . Le dopage est un autre moyen d'augmenter la conductivité électrique du semi-conducteur. On distingue deux types de semi-conducteurs extrinsèques:

Les semi-conducteurs du type **n** qui sont formés par l'introduction d'impuretés pentavalentes dans un cristal de silicium par exemple. Quatre des cinq électrons de l'impureté vont participer à des liaisons covalentes alors que le cinquième sera libre. Le niveau de fermi d'un semi-conducteur dopé n se trouve près de la bande de conduction

Les semi-conducteurs de type **p** qui sont formés par l'introduction d'impuretés trivalentes dans un cristal de silicium par exemple. Par conséquent il y aura un certain nombre de liaisons covalentes qui manqueraient un électron, ce manque d'électron qu'on appelle trou va pouvoir se déplacer librement à l'intérieur de la structure cristalline. Le niveau de fermi d'un semi-conducteur dopé p se trouve près de la bande de valence Lorsque deux semi-conducteurs de types différents p et n sont adjacents ils forment une zone de contact appelée jonction **n-p**. Des séries de jonction

de ce type sont utilisées pour fabriquer des transistors, des démodulateurs et des cellules solaires.

II -6-LA PHOTOCATALYSE HETEROGENE:

II -6-1-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. 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.

II -6-2-Catalyseur:

Un catalyseur est une substance qui augmente notablement la vitesse d'une réaction sans être transformée de manière définitive. Elle est transformée de façon transitoire dans le processus réactionnel puis, du moins en principe, totalement régénérée [1].

II -6-3-Catalyse hétérogène:

Il existe une très grande variété de catalyseurs, chacun adapté à la réaction souhaitée. Selon qu'ils sont solubles ou non dans le milieu réactionnel en jeu, on parle de catalyse homogène ou de catalyse hétérogène. La photocatalyse est un cas particulier de catalyse hétérogène déclenchée par l'irradiation de matériaux semi-conducteurs avec des photons d'énergie adaptée au solide. Elle permet l'oxydation rapide jusqu'à la minéralisation complète de nombreux composés organiques 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.

II -6-3-1-Principe de la photocatalyse hétérogène :

- La photocatalyse peut induire de nombreux types de réactions : oxydations partielles ou totales, déshydrogénations, transfert d'hydrogène, déposition métallique, destruction de polluants en phase aqueuse ou gazeuse.
- La photocatalyse peut avoir lieu en milieu aqueux, gazeux ou en phase liquide organique pure.

Comme toute réaction de catalyse hétérogène, les réactions photocatalytiques peuvent être décomposées en cinq étapes:

- Transfert des molécules de la phase liquide (ou gazeuse) vers la surface à travers la couche limite,
- Adsorption en surface de semi-conducteur,
- Réaction de la molécule adsorbée,
- Désorption des produits de réaction,
- Transfert de produits de la couche limite vers la solution,

Globalement une réaction photocatalytique peut être décrite comme une réaction d'oxydo-réduction catalysée par un matériau semi-conducteur excité, à la surface duquel sont adsorbés les réactifs. La réaction photocatalytique est initiée par l'absorption de photons par le matériau semi-conducteur. L'absorption d'un photon d'énergie supérieure à la largeur de la bande interdite séparant la bande de valence et la bande de conduction du matériau induit la promotion d'un électron de valence à la bande de conduction et la formation d'un trou positif sur la bande de valence. La formation de paires électron/trou (e^-/h^+) à la surface du semi-conducteur est à l'origine de son activité photocatalytique.

Il a été établi en laboratoire, ou plus récemment à l'échelle préindustrielle, que cinq facteurs influencent les cinétiques d'oxydation photocatalytique de composés organiques en solution aqueuse :

- la masse de catalyseur mise en jeu,
- la longueur d'onde et rayonnement lumineux,
- l'intensité du rayonnement lumineux,
- la concentration initiale en polluant,
- la température de la solution,

En pratique, d'autres facteurs dépendant des conditions expérimentales ont aussi un effet sur les cinétiques de dégradation photocatalytique : le pH de la solution, la présence d'espèces dissoutes (ions, métaux,...), et l'ajout d'espèces oxydantes ou réductrices.

II -7. CONCLUSION :

En conclusion, la sonochimie peut être considérée comme un procédé d'oxydation avancé prometteur pour la dépollution des eaux. Cette méthode est basée sur le phénomène de cavitation responsable des réactions chimiques, soit par les radicaux $\bullet\text{OH}$ générés lors de la pyrolyse de l'eau et/ou décomposition des composés hydrophobes dans la bulle à haute température. Le couplage des ultrasons et de la photocatalyse a donné des résultats encourageants et nécessite une recherche plus approfondie pour savoir dans quelles conditions une synergie apparaît et pour mieux appréhender les mécanismes impliqués.

Chapitre III

Méthodes et

techniques

expérimentales

Dans ce chapitre, nous présentons l'ensemble des méthodes et techniques expérimentales qui ont permis de réaliser cette étude.

III-1-1-PRODUIT DE DEPART :

- SnO₂ : l'oxyde de l'étain cristallise sous la forme orthorhombique.
- Ethanol : Alcool de forme semi-développée CH₃.CH₂.OH.

Les oxydes utilisés pour la préparation de nos échantillons dont les principales caractéristiques sont regroupées dans le **tableau (III-1-1)**.

Tableau III-1-1-: Les principales caractéristiques des oxydes utilisés

Oxydes	Masse moléculaire (g/mol)	Couleur	Température de fusion (°C)	Source
SnCl ₂ 2H ₂ O	189,6	Blanc	246°C	REACH
Ethanol	46,06	incolore	-144°C	SEKAB
SnO ₂	150.71	Blanc	313°C	Aldrich

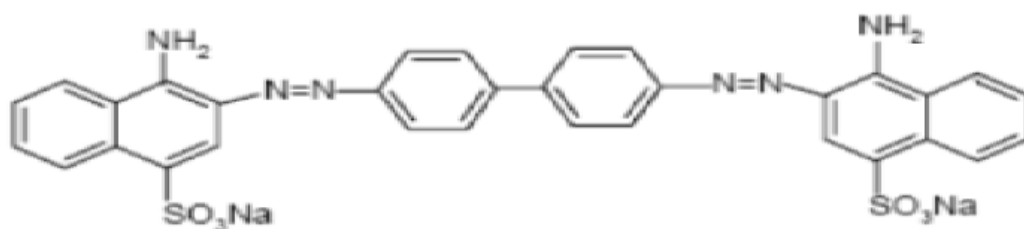
III-1-2-POLLURANT EXAMINE :

Le rouge Congo (RC) est un colorant obtenu par l'action de la diazobenzidine sur un acide naphthalène sulfonique, qui vire au bleu en solution acide. La structure moléculaire de ce colorant est présentée sur la figure 4. C'est un colorant qui fait partie de la catégorie des polyazoïques parce qu'il possède deux chromophores de type azoïque, c'est-à-dire formés chacun de deux atomes d'azote doublement liés, et diversement substitués. C'est un colorant acide, c'est-à-dire qu'il a tendance à se fixer préférentiellement sur les structures basiques. L'usage du rouge Congo dans les industries en cellulose (tissu du

Coton, pulpe du bois et papier) a longtemps été abandonné principalement à cause de sa toxicité. Le **tableau III-1-2** regroupe les principales caractéristiques du colorant rouge Congo.

Tableau III-1-2- : Caractéristiques du colorant rouge Congo (RC)

Paramètres	Spécification
C.I.	22 120
Formule moléculaire brute	$C_{32}H_{22}N_6Na_2O_6S_2$
Masse moléculaire (g/mole)	Masse moléculaire : 696.67g/mol
couleur	brun rouge
Etat physique	solide
Aspect	poudre
Solubilité	25g/L à 20C°
Colorant	anionique
λ max	497 nm
pKa	4,00



Figure

III-1-1- : Structure moléculaire du colorant rouge Congo (RC)

III-1-3-Indicateurs de PH :



Figure III-1-2- : de l'indica

teur de PH

III-1-4-MATERIELLES UTILISEES :

- La séparation des phases (solide - liquide) a été effectuée à l'aide d'une centrifugeuse de marque **EBA-Hetlich** avec une vitesse de 3500 tours/Min et pendant un temps de 10Min.

