SOMMAIRE

INTRODUCTION ----------01

CHAPITRE I

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

PARTIE I : LES COLORANTS SYNTHETIQUES :PROPRIETES PHYSICOCHIMIQUES ET IMPACTS ENVIRONNEMENTAUX

I.INTRODUCTION ----------07

II. LES COLORANTS SYNTHETIQUES ----------07

II.1 Généralités ----------07

II.2 Classification des colorants----------08

II.2.1 Classification chimique ----------08

II.2.2 Classification tinctoriale ----------11

III. TOXICITE DES COLORANTS SYNTHETIQUES ----------14

III.1. Toxicité des colorants azoïques ----------14

III.2. Toxicité des triphénylméthanes ----------14

III.3. Toxicité des colorants Indigoïdes ----------15

III.4. Toxicité des colorants xanthènes----------15

IV. NECESSITE DE TRAITER LES EFFLUENTS TEXTILES ----------16

IV.1. LE DANGER DES REJETS TEXTILES----------16

IVI.1.1. Les dangers évidents ----------16

IV.1.2. Les dangers à long terme ----------17

IV.2. Actions curatives: Traitements des colorants----------17

IV.2.3 Méthodes biologiques----------19

IV.2.3.1. Traitement aérobie ----------19

IV.2.3.2. Traitement anaérobie----------20

IV.2.1 Méthodes physiques----------20

IV.2.1.1. Adsorption sur charbon actif et autres matériaux ----------20

IV.2.1.2. Filtration sur membrane ----------20

IV.2.2 Méthodes chimiques ----------21

V. CONCLUSION----------22

PARTIE II : GENERALITES SUR LE PHENOMENE D'ADSORPTION

ET LE CHARBON ACTIF----------24

I. GENERALITES SUR LE PHENOMENE D'ADSORPTION----------24

I. 1. Adsorption chimique (ou chimisorption)----------24

I. 2. Adsorption physique (ou physisorption) ----------24

II. DESCRIPTION DU MECANISME D'ADSORPTION----------24

III. ISOTHERMES D'ADSORPTION----------25

III.1. Classification des isothermes d'adsorption----------25

III.1.1. Classe L ----------26

III.1.3. Classe H----------26

III.1.4. Classe C ----------27

III.2. Modèles d'isothermes----------27

III.2.1. Isotherme de Langmuir ----------27

III.2.2. Isotherme de Freundlich ----------28

IV. Charbon actif ----------29

IV.1 Généralité ----------29

IV.2 Principales applications----------30

IV.3 Production et activation du charbon----------31

IV. 4 Structure du charbon actif ----------31

IV.4 Texture du charbon actif----------32

IV.6 Propriétés superficielles du charbon actif ----------33

IV.7 Fonctions de surface----------33

PARTIE III : LES PROCEDES D'OXYDATION AVANCEE (POA)

I. INTRODUCTION ----------35

II. LES PRINCIPAUX PROCEDES D'OXYDATION AVANCEE ----------35

II.1. procédé d'ozonation ----------36

II.1.1. Ozonation (O3)----------36

II.1.2. Peroxonation (H2O2/O3) ----------36

II.2. Procédé Fenton (Fe2+ / H2O2)----------36

II.3. Procédé photochimique homogène UV ----------37

II.3.1 Photolyse de l'ozone (O3/UV)----------37

II.3.2 Photolyse de H2O2 (H2O2/UV)----------38

II.3.3 Photo-peroxonation (O_3 / H_2O_2 / UV) ----------38

II.3.4 Photocatalyse homogène (système H_2O_2 / Fe^{2+} / UV): procédé Photo-Fenton ---------38

II.4. Procédé Electro-Fenton ----------39

II.5. Photocatalyse hétérogène (TiO2) ----------40

III. PRINCIPE DE LA PHOTOCATALYSE HETEROGENE----------41

IV. LE PHOTOCATALYSEUR: TiO2 ----------43

V. LES COMPOSES ORGANIQUES TRAITES PAR PHOTOCATALYSE ----------44

V.1. Acides carboxyliques----------47

V.2. Phénols, acide benzoïque et dérivés (composés aromatiques) ----------48

V.3. Composés chlorés----------49

V.4. Composés azotés ----------50

V.5. Composés soufrés----------51

V.6 Colorants et pigments ----------52

VI. CHOIX DES PROCEDES AOP ----------53

VII. CONCLUSION----------55

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES ----------56

CHAPITRE II : MATERIELS ET METHODE EXPERIMENTALES

II-1-Introduction :……...58

II-2-Réactifs utilisés :……58

II-3- Dispositifs expérimentaux :…… ….59

II-3-1- Adsorption :……61

II-3-2- Photocatalyse : ……62

II-4- Méthodologie expérimentale :……..64

II-4-1- Préparation des solutions :……67

II-4-2- Préparation du support :……...67

II-4-3- Démarche expérimentale :……68

II-5- Méthode d'analyse :……69

II-5-1- pH métrie :……69

II-5-2- Analyse par spectrophotomètre UV/Visible :……70

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSION

III-1- Adsorption de l'Orange II sur le charbon actif ----------73

III-1-1- Introduction ----------73

III-1-2- Cinétique d'adsorption ----------74

III-1-3- Ordre cinétique de l'adsorption ----------74

III-1-4- Etude de l'influence de la masse du charbon actif ----------76

III-1-5- ISOTHERMES D'ADSORPTION ----------77

III-1-6- Effet du pH sur l'adsorption ----------79

III-1-7- Conclusion ----------80

III-2- Etude de la photodégradation de l'orange II par TiO_2 ----------81

III-2-1- INTRODUCTION ----------81

III-2-2- Adsorption de l'Orange II sur TiO_2----------81

III-2-2-1- Cinétique d'adsorption du colorant----------81

III-2-3- Dégradation photocatalytique de l'Orange II----------84

III-2-3-1- Photolyse directe de l'Orange II ----------84

III-2-3-2-Aspect cinétique de la photodégradation de l'Orange II ----------85

III-2-3-2-1- Cinétiques de dégradation----------85

III-2-3-2-2- Ordre cinétique de dégradation photocatalytique de l'Orange II ----------86

III-2-3-2-3- Effet de la concentration initiale sur la vitesse de dégradation----------87

III-2-3-3- Effet du pH sur la photodégradation ----------90

III-2-3-4- Influence de la masse du TiO_2 ----------92

III-2-3-5- Influence de H_2O_2 sur la dégradation de l'Orange II ----------94

III-2-3-6- Effet de quelques anions sur la dégradation de l'Orange II ----------95

III-2-3-6-1- Effet des ions chlorures----------95

III-2-3-6-2- Effet des ions acétates ----------96

III-2-3-6-3- Effet des ions sulfates----------97

III-2-3-6-4- Effet des ions nitrates ----------98

CONCLUSION ----------99

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES---------- 101

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES ---------- 104

Liste des tableaux :

Chapitre I :

Tableau I.1: Principaux groupements chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante---------- 8

Tableau I.2: Taux de fixation sur textile pour les différentes classes de colorants----------17

Tableau I.3 : Principales caractéristiques du charbon activé----------29

Tableau I.4 : Dégradation photocatalytique des molécules organiques par photocatalyse hétérogène ----------45

Tableau I.5 : Dégradation photocatalytique de quelques colorants par photocatalyse hétérogène ----------52

Tableau I.6 : Comparaison des principaux procédés d'oxydation avancée ----------54

Chapitre II :

Tableau II.1 : Propriétés chimiques et physiques de l'Orange II. ----------68

Tableau II.2 : Diamètres des particules des trois charbons actifs étudiés.----------70

Chapitre III :

Tableau III.1 : Constantes cinétiques d'adsorption de l'Orange II pour les deux modèles. 76

Tableau III.2 : Principaux paramètres caractérisant les deux modèles d'adsorption de l'Orange II sur le CAP V_1. ----------79

Tableau III.3:Constantes cinétiques d'adsorption de l'Orange II sur les deux photocatalyseurs. ----------84

Tableau III.4: Constantes du model de Langmuir–Hinshelwood pour l'Orange II. ---------89

Listes des Figures :

Chapitre I :

Figure I.1 : Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux ----------26

Figure I.2: classification des isothermes d'adsorption selon Giles et al ----------32

Figure I.3: Structure cristalline: **(a)** graphite ; **(b)** charbon actif ----------42

Figure I.4: Schéma des principaux processus se déroulant à la surface d'une particule de semi-conducteur :(a) génération de paire électron trou, (d) oxydation d'un donneur d'électron (D) (réducteur), (c) réduction d'un accepteur d'électron (A) (oxydant), (b) et recombinaison électron/trou en surface et dans le grain de TiO2 respectivement. ----------43

Figure I.5: formation de radicaux hydroxyle et superoxyde à partir d'eau, d'oxygène dissout et d'ions hydroxyle ----------44

Figure I.6: Structure cristalline des trois formes allotropiques les plus courantes de TiO2: anatase (a), rutile (b) et brookite (c). ----------48

Figure I.7: Chemin réactionnel de la dégradation photocatalytique de l'acide malique-----49

Figure I.8 : Chemin réactionnel de la dégradation photocatalytique du 2-naphtol ----------50

Figure I.9 : Chemin réactionnel de la dégradation photocatalytique du Dichlorvos ---------51

Figure I.10: Chemin réactionnel de la dégradation photocatalytique du TRIANE----------52

Figure I.11: chemin réactionnel de la dégradation photocatalytique du méthyle parathion-67

Chapitre II :

Figure II.1 : Le spectre d'absorption de l'Orange II dans le domaine visible. ----------71

Figure II.2 : Courbe d'étalonnage au maximum d'adsorption. ----------74

Chapitre III :

Figure III .1 : Le spectre d'absorption de l'Orange II dans le domaine visible à pH initial et $C=10^{-4}$ M.

Figure III.2 : Forme tautomère.

Figure III .3 : Cinétique d'adsorption de l'Orange II sur le charbon actif----------75

Figure III.4: Tracé de la forme linéaire du modèle cinétique du premier ordre. ----------76

Figure III.5 : Tracé de la forme linéaire du modèle cinétique du deuxième ordre. ----------77

Figure III.6 : Quantité adsorbée de l'Orange II par gramme du charbon actif en fonction du temps (C0 = 35 mg/l, pH initial) ----------78

Figure III.7 : Adsorption isotherme de l'Orange II. ---------- 78

Figure III.8 : Modèle linéaire de FREUNDLICH pour l'Orange II sur le CAP $V_{1.}$ ---------- 79

Figure III.9 : modèle linéaire de LANGMUIR pour l'Orange II sur le CAP V_1 ----------80

Figure III.10 : Effet du pH sur l'adsorption de l'Orange II sur le CAP V_1 (C0= 35mg/l, une 82masse de 0.2 g/l de CAP V_1) ----------82

Figure III.11: Cinétique d'adsorption de l'Orange II sur les deux catalyseurs P25 et PC500 84

Figure.III.12 : Tracé de ln (1-U(t)) en fonction du temps pour l'Orange II. ----------85

Figure III.13: Cinétiques de photolyse directe de l'Orange II. ----------86

Figure III.14 : Cinétiques de dégradation de l'orange II à différentes concentrations initiales ----------87

Figure III.15: Représentation de Ln (C0/C) en fonction du temps d'irradiation pour l'Orange II à différente concentrations. ----------88

Figure III.16 : Effet de la concentration initiale sur la vitesse initiale de dégradation photocatalytique de l'Orange II. ----------89

Figure III.17 : Tracé de 1/kap en fonction de la concentration initiale pour l'Orange II.----90

Figure III.18 : représentation de changement de la forme moléculaire et anionique en fonction du PH. ----------91

Figure III.19 : Effet de pH sur la photodégradation de l'Orange II. ----------91

Figure.III.20 : Tracé de Ln (C0/C) en fonction du temps d irradiation a différentes pH. ---92

Figure III.21: Effet du pH sur les constantes apparentes de dégradation de l'Orange II. ---93

Figure III.22 : Effet de la concentration de TiO_2 sur la décoloration de l'Orange II.--------93

Figure III.23 : Tracé de ln (Co/C) en fonction du temps pour différente masses de TiO_2.--94

Figure III.24 : Influence de la masse de TiO_2 sur la vitesse initiale de photodégradation.--95

Figure III.25 : Effet de H_2O_2 la photodégradation de l'Orange II.----------96

Figure.III.26 : Effet des ions chlorure sur la photodégradation de l'Orange II. ----------97

Figure.III.27 : Effet des ions acétates sur la photodégradation de l'Orange II.----------97

Figure.III.28 : Effet des ions sulfates sur la photodégradation de l'Orange II. ----------98

Figure.III.29: Effet des ions nitrates sur la photodégradation de l'Orange II. ----------98

Introduction

INTRODUCTION

En l'espace d'un siècle, la consommation mondiale d'eau a considérablement augmenté. Estimée à 400 milliard de m³ en 1900, elle s'élevait à 7 000 milliard de m³ en 2001. Les prélèvements d'eau pour l'ensemble des industries représentent 32 % du volume total prélevé sur la ressource en eau (Blieffert, 2001) et les traitements industriels sont encore à l'heure actuelle responsables de la moitié des rejets ponctuels de pollution organique dans le milieu naturel, auxquels s'ajoutent les pollutions du secteur agricole et des rejets urbains.