Figure III-1-3- :
EBA-Hetlich



Centrifugeuse

- La calcination des échantillons a été effectuée à l'aide d'un four à moufle **Linn High Therm**



Figure III-1-4-: four (Linn High Therm)

- L'irradiation UV-A a été réalisée avec une photoréacteur statique **BLX E365**, comporte 6 lampes, l'appareil a un intervalle d'énergie

[$E_{\min}=0,025$ joule, $E_{\max}= 99,99$ joule], et de temps [$t_{\min}=10$ s, $t_{\max}=999$ min].



Figure III-1-5- : Photoréacteur (BLX-E365)

➤ L'agitation : L'agitation magnétique des suspensions étudiées a été effectuée au moyen d'un agitateur de marque SpeedSafe™ HANNA.



Figure III-1-6-
Agitateur

: la forme d'un

➤ Les mesure de PH ont été menées a l'aide d'un PH mètre (HANNA HI 210) et les ajustements de PH des suspensions préparées ont été effectués solutions de NaOH/H₂SO₄.

III-1-5-SYNTHESE DU COMPOSE DE BASE SnO₂ :

L'oxyde d'étain (SnO₂) pur a été tout d'abord synthétisé par le procédé de précipitation homogène à l'aide de chlorure d'étain dihydratés (SnCl₂, 2H₂O) comme un précurseur d'étain. À une solution d'éthanol absolu (100 ml), est ajoutée 8,374 g de SnCl₂, 2H₂O à température ambiante, tout en maintenant l'agitation magnétique à 100°C jusqu'à l'évaporation complète de l'éthanol. Un précipité de couleur blanche est alors formé dans la solution. Il subit par la suite un lavage à l'eau distillée et séchage à l'étuve à 105°C/24h. La poudre est ensuite calcinée dans un four à des températures de 450°C/4h et 650°C/20h.

Tout le protocole du procédé d'élaboration de l'oxyde d'étain par le procédé de précipitation homogène est résumé sur la " **Figure III-1-7**".

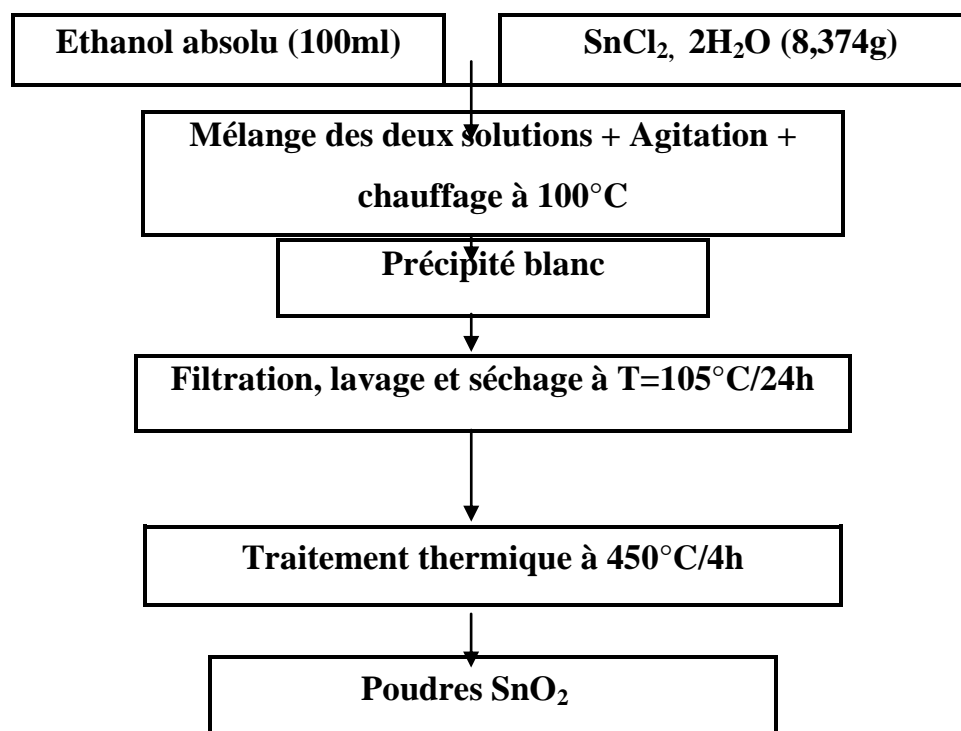


Figure III-1-7: L'organigramme représentant le protocole expérimental d'élaboration de l'oxyde d'étain par le procédé de précipitation homogène

III-1-6-COURBE D'ETALONNAGE :

Dans une série de béchers de 100 ml, on a préparé des solutions aqueuses fraîchement préparées en RC à différentes concentrations initiales (5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40 mg/l), À pH=7-8 et à la température ambiante (T=20-22°C). La courbe d'étalonnage a été tracée en mesurant de l'absorbance (densité optique) de la solution, sur des prélèvements de 4 mL de solution RC, à 497 nm en utilisant un spectrophotomètre et en appliquant la loi de Beer-Lambert

III-1-7-EFFET DN PH SUR SPECTRE D'OBSORPTION DU COLORANT :

Le spectre d'adsorption du colorant RC ($C_0 = 20\text{mg/l}$ et pH naturel =8), en solution aqueuse fraîchement préparées, a été suivi par balayage spectrophotométrique dans le domaine visible (400 -800nm) à différents pH

solution variant de 2 à 12. Les ajustements de pH ont été réalisés à l'aide des solutions $\text{NH}_4\text{OH}/\text{H}_2\text{SO}_4$ (0,1, 0,2 et 0,5 M)

III-1-8-CINETIQUE D'ADSORPTION :

Toutes les études de dégradation photocatalytique de RC par les oxydes ainsi élaborés (SnO_2 non calciné, SnO_2 calciné) et SnO_2 commercial, été menées dans un réacteur à batch. 200mL de solution de RC à 20mg/L mélangées avec 100 mg de chaque oxyde ont été placés dans un cristalliseur de 200 ml à pH préalablement ajusté à pH=7 à l'aide des solutions $\text{NH}_4\text{OH}/\text{H}_2\text{SO}_4$ à température ambiante, à l'abri de la lumière et sous agitation magnétique constante pendant 30 minutes, temps suffisant pour atteindre l'équilibre d'adsorption du substrat sur le semi-conducteur.

III-1-8-1-Cinétique de dégradation photocatalytique :

Après 30 minutes d'agitation, la suspension (oxyde /e substrat) est transférée à l'intérieur de photo réacteur, puis irradié sous un flux constant de photons ($90 \text{ J}/\text{cm}^2$), déterminé par la distance entre la lampe et l'échantillon : typiquement 10 cm sous UV-A (365 nm), pendant des temps de contact allant de 0 à 100 mn, tout en suivant l'évolution de la concentration résiduelle en colorant RC dans le surnageant en fonction du temps par spectrophotométrie UV-visible à la longueur d'onde caractéristique de RC à 497 nm. L'activité d'adsorption (%) et de dégradation photocatalytique (%) sont déterminés à partir de l'expression (III.1) suivante :

$$\text{Activité d'adsorption, } \eta \text{ (\%)} = (\text{A}_0 - \text{A}_{30}) * 100 / \text{A}_0 \quad \text{(III.1)}$$

$$\text{Activité de dégradation photocatalytique, } \eta' \text{ (\%)} = (\text{A}_{30} - \text{A}_e) * 100 / \text{A}_0 \quad \text{(III.2)}$$

Avec A_0 et A_{30} : Les absorbances du polluant lors processus d'adsorption à $t=0$ et 30 min Respectivement.

A_t : L'absorbance du polluant lors processus de dégradation photocatalytique à L'équilibre $t=t_e$.

III-1-8-2-Modélisation de la cinétique de dégradation photocatalytique de RC :

L'influence de la concentration initiale en polluant sur la vitesse de dégradation photocatalytique de la plus part des composés organiques est décrite par une cinétique de pseudo-premier ordre (III.2) :

$$\frac{-dc}{dt} = k_{ap} \cdot A \quad (\text{III.3})$$

Avec k_{ap} La constante apparente de cinétique de pseudo-premier ordre (min^{-1}). L'intégration de l'équation (III.2) dans les conditions aux limites : $C = C_0$ à $t = 0$ et $C = C$ à $t = t$, conduit à la relation (III.3) suivante :

$$\ln \frac{A_0}{A} = \ln \frac{C_0}{C} = K_{ap} \cdot t \quad (\text{III.4})$$

Le tracé de $\ln C/C_0$ en fonction du temps t d'irradiation donne une droite linéaire dont la pente est égale à la constante k_{ap} .

Le temps de demi-vie $t_{1/2}$:

$$t_{1/2} = \ln(2)/K_1 \quad (\text{III.5})$$

III-1-9-METHODE DE CARACTERISATION :

III-1-9-1-La diffraction des rayons X :

Le principe de cette méthode consiste à placer l'échantillon dans un faisceau de rayon X monochromatique (λ), qui devient source de rayonnements diffractes. Ces derniers sont ensuite récupérés par un détecteur sous forme d'intensités. Cette méthode est utilisée pour identifier des structures connues ou parfois, déceler et caractériser des structures nouvelles auxquelles peuvent être reliées les propriétés catalytiques.

La Diffraction des Rayons X est une méthode de choix pour l'identification des structures cristallines connues ou parfois nouvelles, à l'aide de la relation de Bragg :

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

Avec d_{hkl} La distances réticulaires en Å
 n L'ordre de la réflexion
 θ L'angle de Bragg de la raie considéré (en radian)
 λ La longueur d'onde du rayonnement X ($\lambda_{K\alpha 1} = 1,54188 \text{ \AA}$)

La Diffraction des Rayons X permet de déterminer les paramètres de maille à partir des distances interarticulaires. Celles-ci sont déduites grâce au fichier international JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) de la valeur de l'angle de diffraction 2θ . Les spectres de diffraction $I(\theta)$ ont été obtenus à l'aide d'un diffractomètre de marque D8 Bruker AXS du Laboratoire de Chimie du Solide de l'UCCS de Université Lille1 France, opérant dans les conditions de 40 mA, 40 kV et comprenant un ensemble divisé en trois parties essentielles:

- Un tube de rayons X avec anticathode de cuivre (raie $K\alpha = 1,54 \text{ \AA}$).
- Un goniomètre avec détecteur à rayons X, qui permet de mesurer les angles et l'intensité des plans réticulaires diffractés.
- Une baie de mesure électronique traitant le signal obtenu au niveau du détecteur.

L'enregistrement du diffractogramme de l'échantillon analysé est porté en fonction de sa position donnée par la valeur 2θ (angle formé par le rayon incident et le plan réticulaire).

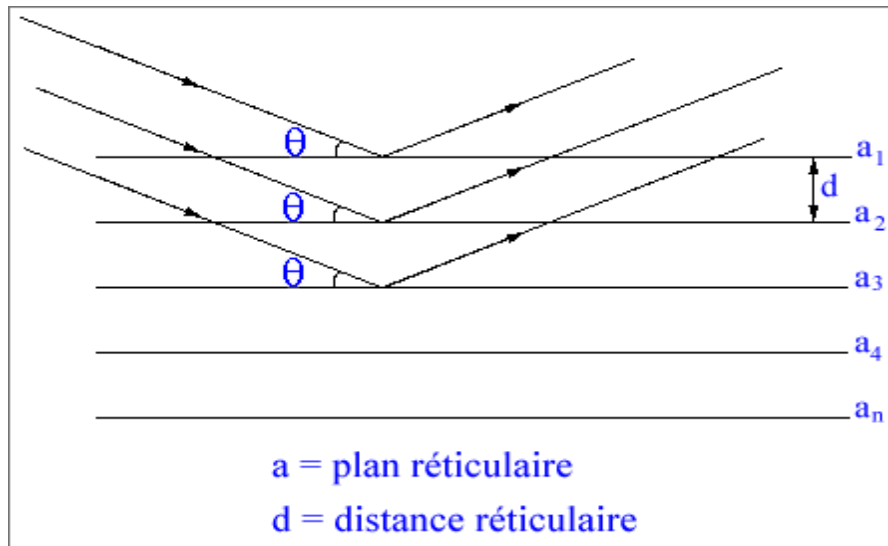


Figure III-1-8- Principe de la loi de Wulff-Bragg

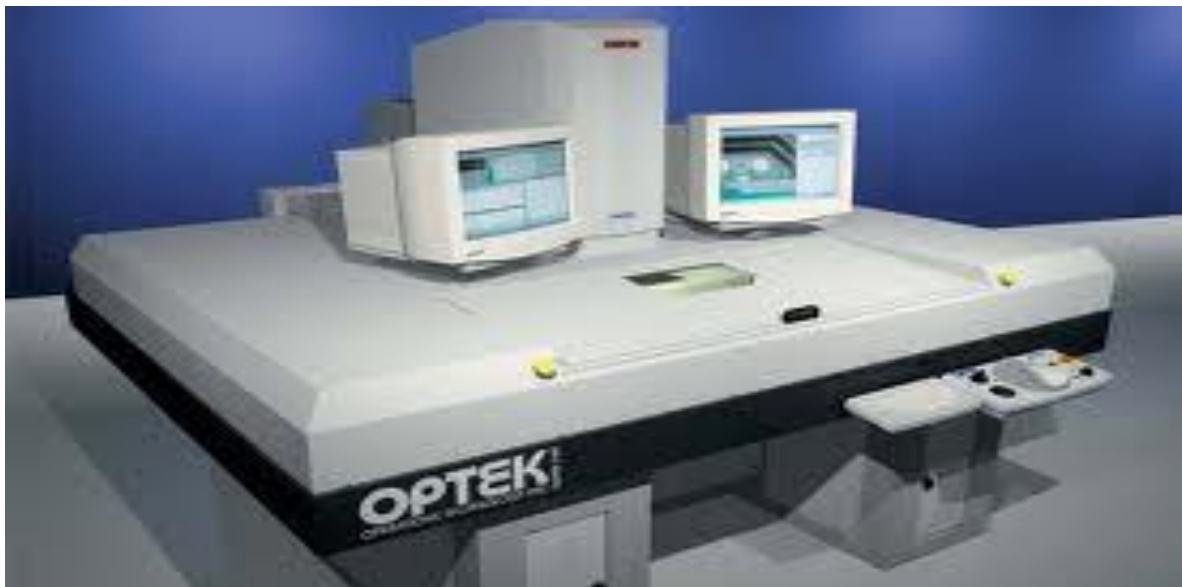


Figure III-1-9- : La diffraction des rayons X

III-1-9-2- Spectroscopie UV-visible

L'absorption d'énergie lumineuse par une substance obéit à la loi de Beer Lambert (**Eq. III.1**) :

$$D = \epsilon_{\lambda} lc$$

Avec :

- D** Absorbance ou densité optique de la solution (sans unités),
- ϵ_{λ} Coefficient d'absorption molaire à la longueur d'onde ($\text{mol}^{-1} \text{L cm}^{-1}$),
- c** Concentration du milieu en substance absorbante (mol L^{-1})
- l** Longueur du trajet optique dans le milieu absorbant,.

L'émission du rayonnement dans le domaine visible et U.V (180-800 nm) se fait à l'aide de deux sources lumineuses : une lampe dont le filament est le tungstène dans une enveloppe de verre de silice dans le domaine visible, une lampe a décharge au deutérium sous une pression moyenne pour les longueurs d'onde plus courtes.