Depuis quelques années, des efforts relativement soutenus sont réalisés : développement de procédés moins consommateurs d'eau, recyclage de l'eau dans les procédés existants, modernisation des systèmes d'exploitation, etc. L'environnement et l'eau représentent désormais à eux seuls 3% des investissements globaux des entreprises (Planistat, 2002). Malheureusement, on estime qu'encore seulement 60% des eaux polluées sont acheminées vers une station d'épuration(2009), le reste étant évacué dans le milieu naturel.

L'organisation mondiale de la santé (OMS) considère que 80 % des maladies qui affectent la population mondiale sont directement véhiculées par l'eau : 400 millions de personnes sont atteintes en permanence de gastro-entérites, 160 millions de paludisme et 30 millions d'onchocercose (Desjardins, 1997). Malgré les apparences, la transmission des maladies par une eau polluée n'est pas l'apanage des pays en voie de développement et l'élaboration de normes sur les eaux de consommation vise à fournir aux consommateurs une eau qui ne constitue pas un risque pour la santé.

La gestion de la ressource en eau vise à assurer :

- ✓ la préservation des écosystèmes aquatiques et des zones humides,
- ✓ la protection et la restauration de la qualité des eaux superficielles et souterraines,
- ✓ le développement et la protection quantitative de la ressource en eau de manière à satisfaire ou à concilier les exigences liées à la santé publique, aux activités économiques de loisirs.

un développement économique de l'eau : il faut avoir conscience qu'elle peut devenir rare et chère.

En définitif, la pollution des eaux par les matières organiques est un problème mondial dont les aspects et la portée sont évidemment différents selon le niveau de développement des pays.

Il importe que les concentrations des produits polluants soient les plus faibles possibles. La prévention est donc essentielle et repose sur les 3 aspects suivants:

- L'aspect réglementaire qui consiste à fixer des normes,
- L'aspect sanitaire comporte en particulier le contrôle technique des installations,
- L'aspect scientifique et technologique enfin correspond à l'amélioration des procédés de dépollution.

Malgré tout il reste encore beaucoup de travail à faire notamment en ce qui concerne les effluents des industries textiles. Ces rejets font partis des eaux usées les plus mal traitées et sont caractérisés par de fortes colorations, de fortes variations de pH, de fortes demandes chimiques en oxygène (DCO) et biotoxicité accrue à l'égard des bactéries (Arslan, 2001;Walker et Weatherley, 2001). La pollution par les déchets organiques toxiques est plus insidieuse qu'une pollution directe (odeur, couleur, trouble) car moins remarquable. La santé des organismes vivants se détériore lentement, leur vie est raccourcie, leur descendance pourra être atteinte de malformations, leur probabilité d'être atteint par un cancer augmentera… La faune aquatique n'est pas la seule concernée. Nous ingurgitons ces mêmes polluants toxiques sans le savoir, par le biais de la chaîne alimentaire, en consommant la chair de ces organismes vivants, végétaux, fruits, légumes....

Les procédés de traitement biologique, d'adsorption et de coagulation/ floculation sont inopérants sur ces colorants bio-réfractaires et solubles (Pagga et Brown, 1986). Or les sousproduits de dégradation sont plus dangereux la plupart du temps que les colorants eux-mêmes (IARC, 1982 ; EPA, 1998 ; Culp et al, 2002).

L'oxydation par l'ozone et l'hypochlorite sont des méthodes efficaces de décoloration, mais ne sont pas souhaitables à cause de leur forts coûts en équipement et fonctionnement, ainsi que la génération d'une pollution secondaire à partir des chlore résiduel.

Durant les dernières années, on a pu constater un engouement pour le développement des méthodes électrochimiques, telles que l'oxydation anodique et l'électroxydation, pour la destruction des polluants organiques toxiques et bio-réfractaires.

Cependant l'oxydation anodique requiert généralement de fort voltage (Vlyssides et al, 1999) ou des électrodes en matériaux spéciaux, tel que Pt/Ti (Vlyssides et al, 1999), PbO2 (Schümann et Gründler, 1998), dopé en SnO2 (Comminellis et Pulgarin, 1993), diamant dopé en bore (Gandini et al, 2000), etc.

Des méthodes alternatives basées sur l'électro-oxydation indirecte moins contraignantes ont rapidement vu le jour. Ces procédés impliquent l'électro-génération d'oxydants forts tels

que ClO^- obtenu par oxydation anodique de Cl^- en milieu alcalin (Yang, 1999) ou H2O2 formé par la réduction de O2 à une électrode de graphite (Do et Chen, 1994 ; Brillas et al, 1995).

Cette dernière méthode est la plus attractive car l'oxydant résiduel peut se décomposer lui-même ne laissant pas de pollution secondaire.

Cependant cette application directe pour le traitement des polluants est limitée par ses capacités insuffisantes d'oxydation.

Pour résoudre ce problème, des sels de fer ferrique ou ferreux sont introduits dans le milieu. Par application d'un courant électrique, le catalyseur est continuellement régénéré dans le milieu réactionnel et réagit avec le peroxyde d'hydrogène électrogénéré pour former des radicaux hydroxyles (HO•) par réaction chimique dite de Fenton. Ce sont ces oxydants puissants qui sont responsables de la complète minéralisation de la matière organique.

Lors de cette étude, nous nous sommes intéressés au traitement des eaux colorées. Nous avons testé deux procédés.

Le premier repose sur la rétention de ce polluant qui est l'Orange II en présence du charbon actif végétal ou animal.

Le second procédé consiste à minéraliser ce polluant en utilisant la photocatalyse par le catalyseur dioxyde de Titane TiO2.

Le manuscrit comporte trois grandes parties:

Dans la première partie de ce mémoire, nous avons donné une synthèse bibliographique qui rassemble des données essentielles sur les colorants synthétiques et l'intérêt du développement d'une technique de dépollution adaptée aux effluents chargés de ces colorants, notamment par adsorption et par photocatalyse .

La deuxième partie fait l'objet du traitement par adsorption du colorant textile sur le charbon actif végétal.

L'étude de l'influence de quelques paramètres physico-chimiques sur la rétention des colorants y est décrite et discutée.

La troisième partie de notre étude est consacrée à l'étude de la dégradation photocatalytique de notre colorant synthétique sur TiO2 en suspension.

Nous y avons traité:

- L'adsorption de l'Orange II sur le charbon actif. Les cinétiques d'adsorption en fonction du temps, l'ordre cinétique de l'adsorption, étude de l influence de la masse de

l'adsorbat, les isothermes d'adsorption sur l'adsorbant ont été étudiées. Ensuite l'influence du pH de la solution sur la quantité du colorant adsorbée à l'équilibre

- L'étude de dégradation du colorant, les expériences ont été effectuées pour évaluer les facteurs qui affectent la dégradation photocatalytique du colorant.

-Comparaison entre les deux types de catalyseur Degussa P25 et PC500

- Comparaison entre les deux méthodes de dégradation du colorant.

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

Chapitre I

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

PARTIE I

LES COLORANTS SYNTHETIQUES:

PROPRIETES PHYSICOCHIMIQUES ET IMPACTS ENVIRONNEMENTAUX

Rapport-gratuit.com
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES

I. INTRODUCTION

Le premier écrit faisant référence à l'utilisation de teintures naturelles est daté de 2600 ans avant J.C. Ce n'est qu'en 1856 que William Henry Perkin, en essayant de synthétiser de la quinine artificielle à partir d'allyltoluidine pour soigner la malaria, a découvert la première matière colorante synthétique. Il l'appela "mauve", c'est l'aniline qui est un colorant basique.

L'industrie des colorants synthétiques était alors née [1].

Les colorants synthétiques représentent un groupe relativement large de composés chimiques organiques rencontrés dans pratiquement toutes les sphères de notre vie quotidienne. La production mondiale est estimée à 700 000 tonnes/ an, dont 140 000 sont rejetées dans les effluents au cours des différentes étapes d'application et de confection [2,3].

Ces rejets, composés de surfactants, composés biocides, suspensions solides, agents de dispersion et de mouillage, colorants et métaux traces, sont toxiques pour la plupart des organismes vivants. L'hétérogénéité de leur composition rend difficile voire quasiment impossible l'obtention de seuils de pollution inférieurs ou égaux à ceux imposés par les normes environnementales, après traitement par les techniques traditionnelles.

Dans ce chapitre nous avons dans un premier temps rappelé les grandes familles

chimiques de colorants qui constituent la grande part du marché des colorants industriels. Les techniques de dépollution des rejets textiles les plus répandues, sont succinctement abordées dans cette partie.

II. LES COLORANTS SYNTHETIQUES

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.

II.1 Généralités

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm). La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophores. La molécule colorante est un chromogène. Plus le groupement chromophore donne facilement un électron, plus la couleur est intense. Le tableau I.1 donne les groupements chromophores classés par intensité décroissante. D'autres groupes d'atomes du chromogène peuvent intensifier

ou changer la couleur due au chromophore, ils sont appelés les groupements auxochromes. Les chromophores sont des systèmes à liaisons π conjuguées ou des complexes de métaux de transition. Les colorants diffèrent les uns des autres par des combinaisons d'orbitales moléculaires. La coloration correspond aux transitions possibles après absorption du rayonnement lumineux entre ces niveaux d'énergie propres à chaque molécule [4].

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

Groupements chromophores	Groupements auxochromes
Azo (-N=N-)	Amino (-NH2)
Nitroso (-NO ou –N-OH)	Méthylamino (-NHCH3)
Carbonyl (=C=O)	Diméthylamino (-N(CH3)2)
Vinyl (-C=C-)	Hydroxyl (-HO)
Nitro (-NO2 ou =NO-OH)	Alkoxyl (-OR)
Sulphure (>C=S)	Groupements donneurs d'électrons

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

les détergents) et aux attaques microbiennes. L'affinité du colorant pour la fibre est particulièrement développée pour les colorants qui possèdent un caractère acide ou basique accentué. Ces caractéristiques propres aux colorants organiques accroissent leur persistance dans l'environnement et les rendent peu disposés à la biodégradation [5].

II.2 Classification des colorants

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

II.2.1 Classification chimique

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupement chromophore.

- **Les colorants azoïques**

Les colorants azoïques sont caractérisés par la présence au sein de la molécule d'un groupement azoïque (-N=N-) reliant deux noyaux benzéniques. Cette catégorie de colorant est actuellement la plus répandue sur le plan de l'application, puisqu'ils représentent plus de 50% de la production mondiale de matières colorantes [6,7]. Les colorants azoïques se répartissent en plusieurs catégories: les colorants basiques, acides, directs et réactifs solubles dans l'eau, et les azoïques dispersés et à mordant non-ioniques insolubles dans l'eau. Il est estimé que 10-15 % des quantités initiales sont perdues durant les procédures de teinture et sont évacués sans traitement préalable dans les effluents [7].

Or ces composés organiques cancérigènes sont réfractaires aux procédés de traitements habituellement mis en œuvre et sont très résistants à la biodégradation [5].

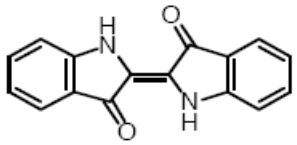
- **Les colorants triphénylméthanes**

Les colorants triphénylméthanes dérivent du triphénylméthane, qui est un hydrocarbure possédant trois cycles phényle liés à un carbone central. On retrouve cette structure de base dans un grand nombre de composés organiques colorés. Les colorants triphénylméthanes et leurs dérivés hétérocycliques constituent la plus ancienne classe de colorants synthétiques. Actuellement bien moins importants que les colorants azoïques et anthraquinoniques, ils ont conservé une certaine valeur commerciale, car ils permettent de couvrir la totalité de la gamme de nuances. Les triphénylméthanes sont utilisés intensivement dans les industries papetières et textiles pour teindre le nylon, la laine, la soie et le coton. Leur utilisation ne se limite pas à l'industrie. On les retrouve également dans le domaine médical comme marqueur biologique et comme agent antifongique chez les poissons et la volaille.

- **Les colorants indigoïdes**

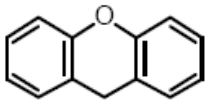
Les colorants indigoïdes tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues séléniés, soufrés et oxygénés du bleu indigo provoquent d'importants effets

hypochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise. Les colorants indigoïdes sont utilises comme colorant en textile, comme additifs en produits pharmaceutiques, la confiserie, ainsi que dans des diagnostiques médicales [8-10].



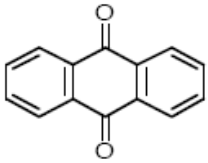
- **Les colorants xanthènes**

Les colorants xanthènes sont des composés qui constituent les dérivés de la fluorescéine halogénée. Ils sont dotés d'une intense fluorescence. Leur propriété de marqueurs lors d'accident maritime ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines est malgré tout bien établie. Ils sont aussi utilisés comme colorant en alimentaire, cosmétique, textile et impression [11,12].



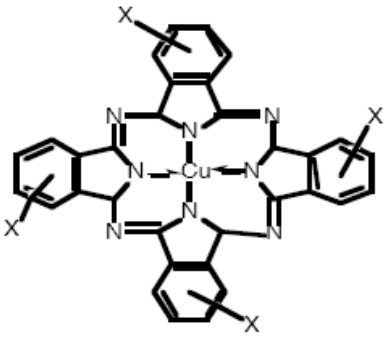
- **Les colorants anthraquinoniques**

Les colorants anthraquinoniques sont d'un point de vue commercial, 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 amino. Ces produits sont utilisés pour la coloration des fibres polyester, acétate et triacétate de cellulose.



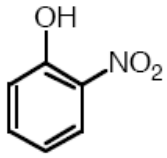
- **Les phtalocyanines**

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



- **Les colorants nitrés et nitrosés**

Les colorants nitrés et nitrosés forment une classe de colorants 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 électrodonneur (hydroxyle ou groupes aminés).



II.2.2 Classification tinctoriale

Si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par domaines d'application. Ainsi, il est renseigné sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et sur la nature de la fixation. Celle-ci est de force variable selon que la liaison colorant/substrat est du type ionique, hydrogène, de Van der Waals ou covalente. On distingue différentes catégories tinctoriales définies cette fois par les auxochromes.

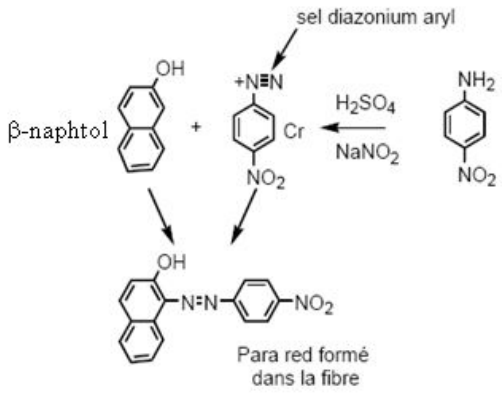
- **Les colorants acides ou anioniques**

Solubles dans l'eau grâce à leurs groupements sulfonates ou carboxylates, ils sont ainsi dénommés parce qu'ils permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide. L'affinité colorant-fibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupements amino des fibres textiles.

- **Les colorants basiques ou cationiques**

Les colorants basiques ou cationiques sont des sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. Les liaisons se font entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres. En phase de disparaître dans la teinture de la laine et de la soie, ces colorants ont bénéficié d'un regain d'intérêt avec l'apparition des fibres acryliques, sur lesquelles ils permettent des nuances très vives et résistantes.

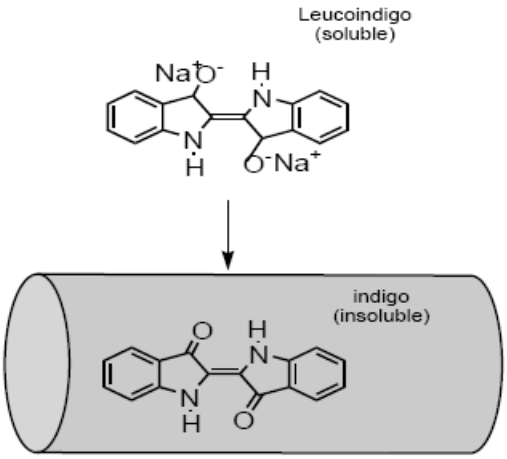
- **Les colorants développés ou azoïques insolubles**



Les colorants développés ou azoïques insolubles sont formés directement sur la fibre. Au cours d'une première étape, le support textile est imprégné d'une solution de naphtol (copulant). Les précurseurs de la molécule suffisamment petits pour diffuser dans les pores et les fibres sont ensuite traités avec une solution de sel de diazonium qui, par réaction de copulation entraîne le développement immédiat du colorant azoïque.

- **Les colorants de cuve**

Les colorants de cuve sont insolubles et doivent être transformés en leucodérivés par réduction alcaline. La teinture se termine par la réoxydation in situ du colorant sous sa forme insoluble initiale. Réputés pour leur bonne résistance aux agents de dégradation, les colorants de cuve sont encore utilisés, à l'image de l'indigo pour la teinture des articles jean ou denim.

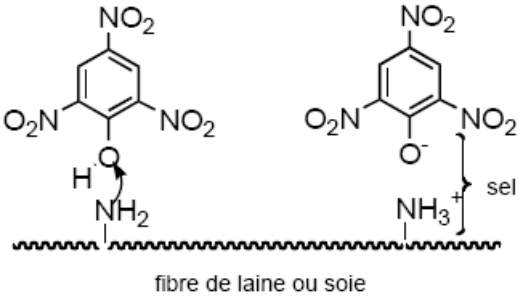


- **Les colorants réactifs**

Les colorants réactifs contiennent des groupes chromophores issus essentiellement des familles azoïques, anthraquinonique et phtalocyanine. Leur appellation est liée à la présence d'une fonction chimique réactive, de type triazinique ou vinylsulfone assurant la formation d'une liaison covalente forte avec les fibres. Solubles dans l'eau, ils entrent dans la teinture du coton et éventuellement dans celle de la laine et des polyamides.

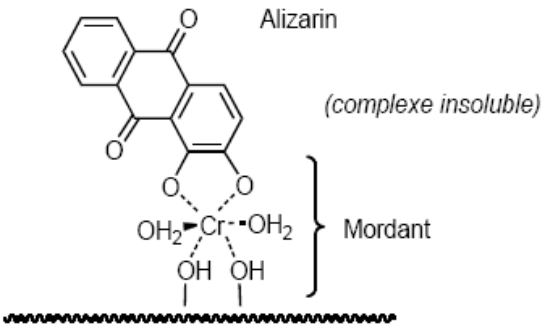
- **Les colorants directs**

Les colorants directs contiennent ou sont capables de former des charges positives ou



négatives électrostatiquement attirées par les charges des fibres. Ils se distinguent par leur affinité pour les fibres cellulosiques sans application de mordant, liée à la structure plane de leur molécule.

- **Les colorants à mordants**



Les colorants à mordants contiennent généralement un ligand fonctionnel capable de réagir fortement avec un sel d'aluminium, de chrome, de cobalt, de cuivre, de nickel ou de fer pour donner différents complexes colorés avec le textile.

- **Les colorants dispersés**

Les colorants dispersés sont très peu solubles dans l'eau et sont appliqués sous forme d'une fine poudre dispersée dans le bain de teinture. Ils sont en mesure, lors d'une teinture à haute température, de diffuser dans les fibres synthétiques puis de s'y fixer.

III. TOXICITE DES COLORANTS SYNTHETIQUES

III.1. Toxicité des colorants azoïques

Une étude effectuée sur le recoupement des DL50 avec les classifications chimiques et tinctoriales des colorants, démontre que les colorants synthétiques organiques les plus toxiques sont les colorants diazo et cationiques [2]. Or le caractère électro-attracteur des groupes azo génère des déficiences électroniques, ce qui rend les azoïques peu disposés au catabolisme oxydatif dans des conditions environnementales aérobies [6].

La toxicité des azoïques par exposition aux colorants et à leurs métabolites n'est pas un fait nouveau. Dès 1895, 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 [13]. Depuis, les travaux effectués sur ces colorants ont démontré que ces composés chimiques présentaient des effets cancérigènes pour l'homme et l'animal [6,14-17].

L'azobenzène est reconnu pour être un composé génotoxique au même titre que l'amarante, la tartrazine et le rouge cochenille figurent parmi les colorants azoïques les plus dangereux pour l'homme [18] et ils ont été retirés des listes de colorants alimentaires dans la plupart des pays.

Les effets cancérigènes des composés azoïques s'expriment par leurs dérivés amines [14]. La liaison azo est la portion la plus labile de ces molécules et peut facilement se rompre sous l'action enzymatique (enzyme azo-reductase P450 [2]) des organismes mammifères incluant l'homme, pour se transformer en composé amino cancérigène [14,18].

La toxicité des azoïques est accrue par la présence de substituant sur le noyau aromatique notamment des groupes nitro (-NO2) et halogènes (particulièrement Cl). Selon l'EPA [18], l'estimation des risques de cancer impose de fixer une concentration limite de 3,1 µg/L en colorant azoïque dans l'eau potable.

III.2. Toxicité des triphénylméthanes

Les composés de la famille des triphénylméthanes sont des composés reconnus comme étant génotoxiques pour les cellules bactériennes et mammifères [15,19]. Fernandes et al. [20], Rao [21] et Culp et al. [22] ont établi que le vert malachite, colorant couramment utilisé en industrie et comme antifongique, est un composé fortement cytotoxique pour les mammifères.

La nature cancérigène des triphénylméthanes se manifeste principalement par leurs métabolites leuco dont les dérivés N-diméthylé sont obtenus par voie bactérienne [23] ou levure

[24,25]. Ces composés peuvent subir une activation métabolique semblable à celle observée avec les amines aromatiques, avant de réagir directement sur l'ADN [19]. Dans le cas du vert malachite, c'est suite à l'exposition à son métabolite, le leuco-(vert malachite), que le nombre de cancer chez les rats et les souris augmente [22]. Son homologue, le cristal violet, est dégradé par digestion bactérienne en une cétone de Michler et p-diméthylaminophenol [26]. Or ces composés sont facilement convertis par biodégradation en amines cancérigènes et mutagènes [27]. Par conséquent le traitement par voie biologique de tels composés est susceptible de rendre la solution plus toxique que celle de départ.