Les spectres UV-visible de nos échantillons sont obtenus à l'aide d'un spectrophotomètre a mono faisceau de type UV mini -1240 (UV-VIS SPECTROMETRE SHIMADZU du département de chimie de l'Université de Saida). Ce dernier est pilote par ordinateur et sa gamme de travail varie entre 190-3200 nm. Les cellules utilisées sont en plastique. Le traitement des spectres s'effectue à l'aide du logiciel UVPC.

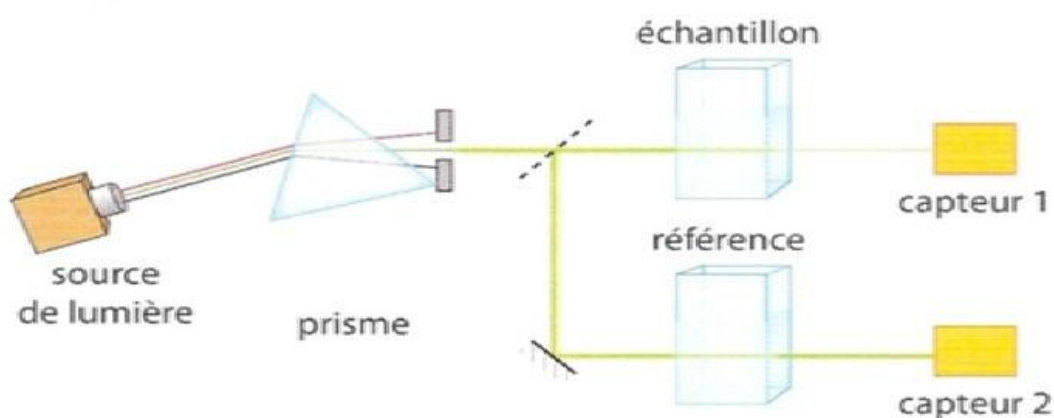


Figure III-1-10- : principe de spectroscopie UV-visible

Chapitre IV

Résultats et

Discussion

IV-1-CARACTERISATION

IV-1-1-Diffraction des rayons X

Les deux échantillons ainsi élaborées SnO₂ calcinée à 450°C/4h et 450°C/20h (**Figure IV-1- a et IV-1-b**) et SnO₂ commercial (**Figure IV-1-c**) sont analysés par la diffraction des rayons X sur poudres. Les diffractogramme de ces échantillons montrent que toutes les raies de diffraction observées sont caractéristiques de la cassitérite, dioxyde d'étain quadratique conformément au fichier standard JCPDS file No. 41-1445.

Les raies de diffractions des échantillons SnO₂ calcinée 450°C/20h sont moins larges en comparativement aux celles correspondantes à l'échantillon calciné à 450°C/4h aussi bien que SnO₂ commercial, ce qui explique la diminution de la taille des cristallites.

IV-1-2-Effet de pH sur le spectre d'absorption UV-visible de RC

L'étude par spectrophotométrie UV-visible de RC en solution aqueuse à différents pH est illustrée sur la **figure IV-1-** . Le spectre visible de RC (C₀=20 mg/L et pH naturel= 8) montre qu'il est constitué de trois bandes d'absorption ou la plus intense, située à 497 nm, est attribuée à la forme monomère. Les deux autres bandes, localisée à 235 et 347 nm, sont assignées aux annaux benzoïque et naphthalène respectivement. L'évolution spectrale de RC en fonction de pH est caractérisée par un effet bathochromique qui s'est manifesté par le déplacement de la bande d'absorption caractéristique de monomère (496-498 nm) à PH ≥ 6 vers les grandes longueurs d'ondes, atteignant 537,5 et 595,5 nm à PH 4 et 2 respectivement. Ces nouvelles bandes observées à PH < 6 sont attribuées à la forme dimère de RC.

Tableau IV-1: Effet de PH sur le spectre UV-visible d'une solution aqueuse de RC.(RC=20mg/l ,T=20-22°C).

PH initial	2	4	6	8	10	12
λ (nm)	595,5	537,5	496	497,5	495,5	497
Absorbance	0,359	0,986	2,207	2,191	2,791	1,745

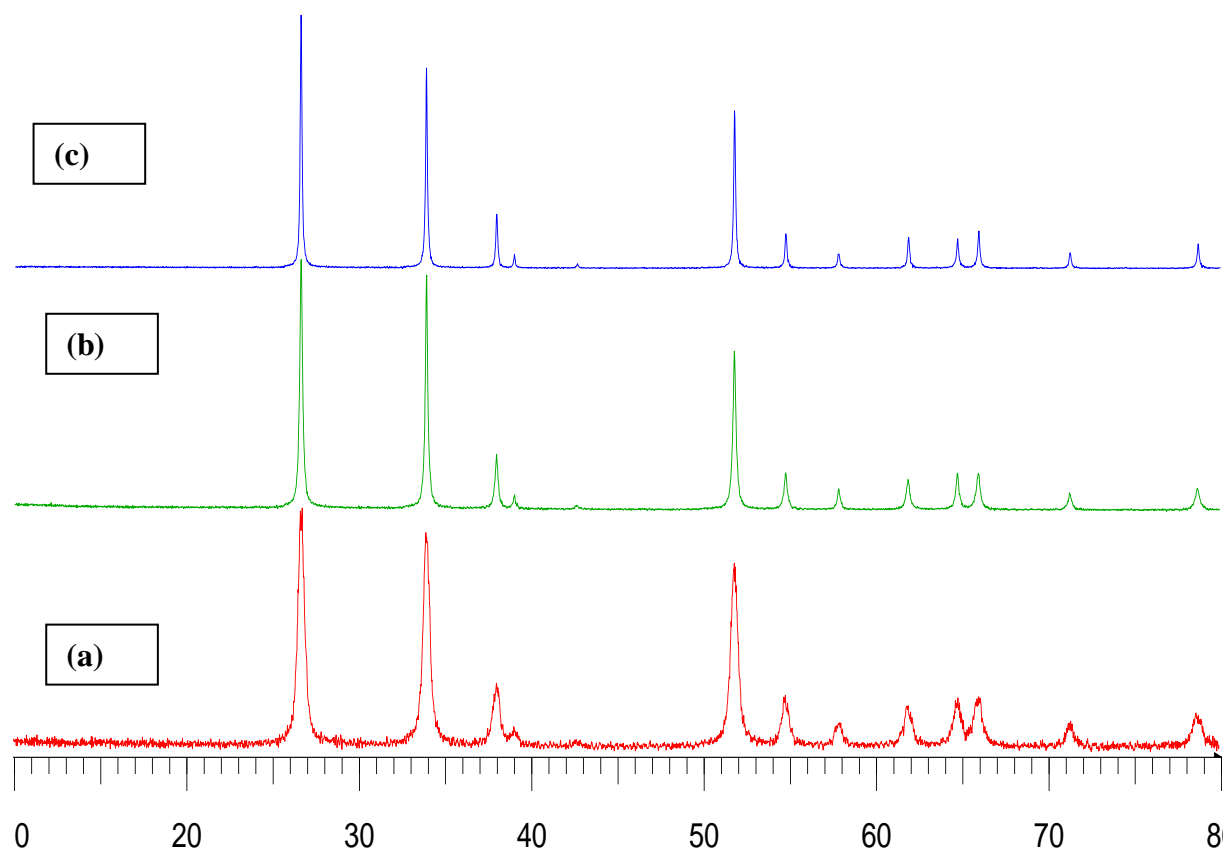


Figure IV-1- (a, b, c) : DRX des échantillons de SnO₂ calcinés à 450°C/4h (a), à 450°C/20h (b) et SnO₂ commercial

Tableau IV-2: Position des raies de diffraction RX de SnO₂ commercial

(hkl)	(110)	(101)	(200)	(211)
2θ (°)	26,63	33,73	37,94	51,79

IV-2-LA COURBE D'ETALONNAGE DE ROUGE CONGO

Tableau IV-2: Résultats de dosage spectrophotométrie UV-visible du colorant rouge Congo. (Co=5-40 mg/L, pH=8 et T=20-22°C)