III.3. Toxicité des colorants Indigoïdes

Les colorants indigoïdes sont considérés très toxiques, leur contact peut causer des irritations de peau et d'œil, Ils peuvent également causer des dommages permanents à la cornée et sa conjonctive. La consommation de ses colorants peut être fatale, car ils sont cancérogènes et peuvent produire et/ou développer une toxicité neuronale aiguée [28]. On a également établi que ces colorants mènent à des tumeurs à l'emplacement de leur application [29]. L'indigo carmine, en injection intraveineuse pour le diagnostique du système urinaire, peut causer des hypertensions graves, effets cardiovasculaires et respiratoires pour les patients [30–32]. Il peut également causer des irritations gastro-intestinales avec la nausée, vomissement et diarrhée [33,34]. Des essais de toxicité du colorant ont indiqué une toxicité à long terme chez les souris [35] et une toxicité à court terme chez le porc [36].

III.4. Toxicité des colorants xanthènes

Les colorants xanthènes ont été démontrés pour être toxique à un large spectre d'insectes [37-42]. Ces études ont été étendues aux nématodes gastro-intestinaux bovins par Hawkins [43] et Hawkins et al. [44,45] quand ils ont démontré que l'érythrosine B, un colorant xanthène décrit chimiquement comme tetraiodofluorescéine, était phototoxique pour la troisième étage des larves de ces parasites. Le plus récemment, les colorants xanthènes ont été montrés pour rehausser l'activité antivirale de quelques composés spécifiques [46].

Le mécanisme fondamental par lequel les colorants xanthènes ont un effet toxique sur les organismes vivants est la réaction de photoxydation légère dépendante [47], précédemment connu sous le nom d'action photodynamique [48,49]. Dans ce mécanisme, une dose de sensibilisation légère d'ofa colorant xanthène est exposée à un montant suffisant de lumière d'une longueur d'onde appropriée pour obtenir une réaction phototoxique.

IV. NECESSITE DE TRAITER LES EFFLUENTS TEXTILES

IV.1. LE DANGER DES REJETS TEXTILES

IVI.1.1. 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 [50] 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. [51] ont évalué qu'une coloration pouvait être perçue par l'œil humain à partir de 5 10-6g/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.

IV.1.2. Les dangers à long terme

La persistance: Les colorants organiques synthétiques sont des composés impossibles à épurer par dégradations biologiques naturelles [3]. 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 substituants,
- Les substituants halogènes augmentent plus la persistance des colorants que les groupements alkyles.

Bioaccumulation: 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, 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.

Cancer : Si la plupart des colorants ne sont pas toxiques directement, une portion significative de leurs métabolites l'est [52]. Leurs effets mutagènes, tératogène ou cancérigène apparaissent après dégradation de la molécule initiale en sous-produits d'oxydation : amine cancérigène pour les azoïques [16], leuco-dérivé pour les triphénylméthanes [22].

Sous produits de chloration (SPC): Le chlore utilisé pour éliminer les microorganismes pathogènes réagit avec la matière organique pour former des trihalométhanes (THM) [53] pouvant atteindre plusieurs centaines de mg/L. Les SPC sont responsables de développement de cancer du foie, des poumons, des reins et de la peau chez l'homme [54,55].

IV.2. Actions curatives: Traitements des colorants

Au cours des différentes étapes de teinture, des quantités plus ou moins importantes de colorants sont perdues par manque d'affinité avec les surfaces à teindre ou à colorer (Tableau I.2). Comme nous avons pu le voir auparavant, ces rejets organiques sont toxiques et nécessitent une technique de dépollution adaptée.

Tableau I.2: Taux de fixation sur textile pour les différentes classes de colorants [56,57]

Classe de colorant	Fixation (%)	Fibres utilisées
Acide	80 – 93	Laine, nylon
Azoïque	90 – 95	Cellulose
Basique	97 – 98	Acrylique
De cuve	80 – 95	Cellulose
Direct	70 – 95	Cellulose
Dispersé	80 – 92	Synthétique
Réactif	50 – 80	Cellulose
Soufré	60 – 70	Cellulose

Le traitement des rejets textiles, compte tenu de leur hétérogénéité de composition, conduira toujours à la conception d'une chaîne de traitement assurant l'élimination des différents polluants par étapes successives. La première étape consiste à éliminer la pollution insoluble par l'intermédiaire de prétraitements (dégrillage, dessablage, déshuilage..) et/ou de traitements physiques ou physico-chimiques assurant une séparation solide/liquide. Les techniques de dépollution intervenant le plus couramment en deuxième étape dans les industries textiles d'après Barclay et Buckley [58] et kurbus et al. [59] se divisent en trois types :

Biologique:

- Traitement aérobie,

- Traitement anaérobie

Physique:

- Méthodes de précipitation (coagulation, floculation, sédimentation),

- Adsorption (sur charbon actif),

- Osmose inverse, filtration,

- Incinération.

Chimique:

- Oxydation (oxygène, ozone, oxydants tels que NaOCl, H2O2),

- Réduction (Na2S2O4),

- Méthode complexométrique,

- Résine échangeuse d'ions.

Seuls les procédés les plus couramment rencontrés seront abordés succinctement dans les paragraphes suivants, en prenant soin d'évoquer à la fois leurs intérêts et leurs dysfonctionnements vis-à-vis du traitement des colorants.

IV.2.3 Méthodes biologiques

La présence dans les eaux ou dans le sol, de polluants organiques a toujours existée. Leur élimination par des microorganismes constitue le moyen biologique que la nature a utilisé pour l'épuration des milieux naturels. Ces procédés biologiques se produisent selon deux modes: traitements en aérobie; ils sont effectués en présence de l'oxygène et traitement en anaérobie; dans ce cas les microorganismes dégradent la matière organique en absence de l'oxygène.

IV.2.3.1. Traitement aérobie

Des réacteurs dits à lits bactériens sont utilisés pour cet effet. Ils sont constitués d'une unité de boue activée où les polluants sont décomposés par des bactéries aérobies et autres microorganismes. 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.

Ce procédé est resté longtemps un moyen pour dégrader un grand nombre de polluants organiques Il s'est avéré efficace pour une certaine catégorie de rejets textiles [60]. Notons cependant que des colorants tels que les azoïques, les colorants acides et les colorants réactifs se sont révélés persistants à ce mode de traitement [61,62]. La décoloration observée dans ces cas est attribuée à l'adsorption de ces polluants sur la boue activée et non à leur dégradation.

IV.2.3.2. Traitement anaérobie

En absence de l'oxygène, la digestion anaérobie des composés organiques conduit à la formation du dioxyde de carbone, du méthane et de l'eau. Ce procédé présente une efficacité importante dans le traitement des effluents très chargés caractérisés par une DCO relativement élevée. Ce procédé utilisé dans les stations d'épuration des eaux permet de produire des quantités importantes en méthane. Ce dernier est utilisé comme source d'énergie notamment pour le chauffage ou pour l'éclairage. Des études ont montré que la réduction voire la disparition de la couleur n'est pas accompagnée de la minéralisation des colorants. La formation de composés intermédiaires plus toxiques, notamment des amines a été signalée dans la littérature [63,64]. Venceslau et al. [65] ont estimé la réduction de coloration par les procédés biologiques à seulement 10-20 %. Cette constatation laisse à présager d'autres techniques qui permettraient d'abaisser le degré de rétractabilité de la charge polluante en association avec les méthodes biologiques.

IV.2.1 Méthodes physiques

IV.2.1.1. Adsorption sur charbon actif et autres matériaux

L'adsorption est un procédé d'élimination des polluants organiques ou minéraux présents dans des effluents aussi bien liquides que gazeux. Plusieurs modèles théoriques ont été élaborés pour décrire les mécanismes de ces phénomènes. Nous y reviendrons par la suite.

Par ce procédé, le polluant est transféré de la phase fluide vers la surface du solide. Même avec le charbon actif considéré comme l'adsorbant le plus efficace, ce mode de traitement reste très limité pour l'élimination de tous les colorants. Seuls les cationiques, colorant à mordant, dispersés ou dits de cuve et réactifs sont éliminés par cette technique [66].

IV.2.1.2. Filtration sur membrane

Dans ce procédé, les polluants sont retenus par une membrane semi perméable dont le diamètre des pores est inférieur à celui des molécules à éliminer. Cette technique est largement utilisée dans le dessalement de l'eau de mer. Selon la qualité de l'eau désirée, on distingue la microfiltration, l'ultrafiltration ou la nanofiltration ou encore l'osmose inverse.

La nanofiltration 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» [67-69].

L'ultrafiltration ne s'applique qu'à la réduction de DCO et des solides en suspension [70], et ne se montre réellement efficace qu'en combinaison avec la coagulation/floculation.

Actuellement, des recherches sont menées dont le but de mettre en œuvre des membranes nouvelles à prix abordable. En effet, ces procédés restent très limités dans leurs applications car ils nécessitent des investissements importants [69] à cause en grande partie du prix des matériaux utilisés.

IV.2.1.3. Méthode physico-chimique: coagulation – floculation

Sous le terme de coagulation–floculation, on entend tous les processus physicochimiques par lesquels des particules colloïdales ou des solides en fine suspension sont transformés par des floculants chimiques en espèces plus visibles et séparables (les flocs). Les flocs formés sont ensuite séparés par décantation et filtration puis évacués. Les coagulants inorganiques tels que l'alun donnent les résultats les plus satisfaisants pour la décoloration des effluents textiles contenant des colorants dispersés, de cuve et soufrés, mais sont totalement inefficaces pour les colorants réactifs, azoïques, acides et basiques [58,71]. Par ailleurs, la coagulation–floculation ne peut être utilisée pour les colorants fortement solubles dans l'eau. D'importantes quantités de boue sont formées avec ce procédé: leur régénération ou réutilisation reste la seule issue mais demande des investissements supplémentaires.

IV.2.2 Méthodes chimiques

Les techniques d'oxydation chimiques sont généralement appliquées pour

- ✓ le traitement des organiques dangereux présents en faibles concentrations,
- ✓ en prétraitement avant les procédés biologiques pour diminuer la charge polluante
- ✓ le traitement d'eaux usées chargées de constituants résistants aux méthodes de biodégradation
- ✓ en post-traitement pour réduire la toxicité aquatique [72].

Les deux réactifs les plus souvent cités pour ce type de traitement sont H2O2 et le Chlore. Le peroxyde d'hydrogène est un oxydant fort et son application pour le traitement des polluants organiques et inorganiques est bien établie [73]. Mais l'oxydation seule par H2O2

n'est pas suffisamment efficace pour de fortes concentrations en colorant. Hamada et al. [74] ont proposé de traiter les colorants azoïques par hypochlorure de sodium. Cependant, si la molécule initiale est détruite, les halogènes sont susceptibles de former des trihalométhanes comme sous-produits de dégradation lesquels sont cancérigènes pour l'homme [53].

V. CONCLUSION

Les données bibliographiques montrent d'une part la diversité des techniques de traitement des effluents issus des activités industrielles et d'autre part celle des polluants présents dans les eaux. Les colorants synthétiques organiques sont des polluants utilisés dans de nombreux secteurs industriels (le domaine automobile, chimique, papeterie, le secteur textile etc.…). Les rejets chargés de colorant posent deux problèmes majeurs, l'un esthétique et l'autre lié à la santé publique. Des études ont montrés que lorsque ces polluants ne sont pas directement mis en cause, ce sont leurs métabolites qui induisent des maladies comme le cancer. Il est par conséquent indispensable de suivre l'abattement de la DCO de l'eau à traiter et de vérifier que cette dernière s'annule après le processus. Dans ce sens, la majorité de ces procédés sont trop sélectifs sur les catégories de colorants à traiter et certains ne font que déplacer la pollution plutôt que la supprimer. La mise en œuvre de procédés capables de minéraliser ces colorants s'avère nécessaire. Dans la suite de notre travail, nous allons donner des résultats encourageants concernant l'élimination d'un colorant par la photocatalyse.