Co (mg/L)	0	5	10	15	20	25	30	35	40
Absorbance	0	0.22	0.427	0.621	0.81	1.044	1.259	1.46	1.639

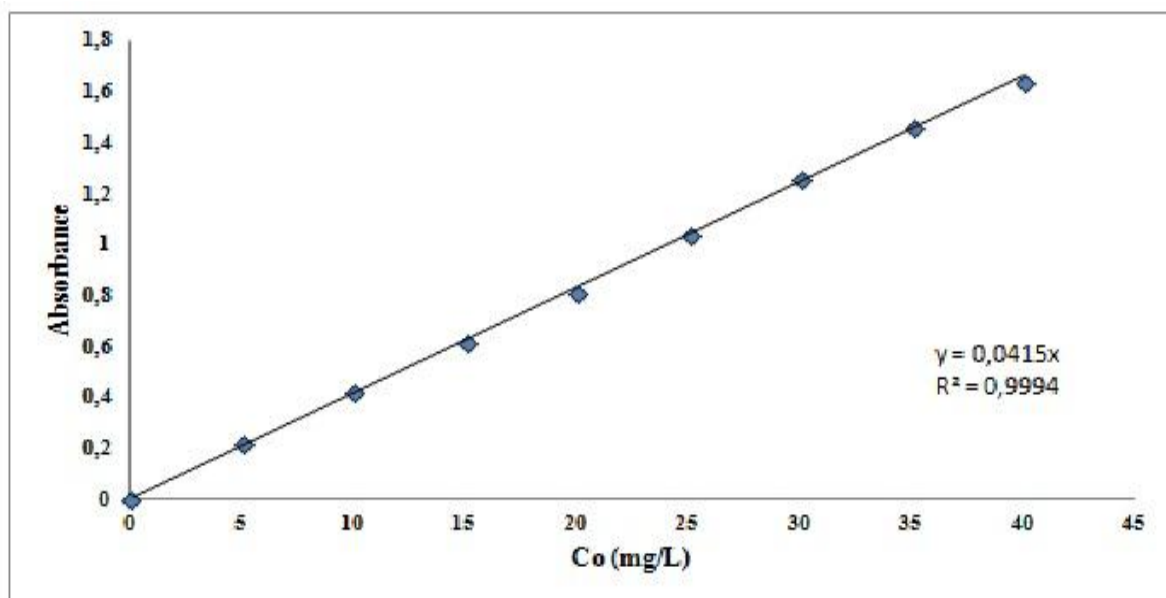


Figure IV-2-: Courbe d'étalonnage du colorant rouge Congo. (Co=5-40 mg/L, pH=8 et t=20-22°C)

IV-3-EFFET DE PH SUR LE SPECTRE D'ABSORPTION UV-VISIBLE DE RC

L'étude par spectrophotométrie UV-visible de RC en solution aqueuse à différents pH est illustrée sur la **figure IV-2** et repris dans le **Tableau IV-2**. Le spectre visible de RC ($C_0=20$ mg/L et pH naturel= 8) montre qu'il est constitué de trois bandes d'absorption ou la plus intense, située à 497 nm, est attribuée à la forme monomère. Les deux autres bandes, localisée à 235 et 347 nm, sont assignées aux anneaux benzoïque et naphthalène respectivement. L'évolution spectrale de RC en fonction de PH est caractérisée par un effet bathochromique qui s'est manifesté par le déplacement de la bande d'absorption caractéristique de monomère (496-498 nm) à $\text{pH} \geq 6$ vers les grandes longueurs d'ondes, atteignant 537,5 et 595,5 nm à PH 4 et 2 respectivement. Ces nouvelles bandes observées à $\text{pH} < 6$ sont attribuées à la forme dimère de RC.

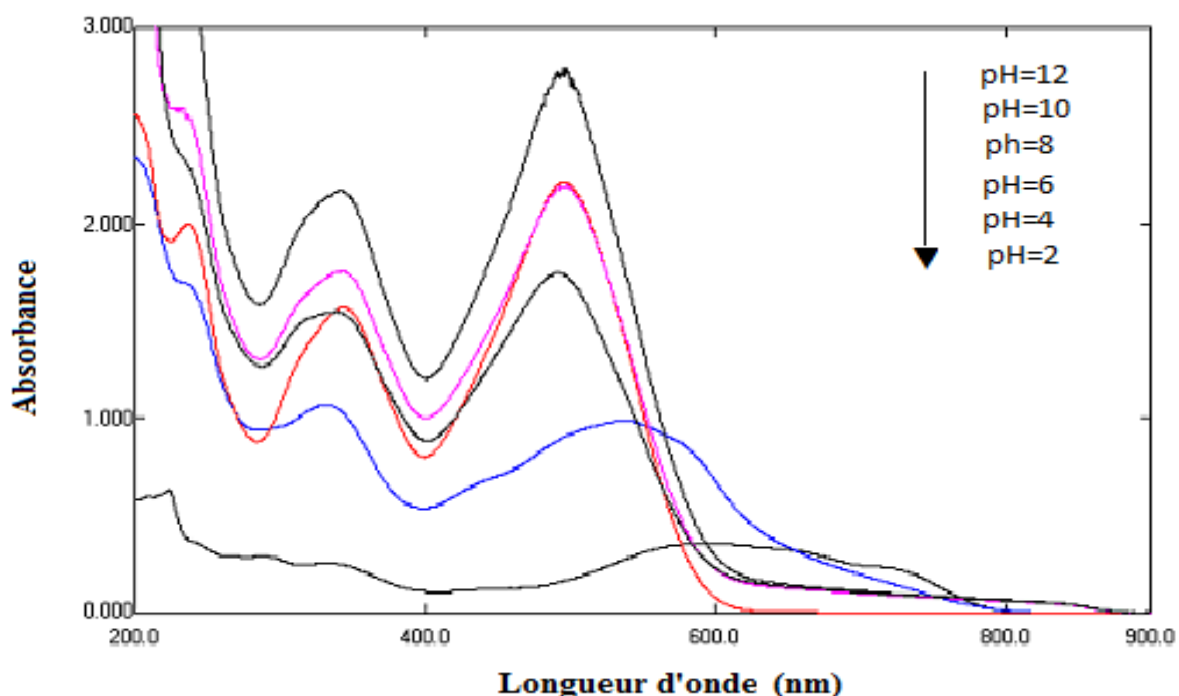


Figure IV-3-: Effet de pH sur le spectre UV-visible d'une solution aqueuse de RC.
 ([RC]=20mg/l, T=20-22 °C).

IV-3-1-Cinétique d'adsorption

La figure IV-4-: présentant l'évolution temporelle de l'absorbance réduite de RC par les échantillons SnO₂ non calciné, SnO₂ calciné et SnO₂ commercial, montre que l'équilibre d'adsorption est pratiquement atteint au bout de 30 min de temps de contact, puis elle devient stable au delà de 30 min. Les valeurs de l'activité d'adsorption sont de l'ordre de 6,07, 50 et 19,83 % pour les échantillons de SnO₂ non calciné, SnO₂ calciné et SnO₂ commercial respectivement.