Nous commencerons par donner un aperçu sur les procédés d'oxydation de plus en plus utilisés pour dans l'élimination des produits réfractaires aux techniques classiques.

PARTIE II

GENERALITES SUR LE PHENOMENE D'ADSORPTION

ET LE CHARBON ACTIF

I. GENERALITES SUR LE PHENOMENE D'ADSORPTION

L'adsorption à l'interface soluté/solide est un phénomène de nature physique ou chimique par lequel des molécules présentes dans effluent liquide ou gazeux, se fixent à la surface d'un solide [75]. Ce phénomène dépend à la fois de cette interface et des propriétés physico-chimiques de l'adsorbât [76]. Ce phénomène spontané provient de l'existence, à la surface du solide et de forces non compensées, qui sont de nature physique ou chimique. Ces forces conduisent respectivement à deux types d'adsorption: la chimisorption et la physisorption.

I. 1. Adsorption chimique (ou chimisorption)

Elle met en jeu une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes ou ioniques entre l'adsorbât et l'adsorbant. La chimisorption est généralement irréversible, produisant une modification des molécules adsorbées. Ces dernières ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une monocouche. Seules sont concernées par ce type d'adsorption, les molécules directement liées au solide [77]. La chaleur d'adsorption, relativement élevée, est comprise entre 20 et 200 Kcal/mol [75, 76, 78, 79]. La distance entre la surface et la molécule adsorbée est plus courte que dans le cas de la physisorption.

I. 2. Adsorption physique (ou physisorption)

Contrairement à la chimisorption, l'adsorption physique se produit à des températures basses. Les molécules s'adsorbent sur plusieurs couches (multicouches) avec des chaleurs d'adsorption souvent inférieures à 20 Kcal/mole [75, 76, 78, 79]. Les interactions entre les molécules du soluté (adsorbât) et la surface du solide (adsorbant) sont assurées par des forces électrostatiques type dipôles, liaison hydrogène ou Van der Waals [80-82]. La physisorption est rapide, réversible et n'entraînant pas de modification des molécules adsorbées.

La distinction entre les deux types d'adsorption n'est pas toujours facile. En effet, les énergies mises en jeu dans les physisorptions fortes rejoignent celles qui interviennent dans les chimisorptions faibles.

II. DESCRIPTION DU MECANISME D'ADSORPTION

L'adsorption se produit principalement en quatre étapes. La figure I.1 représente un matériau (adsorbant) avec les différents domaines dans lesquels peuvent se trouver les molécules organiques ou inorganiques qui sont susceptibles de rentrer en interaction avec le solide.

0.

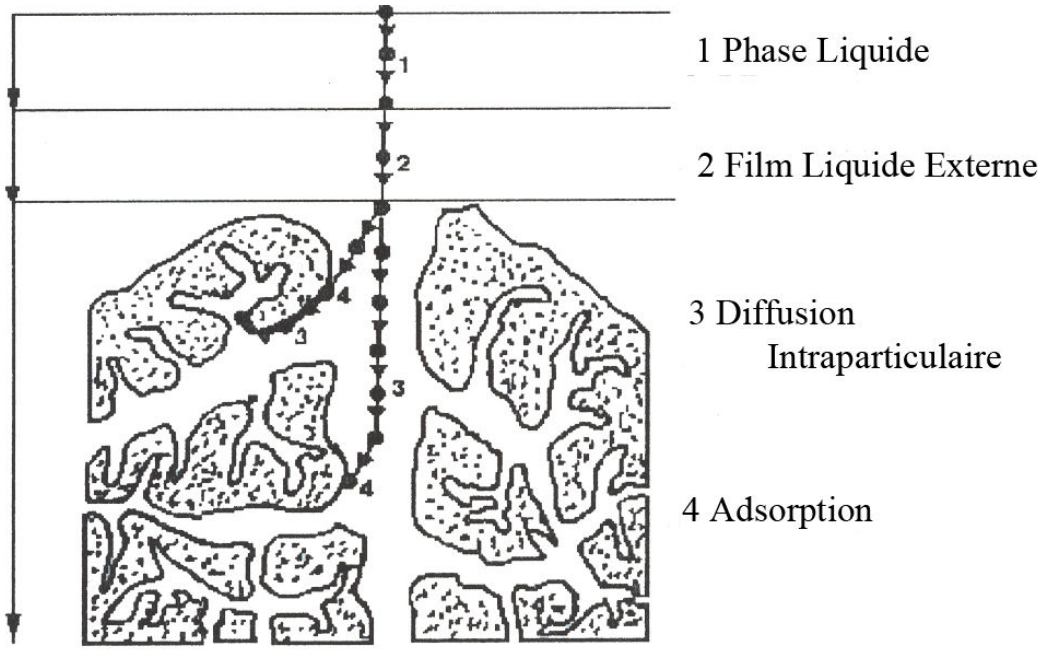


Figure I.1 : Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux [83].

Avant son adsorption, le soluté va passer par plusieurs étapes :

1)- Diffusion de l'adsorbât de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant.

2)- Diffusion extragranulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains).

3)- Transfert intragranulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des graines vers les sites actifs).

4)- Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile.

III. ISOTHERMES D'ADSORPTION

Tous les systèmes adsorbant/adsorbât ne se comportent pas de la même manière. Les phénomènes d'adsorption sont souvent abordés par leur comportement isotherme. Les courbes isothermes décrivent la relation existante à l'équilibre d'adsorption entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant donné à une température constante.

III.1. Classification des isothermes d'adsorption

Expérimentalement, on distingue quatre classes principales nommées: **S** (Sigmoïde), **L** (Langmuir), **H** (Haute affinité) et **C** (partition Constante). La figure I.2 illustre la forme de chaque type d'isothermes.

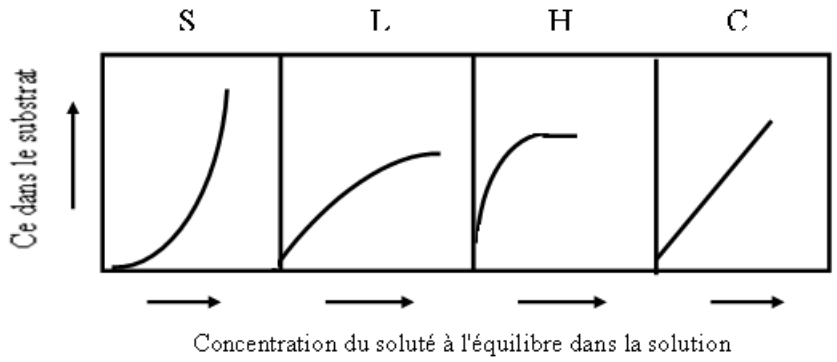


Figure I.2: classification des isothermes d'adsorption selon Giles et al. [84].

Cette classification tient compte entre autre d'un certain nombre d'hypothèses [84]:

- ✓ Le solvant s'adsorbe sur les mêmes sites que le soluté. Ceci implique l'existence d'une compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté.
- ✓ Le nombre de sites susceptibles d'accueillir les molécules de soluté à la surface du solide diminue quand la quantité adsorbée augmente.
- ✓ L'orientation des molécules à la surface. On peut citer le cas où les molécules sont adsorbées verticalement ou horizontalement sur la surface.
- ✓ Enfin, les interactions attractives ou répulsives entre les molécules adsorbées se manifestent d'une façon notable dans le phénomène d'adsorption.

III.1.1. Classe L

Les isothermes de classe L présentent, à faible concentration en 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 horizontalement, 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

III.1.2. 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 contres 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 [85].

III.1.3. 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 [85].

III.1.4. 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 crées 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 [85].

III.2. Modèles d'isothermes

Plusieurs lois ont été proposées pour l'étude de l'adsorption. Elles expriment la relation entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant à une température donnée. Nous rappellerons ci-dessous les principales lois utilisées.

III.2.1. Isotherme de Langmuir

C'est le modèle le plus utilisé pour commenter les résultats trouvés au cours de l'adsorption des composés organiques en solution aqueuse. Nous résumons ci-dessous ses principales caractéristiques.

A une température constante, la quantité adsorbée Q est liée à la capacité maximale d'adsorption Qm, à la concentration à l'équilibre Ce du soluté et à la constante d'affinité K par l'équation:

$$\frac{Q}{Qm} = \frac{K.Ce}{1+K.Ce} \qquad \text{(Eq.I.1)}$$

La transformée linéaire de ce modèle a pour équation [86]:

$$\frac{1}{Q} = \frac{1}{Qm} + \frac{1}{K.Qm} \cdot \frac{1}{Ce} \qquad \text{(Eq.I.2)}$$

En portant 1/Q en fonction de 1/Ce on obtient une droite de pente $1/K.Q_m$ et d'ordonnée à l'origine 1/Qm, cela permet la détermination des deux paramètres d'équilibre de l'équation Qm et K.

Parmi les caractéristiques de l'isotherme de Langmuir, on peut citer sa simplicité et le fait que les paramètres Qm et K qu'il permet d'évaluer, ont un sens physique. La valeur de K est liée à la force d'interaction entre la molécule adsorbée et la surface du solide ; la valeur de Qm exprime la quantité de soluté fixée par gramme de solide dont la surface est considérée comme totalement recouverte par une couche monomoléculaire. Cette simplicité est une conséquence des hypothèses restrictives qui permettent d'établir ce modèle [87]: l'équivalence de tous les sites d'adsorption et la non-dépendance de l'énergie d'adsorption avec le taux de couverture de la surface. Ceci se traduit par l'absence des interactions entre des espèces adsorbées et adjacents sur la surface.

III.2.2. Isotherme de Freundlich

C'est une équation empirique largement utilisée pour la représentation pratique de l'équilibre d'adsorption. Elle ne repose sur aucune base théorique. Toutefois l'expérience montre qu'elle décrit bien les résultats d'adsorption des micropolluants par les solides tels que les charbons actifs, les sols et les argiles [88]. Elle se présente sous la forme:

$$\mathbf{Q = KfCe^{1/nf}} \qquad \text{(Eq.I.3)}$$

Q: Quantité adsorbée par gramme du solide.

Ce: Concentration de l'adsorbât à l'équilibre d'adsorption.

Kf et 1/nf: constantes de Freundlich caractéristiques de l'efficacité d'un adsorbant donné vis-à-vis d'un soluté donné.

La transformée linéaire permettant de vérifier la validité de cette équation est obtenue par passage en échelle logarithmique [86]:

$$\text{Ln } Q = \text{Ln } Kf + 1/nf \text{ Ln } Ce \qquad \text{(Eq.I.4)}$$

En traçant **Ln Q** en fonction de **Ln Ce,** on obtient une droite de pente **1/nf** et d'ordonnée à l'origine **Ln Kf**

IV. Charbon actif

IV.1 Généralité

Le principal adsorbant utilisé en pratique est le charbon actif. Il est obtenu à partir de matières organiques (bois, tourbe) carbonisées, puis activées (dégagement des cavités remplies de goudron lors de la carbonisation). Le charbon actif peut être obtenu soit sous forme de poudre avec des pores de quelques µm de dimension, soit sous forme de grain. Il peut être régénéré selon trois procédés de désorption : à la vapeur, thermique et chimique

Tableau I.3 : Principales caractéristiques du charbon activé [87]

Caractéristique	Description
Diamètre Effectif	Poudre :8-9 ;granules :0,55-1,05. Augmentation du taux d'adsorption et des pertes de charge lorsque la grosseur des grains diminue.
Surface d'adsorption	De 850 à 1500 m^2/g. Plus cette surface est grande plus le charbon activé est efficace.
Nombre de mélasse	Il est associé à la capacité du charbon activé d'absorber les impuretés de masses moléculaires élevées.
Densité brute	Evolution du volume de charbon activé utilisé.

L'expérience montre que les charbons actifs sont des adsorbants à très large spectre : la plupart des molécules organiques se fixent à leur surface, les moins retenues étant les molécules les plus polaires et celles linéaires, de très faible masse molaire (alcools simple, premiers acides organiques…). En revanche, les molécules peu polaires, génératrices de goût et d'odeur, et les molécules à haute masse molaire sont, pour des raisons différentes, bien adsorbées sur les charbons.

Outre ces propriétés adsorbantes, les charbons actifs sont également des supports de bactéries capables de dégrader une fraction de la phase adsorbée. Ainsi une partie du support est continuellement régénérée et susceptible de libérer des sites permettant de fixer des nouvelles molécules. Les charbons actifs sont disponibles sous deux formes : charbon actif en poudre (CAP) et le charbon actif en grains (CAG). Le CAG est, la plupart du temps, employé dans le traitement de l'eau.

Sur le tableau I.1 sont regroupés quelques caractéristiques des charbons activés.

IV.2 Principales applications

Les charbons actifs sont utilisés dans plusieurs domaines [88]

✓ Le traitement des eaux potables ou des eaux industrielles qui sont produites à partir des eaux de surface. Le charbon actif fixe alors les composés organiques dissous qui n'ont pas été éliminés par autoépuration (ou élimination biologique naturelle). Nous citons en exemple les substances qui donnent le goût et la saveur à l'eau. Ces adsorbants retiennent également certains métaux lourds à l'état de traces.

✓ Le traitement tertiaire des eaux résiduaires ou industrielles. Dans ce cas le charbon actif peut être considéré comme un complément au traité biologique.

✓ Le traitement des eaux résiduaires industrielles : ce traitement est employé lorsque l'utilisation des techniques biologiques n'est pas permise. Le but du charbon actif est donc d'éliminer les composés toxiques non biodégradables.

✓ La purification industrielle des produits pharmaceutiques, chimiques ou alimentaires (sucre, huiles végétales…).

✓ l'action catalytique en tant que support de catalyseur.

Le charbon exerce un effet catalytique lors de la réaction d'oxydation de l'eau par le chlore libre :

$$Cl_2 + H_2O \xrightarrow{(C.P.A)} 2HCl + \frac{1}{2}O_2 \qquad (A\text{-}8)$$

(Eq.I.5)

Ainsi, on effectue la déchloration d'une eau ayant subi un traitement de chloration par excès.

Enfin, Il est à noter que les traitements avec le charbon actif en poudre ou en grains sont d'un intérêt croissant car ils se caractérisent essentiellement par :

- Un faible coût dynamique.
- Une mise en œuvre simple.
- Une meilleure compétitivité par rapport à d'autres procédés de traitement telle que la biodégradation.

IV.3 Production et activation du charbon

Le charbon actif se rapporte à l'ensemble des substances carbonées présentant une surface spécifique élevée (700-1500 m^2/g) et une porosité également très élevée. Cela explique pourquoi ce matériau est très utilisé dans le traitement des eaux potables, des eaux résiduaires

tertiaires (urbaines) et enfin des eaux résiduaires industrielles. Nous rappelons de façon très brève les étapes de production de cet absorbant

- ✓ Le séchage de la matière première : tourbe, bois, noix de coco, charbon bitumeux etc. …
- ✓ La carbonisation sous atmosphère contrôlée (absence d'air) à une température de 400 à 600 ^{0}C. Celle-ci permet l'élimination de toutes les matières organiques volatiles.
- ✓ L'activation obtenue par une oxydation ménagée à une température de 400 ^{0}C environ. Elle peut être également obtenue avec le gaz carbonique (CO_2) et la vapeur d'eau (H_2O) à des températures élevées. Le produit final possédera un ensemble de paramètres, au niveau de sa texture (surface spécifique et porosité) et également au niveau des groupements fonctionnels (types de fonctions organiques présents à la surface, essentiels dans le processus d'adsorption.

IV. 4 **Structure du charbon actif**

La structure du charbon actif est semblable à celle du graphite. En effet la structure cristalline de ce dernier consiste en un ensemble de couches planes d'atomes de carbone, ordonnés en hexagone réguliers, comparables aux cycles aromatiques. L'analyse de diffraction aux rayons X, révèle que sa structure est graphitique, mais avec quelques différences, notamment par la disposition des ces couches planes d'atomes de carbone en un agencement désordonné et par la formation de groupements fonctionnels, dus à la présence d'hétéroatomes (oxygène, métaux, hydrogène…) dans le réseau cristallin [90]. Ces modifications de structure pourront engendrer des interactions spécifiques (groupements fonctionnels) et des interactions non spécifiques (hétérogénéité du réseau) pour cet adsorbant [92]

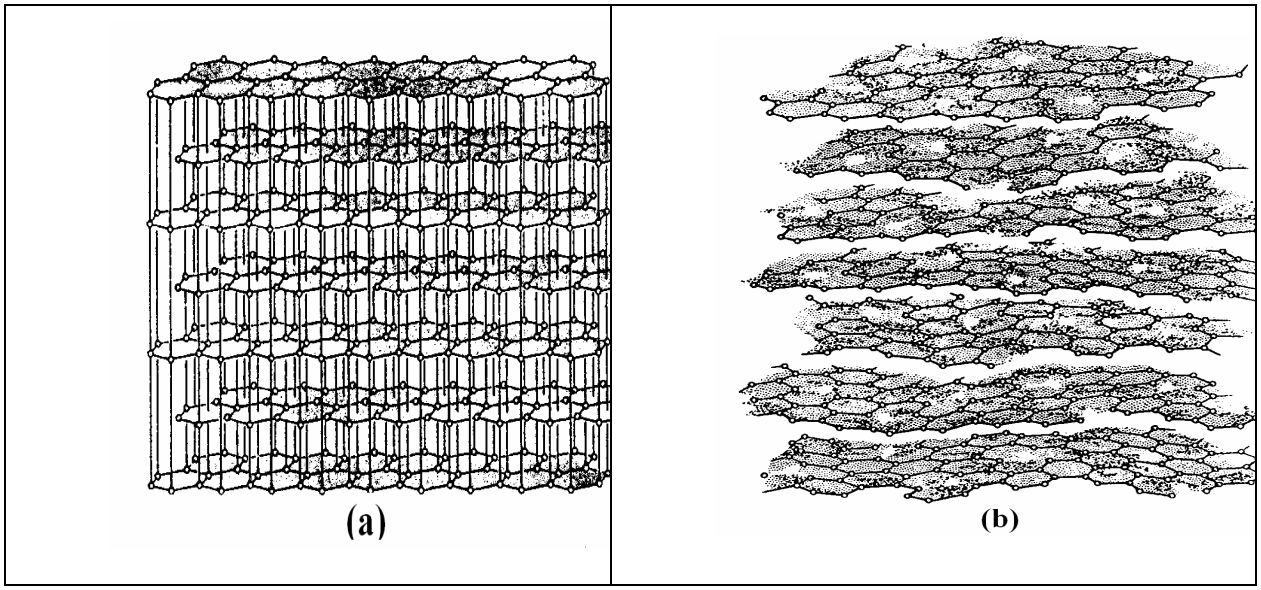


Figure I.3**:** Structure cristalline: **(a)** graphite ; **(b)** charbon actif [De Laat, 1988].

IV.4 Texture du charbon actif

La texture du charbon actif se caractérise essentiellement par deux paramètres qui sont l'aire spécifique et la porosité. Ils sont essentiels pour la détermination des capacités et des cinétiques d'adsorption. Une classification simple permet de distinguer trois sortes de pores [Dubinin, 1955 ; Atkins, 1978 ; De Laat, 1988]. Il s'agit des :

- **Macropores** : ils possèdent un rayon moyen compris entre 500 et 1000 Å et peut atteindre jusqu'à 20000 Å. L'ordre de grandeur de leurs aires massiques (0,5 à 2 m^2/g) montre qu'ils influencent faiblement la capacité d'adsorption.
- **Mésopores** : ils ont un rayon compris entre 18-20 Å et 500-1000 Å. Leurs surfaces spécifiques (25 à 75 $m^2 . g^{-1}$) montrent qu'ils peuvent influencer moyennement la capacité d'adsorption. En effet, les phénomènes de condensation capillaire ne peuvent se dérouler qu'à l'intérieur de ces mésopores. Ils sont considérés comme des pores de transition en contrôlant le passage des adsorbats vers les micropores.
- **Micropores** : ils constituent pratiquement l'essentiel de la surface spécifique totale (95 %). Leur rayon qui est inférieur à 18-20 Å (de l'ordre de la taille des molécules simples) leur confère un très grand rôle dans le processus d'adsorption.

Concernant le pouvoir adsorbant du charbon actif, il a été clairement établi que la porosité peut limiter les capacités de ce matériau vis-à-vis des molécules complexes,

principalement celles à haut poids moléculaire. Ce qui va contrôler la vitesse de diffusion des substrats à l'intérieur des particules du charbon actif.

IV.6 Propriétés superficielles du charbon actif

Comme il a été suggéré précédemment, l'existence d'hétéroatomes dans la structure cristalline a engendré la formation de divers groupements fonctionnels à la surface de ce matériau. Leur identification et leur caractérisation sont liées à la nature de l'adsorbant et des procédés d'activation [91]**.** Ce sont donc ces groupements qui feront apparaître soient les propriétés acides du charbon (type L), soient les propriétés basiques (type H). Les techniques spectrales (IR), polarographiques et titrimétriques ont permis de caractériser les fonctions acides les plus courantes comme les groupements carboxyliques, phénoliques, carbonyles et les lactones [93]**.**

IV.7 Fonctions de surface

Les fonctions de surface sont introduites lors de l'étape d'activation, mais ils dépendent de la composition du précurseur et du mode d'activation. Lors de l'activation, des fonctions oxydées, appelées également sites actifs, se forment à la surface de charbon. Ces fonctions peuvent être de trois types : acides, basiques, ou neutres.

Néanmoins, il y a une majorité de groupements acides qui prédominent à la surface des pores : ce sont surtout des fonctions acide carboxylique, lactone, phénol, et carbonyle. Pendant leur fabrication, puis leur stockage, les charbons actifs sont en contact avec l'air ambiant. Les éléments hydrogène et oxygène sont alors fixés en surface, ce qui conduit à la formation de fonctions oxygénées. Les fonctions oxygénées de surface sont donc susceptibles d'être formées spontanément par contact avec l'air.

Les charbons actifs peuvent présenter des valeurs de pH basique ou acide en solution aqueuse, ceux possédant des groupements acides de surface ont des propriétés d'échange de cations, tandis que ceux possédant un caractère basique ont un pouvoir d'échange anionique. Plusieurs structures de groupements fonctionnels oxygénés acides présents à la surface de ces fibres ont été mises en présence de molécules organiques, il y a deux grands types d'interactions qui rentrent en jeu : les interactions électroniques (interactions π-π,…) et les interactions avec les fonctions de surface présentes sur la fibre. La réactivité de surface peut être modifiée après synthèse en utilisant des réactifs chimiques tels que l'ammoniac, l'hydrogène, le chlore, des agents oxydants,… [94].

PARTIE III

LES PROCEDES D'OXYDATION AVANCEE (POA)

I. INTRODUCTION

Les techniques d'oxydation avancée TOA sont des procédés de traitement des effluents aussi bien liquides que gazeux qui ont connu une évolution rapide au cours des vingt dernières années. Elles appartiennent à la dernière génération de techniques mises au point dans ce domaine. Elles permettent la minéralisation totale de polluants en CO2, H2O et acides minéraux correspondants. Si la charge polluante est trop élevée ou le débit trop important, il est nécessaire de les associer avec d'autres procédés capables de diminuer cette charge. Ces techniques présentent l'avantage de fonctionner dans des conditions douces de pression et de température. Comme nous le verrons plus loin, pratiquement toutes les molécules organiques aussi réfractaires qu'elles soient, peuvent être dégradées jusqu'à leur minéralisation complète.