Le profil de l'activité d'adsorption des ces échantillon suit la séquence suivante :

$$\eta_{Ca} < \eta_{NC} = \eta_{COM}$$

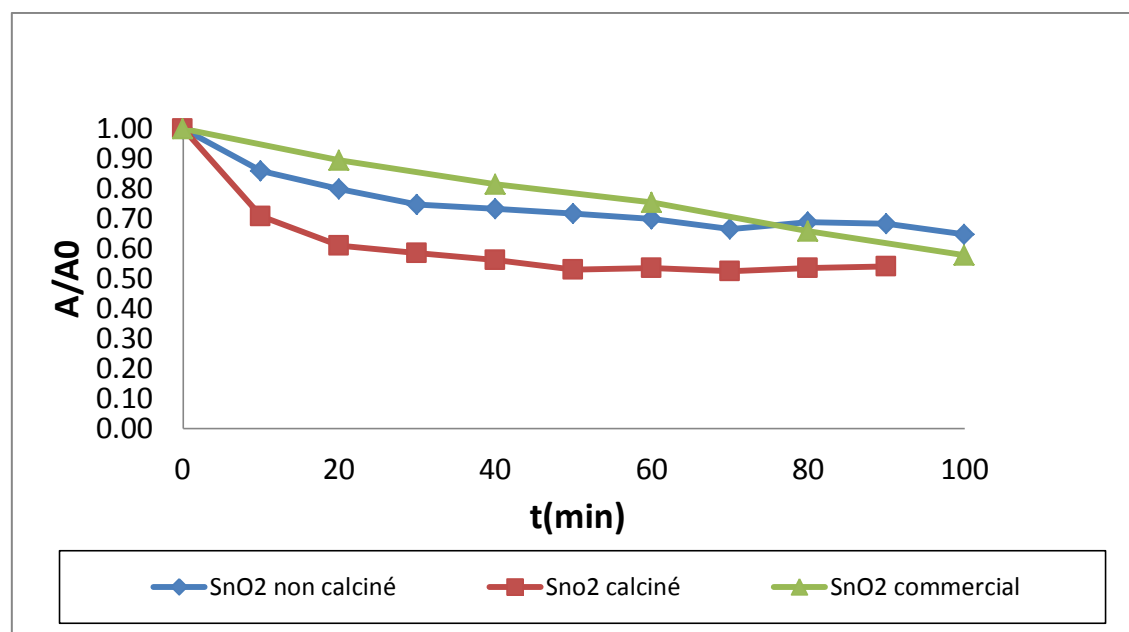


Figure IV-4-: Evolution de l'absorbance réduite, A/A_0 =fraction du temps de contact par $\text{SnO}_2_{\text{COM}}$, SnO_2_{NC} , SnO_2_{Ca} , lors de processus d'adsorption de RC.

IV-3-2-Cinétique photocatalytique

L'évolution de l'activité photocatalytique des échantillons ainsi élaborés (SnO_2 non calciné, SnO_2 calciné) et SnO_2 comparé avec celui de L'oxyde d'étain commercial est illustrée sur la **Figure IV-5-**. En se rapportant des graphiques de la **Figure IV-5-**, une variation linéaire de l'absorbance réduite de RC en fonction de temps d'irradiation est observée pour l'ensemble des échantillons examinés. L'équilibre de la cinétique photocatalytique de RC par ses échantillons est pratiquement obtenu au bout de 100min de temps d'irradiation.

La séquence de l'activité photocatalytique est donc présentée comme suit :

$$\eta_{\text{Ca}} < \eta_{\text{COM}} < \eta_{\text{NC}}$$

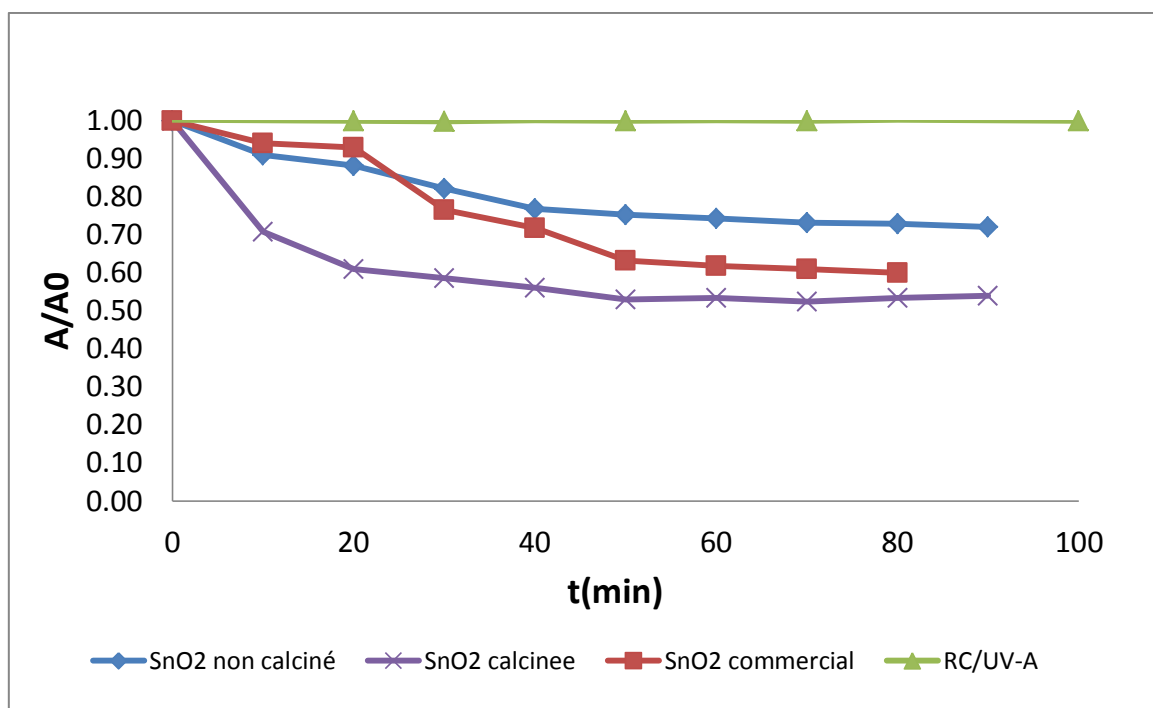


Figure IV-5-: Evolution de l'absorbance réduite A/A_0 fraction de temps d'irradiation par $\text{SnO}_2_{\text{COM}}$, SnO_2_{NC} , SnO_2_{Ca} , lors de la dégradation photocatalytique de RC

IV-4-MODELISATION DE LA CINETIQUE PHOTOCATALYTIQUE

Les résultats expérimentaux de la cinétique de dégradation photocatalytique de RC par les différents échantillons sont analysés par le modèle cinétique de premier ordre. Les graphiques de la **Figure IV-6** représentant la variation de $\ln A/A_0$ en fonction du temps d'irradiation lors du processus de dégradation photocatalytique de RC par les échantillons étudiés, sont quasiment linéaires avec des coefficients de régression R^2 proche de l'unité. Les paramètres cinétiques de la dégradation photocatalytique de RC en solution aqueuse en présence de SnO_2 calciné, SnO_2 non calciné et SnO_2 commercial sont rassemblés dans le **tableau IV-3**.

Tableau IV-3: Les paramètres cinétiques de la dégradation photocatalytique de RC en solution aqueuse en présence de SnO_2 non calciné, SnO_2 calciné et SnO_2 commercial