L'ensemble des TOA est basé sur la génération in situ des espèces radicalaires très oxydantes dotées d'un pouvoir oxydant fort. Les radicaux hydroxyles °OH sont les espèces responsables de la minéralisation des polluants organiques. Contrairement à la molécule d'oxygène appelé oxydant mou, ces radicaux hydroxyles sont très actifs et peu sélectifs. Ils sont donc capables de réagir avec n'importe quel polluant. Les constantes de réaction des radicaux hydroxyles avec la plupart des composés organiques connus sont comprises entre 10^{-6} et 10^{-9} mol. (Eq.I.5)$L^{-1}.s^{-1}$ [95]. Au niveau fondamental, le mécanisme de formation de ces espèces ainsi que celui de leur attaque sont bien élucidés. On ne le répète pas assez, pour une application à large échelle, le coût élevé des réactifs utilisés est un facteur limitant. La charge polluante de l'effluent constitue aussi un handicap pour l'utilisation de ces techniques. Ainsi pour des concentrations en carbone organique supérieures à 5 g/L, il devient peu intéressant d'utiliser des TOA. On pourra alors privilégier l'oxydation par voie humide, voire pour une charge organique très importante, l'incinération de l'effluent.

Dans ce qui suit, nous allons présenter le principe physico-chimique des TOA fréquemment citées dans la littérature. Il faut cependant noter que d'autres nouveaux procédés tels que la sonolyse [96] ou la radiolyse sont intégrés dans la liste des TOA.

II. LES PRINCIPAUX PROCEDES D'OXYDATION AVANCEE

Dans ces procédés, l'ozone et le peroxyde d'hydrogène seuls ou combinés sont les réactifs oxydants les plus utilisés. A l'obscurité ou sous un rayonnement UV ou Visible, ces composés engendrent in-situ, la formation des entités très réactives dotées d'un pouvoir oxydant élevé. L'oxygène « oxydant mou », mais qui par son abondance dans la nature est également capable de conduire à la formation des radicaux peroxydes O2° et ce dans des conditions bien particulières.

II.1. procédé d'ozonation

II.1.1. Ozonation (O3)

Contrairement à l'oxygène, l'ozone est un oxydant puissant (E° (O3/O2) = 2.07 V). Il réagit avec les substances organiques dissoutes soit par attaque électrophile très sélective sur les liaisons insaturées des alcènes et des composés aromatiques soit par réaction indirecte des radicaux libres produits au cours du processus chimique [97]. Les rejets contenant des colorants dispersés et soufrés sont particulièrement difficiles à décolorer [98], alors que ceux chargés de colorants réactifs, basiques, acides et directs le sont assez rapidement. Il est à noter que la minéralisation totale n'est pas atteinte, malgré le pouvoir oxydant élevé de l'ozone.

Certains métabolites toxiques subsistent dans le mélange réactionnel [99,100]. La généralisation de cette technique est limitée d'une part par les coûts généraux que nécessite sa mise en œuvre et d'autre part la faible solubilité de cet oxydant dans l'eau. Ainsi que son transfert de masse très faible. [98, 101, 102].

II.1.2. Peroxonation (H2O2/O3)

Dans le but d'améliorer l'efficacité de l'oxydation par l'ozone, des études ont montré qu'il est possible de lui associer le peroxyde d'hydrogène. C'est la peroxonation. L'interaction entre le peroxyde d'hydrogène et l'ozone conduit à la formation des radicaux hydroxyles selon l'équation (Eq.I.8) [103]:

$$O3 + H2O2 \rightarrow HO + HO2 + O2 \bullet \qquad \text{(Eq.I.8)}$$

Il est constaté que malgré une amélioration due aux radicaux hydroxyles, ce système reste tributaire de la vitesse lente de la réaction (Eq.I.8). En plus, la faible solubilité de O3 et la forte consommation énergétique sont des facteurs limitants pour ce procédé.

II.2. Procédé Fenton (Fe2+ / H2O2)

Fenton décrivit à la fin du 19e siècle que le fer ferreux favorisait fortement l'oxydation de l'acide maléique par le peroxyde d'hydrogène en milieu acide [104]. Par la suite, d'autres travaux ont montré que la combinaison de H2O2 et de Fe2+ appelée alors «réactif de Fenton», constitue un moyen efficace dans l'oxydation d'une grande variété de substrats organiques notamment des alcools, éthers, colorants, phénols, pesticides, aromatiques polycycliques [105-108]. Ce n'est que plus tard que Haber et Weiss [109] ont mis en évidence la formation du radical hydroxyle comme responsable de l'oxydation des différentes molécules organiques. Ce dernier est formé en milieu acide selon la réaction ci-dessous :

$$Fe^{2+} + H_2O_2 + H^+ \rightarrow Fe^{3+} + H_2O + HO^{\bullet} \qquad \text{(Eq.I.9)}$$

Des études ont montré que certains colorants synthétiques sont minéralisés par ce procédé [105, 106, 110,110]. La formation d'intermédiaires hydroxylés consolide l'hypothèse de l'attaque de ce type de polluants par les radicaux hydroxyles issus de la réaction Fenton.

Malgré sa mise en œuvre relativement simple, ce mode de traitement présente certains inconvénients majeurs. Le premier consiste en ajout des solutions acides, étant donné que la réaction ne se produit qu'à pH voisin de 3. Une fois le traitement fini, il faudrait neutraliser le milieu pour précipiter le Fer, ce qui nécessite une étape de filtration. Si le Fer est régénéré au cours du traitement, il n'en est pas le cas pour le peroxyde d'hydrogène. Le milieu doit être approvisionné d'une manière continue. Ce qui peut alourdir les coûts de traitement.

II.3. Procédé photochimique homogène UV

La photochimie peut être définie comme la discipline qui traite de l'interaction

rayonnement–substrat. Chaque composé organique possède un spectre d'absorption qui lui est spécifique, avec une longueur d'onde maximale. Cette dernière associée au rayonnement incident correspond à une énergie qui permettrait aux molécules d'accumuler de l'énergie sous forme électronique. Une irradiation de la molécule conduit au passage d'un électron d'une orbitale occupée (HOMO: Higher Occupied Molecular Orbital) vers une orbitale la plus basse inoccupée (LUMO: Lower Unoccupied Molecular Orbital). Cette molécule électroniquement excitée subirait entre autre une transformation chimique. Lorsque la molécule considérée n'absorbe pas dans le domaine des radiations étudiées, on introduit dans le milieu une autre molécule appelée photosensibilisateur qui a pour rôle de transmettre l'énergie lumineuse absorbée à la molécule cible. Le principe de ces deux procédés est utilisé dans l'élimination des polluants présents dans les eaux.

II.3.1 Photolyse de l'ozone (O3/UV)

Dans le but d'augmenter la réactivité des oxydants électrophiles notamment l'ozone, vis-à-vis de certains composés organiques (composés saturés, composés chlorés, certaines familles de pesticides), des études ont montré que ceci est possible, soit en augmentant le pH du milieu, soit en l'irradiant sous UV à 254 nm. L'objectif recherché dans tous les cas consiste à produire d'avantage des radicaux hydroxyles (E=2,8V) lesquels sont moins sélectifs.

Par rapport à la photolyse directe, c'est l'ozone qui absorbe les photons. En solution aqueuse, ce dernier conduirait à la formation du peroxyde d'hydrogène (Eq.I.10) qui à son tour

réagirait avec une molécule d'ozone conduisant à la formation des radicaux hydroxyles selon l'équation (Eq.I.11).

Outre son prix élevé, ce procédé reste limité. Il est pratiquement inefficace lorsque la turbidité des eaux à traiter est élevée [112,113].

$O_3+H_2O+h\upsilon \rightarrow H_2O_2+ O_2$ (Eq.I.10)

$O_3 + H_2O_2 \rightarrow HO\bullet + HO_2^{\bullet} + O_2$ (Eq.I.11)

$HO^{\bullet}$+polluant organique →produits (Eq.I.12)

II.3.2 Photolyse de H2O2 (H2O2/UV)

Sous irradiation Ultraviolette, le peroxyde d'hydrogène se photolyse pour conduire à la formation des radicaux hydroxyles selon l'équation (Eq.I.13). Ce réactif est extrêmement instable lorsqu'il est concentré et sa décomposition en eau et en oxygène est fortement exothermique (98,6 kJ/mol). La production des radicaux hydroxyles est affectée par les conditions de milieu telles que la température, pH, concentration en H_2O_2 et la présence de consommateurs de radicaux (H2O2 lui-même en forte concentration [114].

$H_2O_2+h\upsilon \rightarrow 2HO^{\bullet}$ (Eq.I.13)

II.3.3 Photo-peroxonation (O_3 / H_2O_2 / UV)

Dans le système O_3/H_2O_2/UV, l'ozone absorbe les radiations UV et produit du peroxyde d'hydrogène (Eq.I.10) qui forme des radicaux hydroxyles par photolyse de H_2O_2 (Eq.I.13). L'ajout de H_2O_2 accélère la décomposition de l'ozone O_3 en milieu aqueux, en radicaux $HO^{\cdot}$ (Eq.I.11).

Par conséquent, la réaction globale d'oxydation est le résultat d'un effet synergique dû à l'ensemble des réactions: ozonation, photodécomposition directe et décomposition radicalaire [115]. Ce dernier aspect est d'autant plus prononcé que la concentration de H_2O_2 est grande, mais ce procédé reste lui aussi limité par la faible solubilité de O_3 ainsi de sa réactivité lente sur H_2O_2.

II.3.4 Photocatalyse homogène (système H_2O_2 / Fe^{2+} / UV): procédé Photo-Fenton

Le procédé photo-Fenton s'appuie sur la réaction de Fenton entre H_2O_2 (agent oxydant) et Fe^{2+} (catalyseur) (Eq.I.14) couplée à l'irradiation UV/Visible. L'irradiation UV/Visible augmente considérablement la vitesse de formation des radicaux HO° par réaction de Fenton d'une part (Eq.I.14), et par la réduction du fer ferrique (Eq.I.15) d'autre part. On peut également mentionner la photolyse de l'eau oxygénée (Eq.I.13). La contribution de cette

dernière réaction reste négligeable dans la mesure où la radiation utilisée dans ces conditions n'est pas absorbée par le peroxyde d'hydrogène.

$$Fe^{2+} + H_2O_2 + H^+ \rightarrow Fe^{3+} + H_2O + HO^- \quad \text{(Eq.I.14)}$$

$$Fe^{3+} + H\,O + h\upsilon \rightarrow Fe^{2+} + HO + H^+ \quad \text{(Eq.I.15)}$$

L'ensemble des études réalisées sur ce procédé montrent que l'efficacité du traitement photo-Fenton dépend de plusieurs paramètres notamment les concentrations en ions Fe^{3+} et H_2O_2 ainsi que l'intensité lumineuse. La dégradation de certains colorants dépend de la concentration en Fe^{2+} et/ou H_2O_2 présents dans le mélange réactionnel [116]. Le taux de dégradation est relativement élevé jusqu'à ce que H_2O_2 ait complètement réagit.