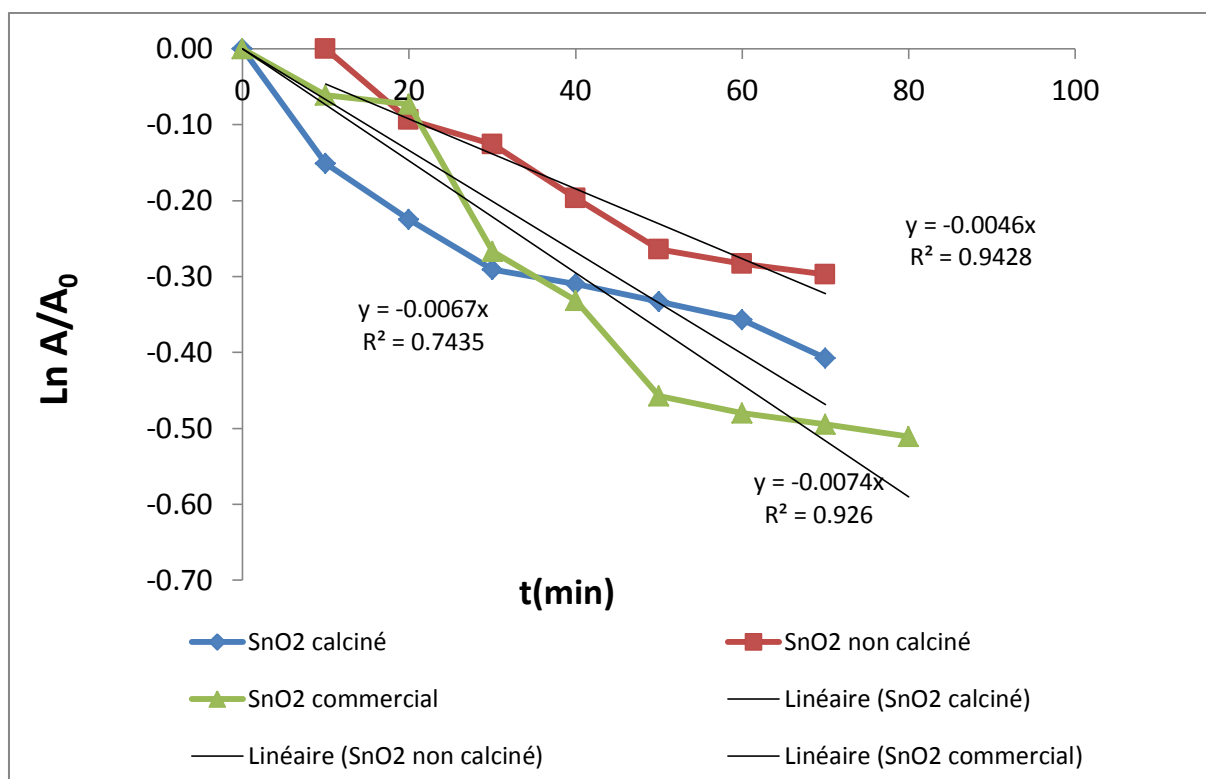


Figure IV-6-: modèle cinétique pseudo premier ordre de la dégradation photocatalytique de RC en présence de SnO₂ NC, SnO₂ Ca.

Tableau IV-3: paramètre cinétique de la dégradation photocatalytique de RC en présence de SnO₂ NC, SnO₂ Ca , SnO₂ COM.

système	$\eta\%$	$\eta'\%$	K (min ⁻¹)	t _{1/2} (min)	R ² (%)
SnO ₂ NC	35,15	30,056	0,004	173,289	0,942
SnO ₂ C	46,25	32,777	0,006	115,524	0,743
SnO ₂ COM	33,901	31,237	0,045	154,032	0,926

IV-5-EFFICACITE DE L'UV-A ET SC :

IV-5-1-Evaluation de l'efficacité de SnO₂ et de l'UVA :

Pour estimer une éventuelle photosensibilité de RC à l'irradiation l'UV-A seul et en présence des différents échantillons ainsi préparés (SnO₂ non calciné SnO₂ calciné, et SnO₂ commercial), trois tests préliminaires ont été réalisés.

- Photolyse : RC/UV-A, solution aqueuse de RC avec la lampe UV-A (365 nm) uniquement (sans semi-conducteur).
- Adsorption : RC/SnO₂, solution aqueuse de RC avec le semi-conducteur seul (sans lampe UV-A).
- Photocatalyse : RC/SnO₂/UV-A, solution aqueuse de RC avec la lampe UV-A en présence du semi-conducteur.

Les courbes illustrées sur les **figures IV-7- / IV-8- / IV-9-** représentant l'évolution de l'absorbance réduite en RC (A/A_0) en fonction de temps lors de l'adsorption et photocatalyse, montrent que la photosensibilité de RC à l'irradiation l'UV-A seul est un phénomène plutôt lent. En effet, après 100 mn d'irradiation l'activité photocatalytique de RC n'était que de 0,20 % seulement, alors que l'adsorption de RC sur les semi-conducteur est relativement faible avec des activités d'adsorption de l'ordre de 35,15 % pour SnO₂ non calciné, 46,25% pour SnO₂ calciné et 33,90% pour la SnO₂ commercial. En revanche, la photocatalyse de RC en phase aqueuse en présence des échantillons SnO₂ non calciné, SnO₂ calciné et le SnO₂ commercial et sous l'irradiation UVA conduit aux photoactivités de 30,065, 32,77 et 31,23% respectivement. L'échantillon SnO₂ calciné présente une maximum performance, résultat d'une diminution probable de la taille des particules et par conséquent l'augmentation de la surface spécifique de l'échantillon SnO₂ calciné.

Ceci semble bénéfique au processus de la photocatalyse via des réactions d'oxydation et de réduction de RC en phase aqueuse.

Les paramètres cinétiques de la dégradation photocatalytique de RC en solution aqueuse en présence de SnO₂ calciné, SnO₂ non calciné et SnO₂ commercial sont rassemblés dans le **tableau IV-3**.

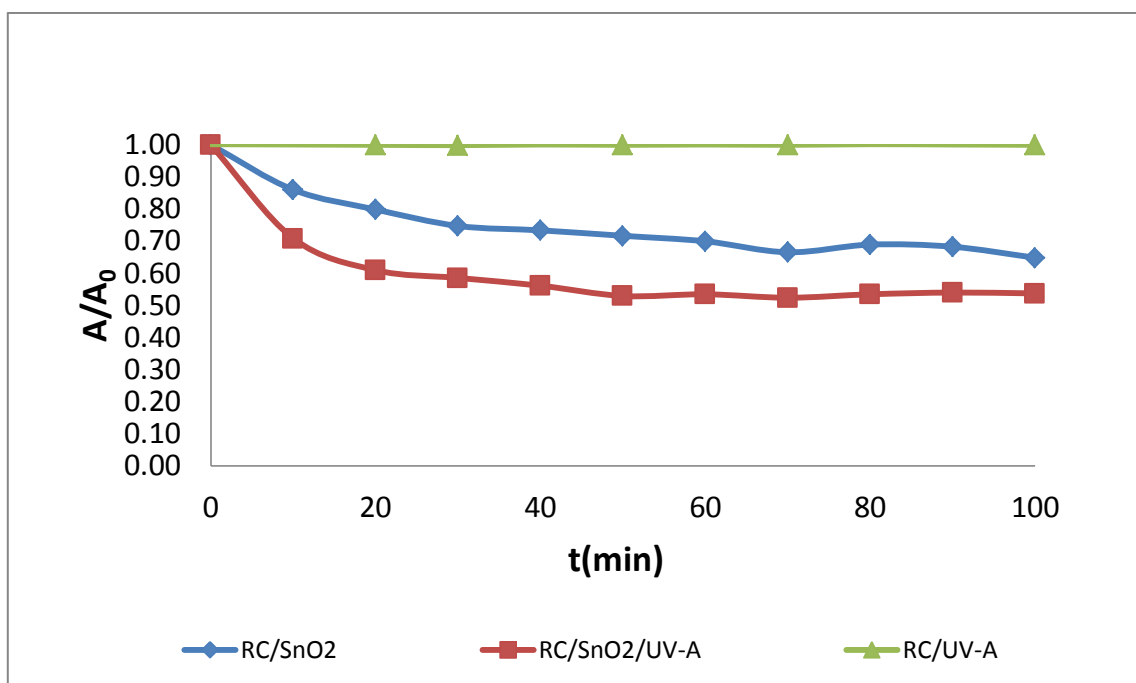


Figure IV-7: évolution de l'efficacité de RC/UV-A, RC/SnO₂ NC
Et RC/ SnO₂ NC/UV-A

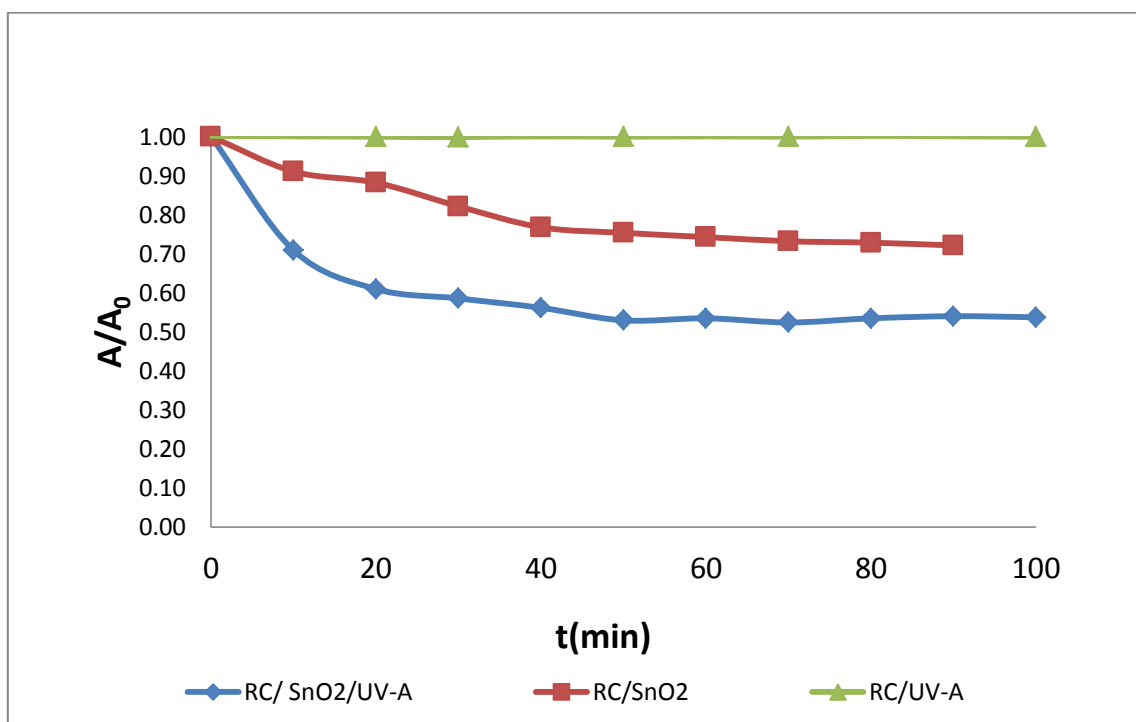


Figure IV-8 : évolution d'efficacité de RC/UV-A, RC/SnO₂ C
Et RC/ SnO₂ C/UV-A
(T=450°C /4h)

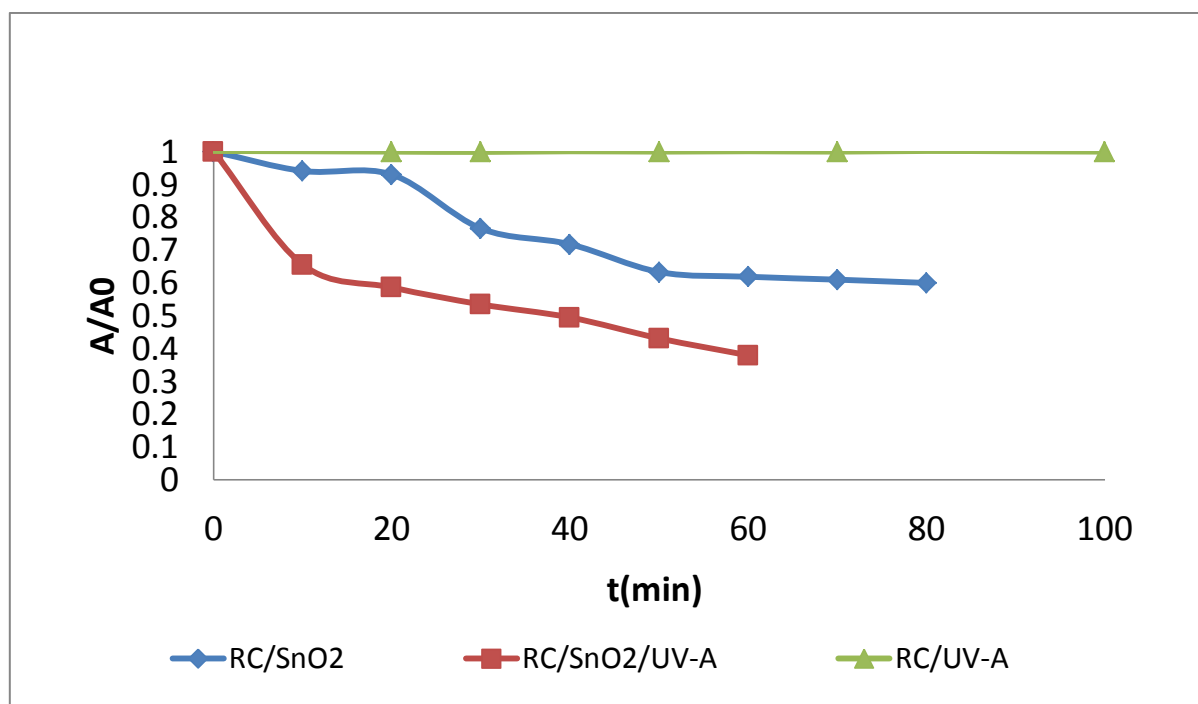


Figure IV-9 : évolution d'efficacité de RC/UV-A, RC/SnO_{2 Com}
Et RC/ SnO_{2 Com}/UV-A

Conclusion Général

Conclusion général

Le travail présenté décrit les expérimentations réalisées dans l'objectif d'optimiser les performances photocatalytique de l'oxyde d'étain élaboré par oxydation eu milieu organique vis-à-vis d'un polluant organique modèle de rejet industrielle, à savoir le colorant Rouge Congo.

Les résultats aussi obtenu font ressortant que :

1. L'analyse par DRX nous a permis d'obtenir un composé d'oxyde d'étain.
2. Une stabilité quasiment complète de la bande d'adsorption caractéristique de RC en phase aqueuse est observée a $\text{PH} \geq 6$.En revanche un changement de couleur détecté a $\text{PH} < 6$, traduisant un phénomène d'agglomération.
3. Le profil des rais de diffraction de SnO_2 _{Calciné} met en évidence une diminution de la taille des particules comparativement à cella de SnO_2 _{Commercial}.
4. Une meilleure efficacité photocatalytique est enregistrée par SnO_2 _{Calciné} a $450^\circ\text{C}/4\text{h}$ résultat de plus de 46% de dégradation.
La séquence d'activité photootocatalytique est comme suit :

$$\eta_{\text{NC}} < \eta_{\text{COM}} < \eta_{\text{Calciné a 450/4h}}$$

BIBLIOGRAPHIE :

BIBLIOGRAPHIE :

- [1] thèse doctorat « Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels » réalisée par SAMIHA HAMMAMI le 12 Décembre 2008 à Paris
- [2] Andrezzi R., Caprio V., Insola A., Marotta R., Advanced oxidation process (AOPs) for water purification and recovery, *Catal Today* 53 (1999) 51-59.
- [3] Lambert S.D., Graham N.J.D., Sollars C.J., Fowler G.D., Evaluation of inorganic adsorbents for the removal of problematic textile dyes and pesticides, *Water Sci. Technol.* 36 (1997) 173-180.
- [4] Guivarch E. Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par le procédé électrochimique d'oxydation avancée « Electro-Fenton ». Application à la minéralisation des colorants synthétiques, *Thèse de doctorat* de l'université de Marne-la-Vallée, 2004.
- [5] Welham A., The theory of dyeing (and the secret of life). *J. Soc. Dyers Colour.* 116 (2000) 140-143. Reid T.M., Morton K.C., Wang C.Y., King C.M., Mutagenicity of azo dyes following metabolism by different reductive/oxidative systems, *Environ. Mutagenicity* 6 (1984) 705-717.
- [6] Calabro V., Pantano G., Kang R., Molinari R., Drioli E., Experimental study on integrated membrane processes in the treatment of solutions simulating textile effluents. Energy and energy analysis, *Desalination* 78 (1990) 257-277