II.4. Procédé Electro-Fenton

Dans le domaine environnemental, les procédés électrochimiques représentent une alternative intéressante aux techniques classiques d'épuration des eaux polluées. Dans ce sens différents types d'électrodes ont été élaborées par différentes équipes de recherche. Il faut distinguer dans ces traitements oxydant électrochimiques deux types d'électrodes. Dans un le premier cas, l'électrode est active et participe de façon indirecte à l'oxydation du produit organique. Dans l'autre cas, l'électrode est inerte et participe à l'oxydation par l'intermédiaire des radicaux hydroxyles formés pendant l'électrolyse de l'eau. Le procédé électro-fenton utilisant le deuxième type d'électrode est le plus étudié. Il est basé sur la production continue du peroxyde d'hydrogène par la réduction de l'oxygène sur une cathode de mercure ou feutre de carbone [117] selon l'équation (Eq.I.16).

$$O_{2(g)} + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H2O2 \quad \text{(Eq.I.16)}$$

Dans le but d'augmenter le pouvoir oxydant de H_2O_2, une quantité des ions Fe^{2+} ou Fe^{3+} est ajoutée à la solution. Le radical hydroxyle peut être alors généré dans le milieu par la réaction de Fenton

$$Fe^{2+} + H2O2 + H^+ \rightarrow Fe^{3+} + H_2O + HO \quad \text{(Eq.I.17)}$$

Pour améliorer la performance de cette technique, la solution à traiter est irradiée avec une lumière Ultraviolette de λ_{max} = 360 nm. Certains auteurs attribuent l'absorption de la lumière à un complexe de Fer, lequel conduirait à une production des radicaux hydroxyle selon l'équation (Eq.I.18).

$[Fe(H_2O)_5(OH)]^+ + h\upsilon \rightarrow Fe^{2+} + HO^{\cdot}$ (Eq.I.18)

Cette deuxième réaction expliquerait l'augmentation de la vitesse de dégradation observée en l'absence de la lumière. En outre, selon certains auteurs, les complexes du Fe^{3+} avec les acides carboxyliques formés lors de la destruction des molécules mères sont rapidement décomposés photochimiquement en CO_2 [118].

Un autre procédé électrochimique est la peroxy-coagulation, qui utilise une anode soluble (anode sacrificielle) de fer. On a alors une injection continue des ions ferreux (Fe^{2+}) de l'anode à la solution et une partie du Fe^{3+} produit par la réaction de Fenton (Eq.I.17) précipite sous forme de $Fe(OH)_3^{\cdot}$ Les polluants organiques sont éliminés de la solution traitée par l'action directe des radicaux hydroxyles d'une part, et parallèlement à cette réaction, par leur coagulation avec le précipité de $Fe(OH)_3$ d'autre part.

En résumé, les procédés électrochimiques d'oxydation avancée permettent donc de réduire les quantités nécessaires en réactifs chimiques en produisant les oxydants directement dans le milieu par électrochimie. On distingue deux groupes:

- ✓ les procédés électrochimiques d'oxydation directe pour lesquels une réaction de transfert d'électron de la (oxydation anodique) ou au polluant (réduction cathodique) a lieu à la surface d'une électrode de travail.
- ✓ les procédés électrochimiques d'oxydation indirecte dans lesquels un réactif redox dissous existe ou est généré à partir de l'électrolyte ou à partir de la phase de l'électrode dans le but de participer à la réaction de dégradation. Ces procédés englobent l'électrocoagulation, l'Electro-Flottation, l'Electro-Floculation et l'Electro-Fenton.

II.5. Photocatalyse hétérogène (TiO2)

Cette technique compte parmi les procédés étudiés ces vingt dernières années. Son application à grande échelle n'a cessé de se développer. Comme, nous le verrons juste après, l'entité qui absorberait la lumière est un semi-conducteur caractérisé par une Bande interdite relativement faible. Plusieurs photocatalyseurs ont été testés: TiO2, ZnO, CeO2, BaTiO3, CdS, ZnS, etc. [119]. Le TiO2 est de loin le plus étudié, car il présente une stabilité photochimique et une activité photocatalytique dans un large domaine de pH. Il a permis entre autre de conduire la dégradation d'un certains nombre de molécules les plus diverses et notamment des colorants [120]. Ce solide photo-actif est utilisé soit sous forme de poudre soit en couche mince déposée sur différents matériaux [121-124].

III. PRINCIPE DE LA PHOTOCATALYSE HETEROGENE

La photocatalyse peut induire de nombreux types de réactions: oxydations partielles [125] ou totales [126,127], déshydrogénations, transfert d'hydrogène [128], échanges isotopiques [129], déposition métallique [130], destruction de polluants en phase aqueuse ou gazeuse [127]. Ces deux derniers points impliquent l'appartenance de la photocatalyse à l'ensemble des TOA employées en traitement d'eau ou d'air.

La photocatalyse peut avoir lieu en milieu aqueux, gazeux ou en phase liquide organique pure [126]. Comme toute réaction de catalyse hétérogène, les réactions photocatalytiques peuvent être décomposées en cinq étapes [131].

1. Transfert des molécules de la phase liquide (ou gazeuse) vers la surface à travers la couche limite

2. Adsorption en surface de TiO2

3. Réaction de la molécule adsorbée

4. Désorption des produits de réaction

5. Transfert de produits de la couche limite vers la solution

Une réaction de photocatalyse hétérogène peut être globalement assimilée à une réaction d'oxydoréduction se produisant à la surface d'un semi-conducteur. Ce dernier est activé par des photons caractérisés par une énergie qui varie d'un semi-conducteur à l'autre.

A la différence d'une réaction de catalyse hétérogène où l'activation est réalisée par voie thermique, celle de la photocatalyse hétérogène, c'est une activation photonique qui est utilisée. Son principe largement admis, repose sur l'irradiation du semi-conducteur par des photons d'énergie supérieure ou égale à celle de sa bande interdite. De cette absorption résulte une activation du semi-conducteur. Cette dernière se traduit par le passage d'un électron de la bande de valence à la bande de conduction, donnant ainsi naissance à une paire d'électron/trou [132]. Ces deux porteurs de charge peuvent soit se recombiner en dégageant de la chaleur, soit se séparer pour réagir avec des espèces adsorbées à la surface du semi-conducteur. C'est en fait, cette étape qui confère au solide son activité photocatalytique. Il faut indiquer que la séparation est induite par la zone de charge d'espace formée vers la surface du semi-conducteur. Sur la Figure I.5 sont représentés les phénomènes qui se produiraient lors de la réaction de photocatalyse.

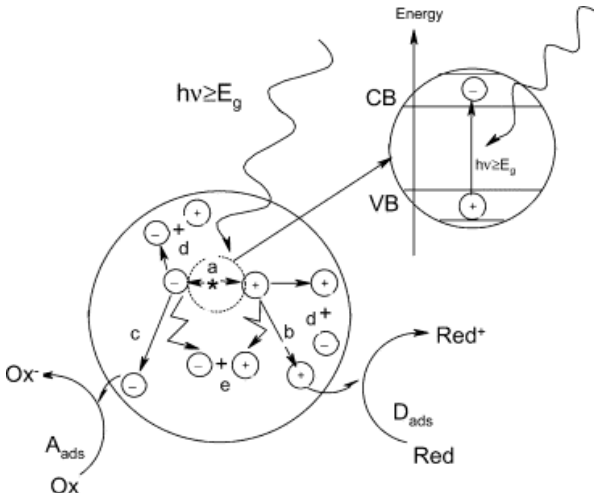


Figure I.4: Schéma des principaux processus se déroulant à la surface d'une particule de semi-conducteur :(a) génération de paire électron trou, (d) oxydation d'un donneur d'électron (D) (réducteur), (c) réduction d'un accepteur d'électron (A) (oxydant), (b) et recombinaison électron/trou en surface et dans le grain de TiO2 respectivement [133].

Les paires électron-trou formées réagissent avec les molécules adsorbées (étape 3) en surface du grain de TiO2. Les électrons générés par l'excitation lumineuse peuvent réduire un accepteur d'électron (oxydant) et les trous peuvent oxyder un donneur d'électron (réducteur) selon les réactions suivantes:

$$TiO_2 + h\upsilon \rightarrow e^- + h^+ \qquad \text{(Eq.I.19)}$$

$$\text{Ox adsorbé} + e^- \rightarrow Ox^{\bullet -} \qquad \text{(Eq.I.20)}$$

$$\text{Red adsorbé} + h^+ \rightarrow Red^{\bullet +} \qquad \text{(Eq.I.21)}$$

Comme la montre la figure I.6, la formation d'espèces très réactives à la surface du semi-conducteur est le résultat d'une interaction entre les molécules d'eau, les groupements hydroxyle ou les molécules d'oxygène adsorbées à la surface du photocatalyseur [126-132, 134,135]. Plusieurs auteurs ont mis en évidence la formation d'intermédiaires hydroxylés confortant l'hypothèse d'une oxydation par les radicaux hydroxyles formés à la surface. Dans d'autres études, l'hypothèse de l'attaque du polluant par les radicaux super oxydes a été étayée. Dans la description globale de la réaction de photocatalyse, le mécanisme de Langmuir-Hinshelwood s'avère comme le formalisme le plus probable. Certains auteurs notent qu'il existerait d'autres hypothèses pour expliquer les résultats cinétiques observées.

Rapport-gratuit.com
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES

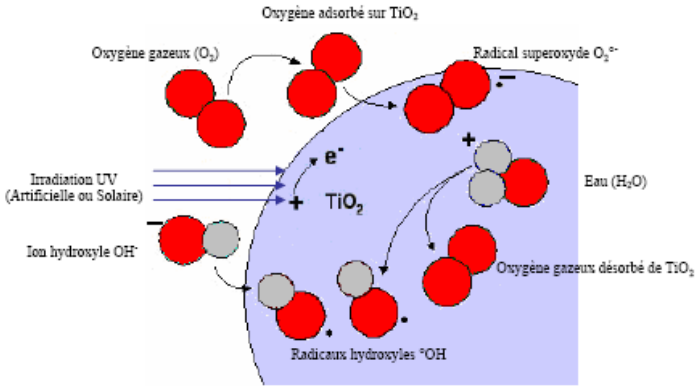


Figure I.5: formation de radicaux hydroxyle et superoxyde à partir d'eau, d'oxygène dissout et d'ions hydroxyle [133]

Sur le plan pratique aussi bien à l'échelle du laboratoire ou industrielle concernant l'efficacité de la technique comme moyen de dépollution des eaux, la cinétique des dégradations dépend de cinq principaux facteurs qu'il faudrait optimiser [126,136]:

1-la masse de catalyseur mise en jeu lorsque ce dernier est sous forme de poudre

2-la longueur d'onde et rayonnement lumineux ; la nature de la source d'irradiation

3-l'intensité du rayonnement lumineux

4- la matrice dans laquelle se trouve le polluant ainsi que sa concentration initiale

5-la géométrie et les dimensions du réacteur

Dans l'objectif d'améliorer l'activité photocatalytique du TiO2 ou de lui conférer une autre propriété catalytique ou encore d'élargir son domaine d'absorption notamment au domaine du visible, certains auteurs ont adjoint au photocatalyseur des métaux tels que le platine et l'argent avec des proportions allant des fois jusqu'à 2% en poids [126].

IV. LE PHOTOCATALYSEUR: TiO2

Jusqu'à présent, le dioxyde de titane semble représenter le solide photo-actif qui a donné les meilleurs résultats lors de la photodégradation de polluants aussi bien en phase liquide qu'en phase gazeuse. Sa stabilité dans différentes conditions expérimentales, son prix peu élevé et son caractère inoffensif sont les atouts de ce matériau. Il faut noter cependant qu'utilisé sous forme de poudre, il est difficile de l'éliminer à la fin du traitement, car formant une solution colloïdale. Une génération de nouveaux photacatalyseurs a vu le jour depuis une dizaine d'années. Ils sont commercialisés par plusieurs firmes européennes, américaines et canadiennes. Le dioxyde de titane est déposé sur des supports acier, tissu, papier semble encore donner entière satisfaction. Cette nouvelle préparation permet d'éviter l'étape de la nanofiltration très onéreuse.

De point de vue chimique, le TiO2 appartient est un oxyde de métaux de transition.

C'est un produit utilisé dans différents domaines, notamment dans les peintures, les plastiques et l'industrie du papier comme pigment blanc. Il rentre également dans les produits pharmaceutiques tels que les dentifrices, excipient pour comprimés et gélules ou encore dans l'agroalimentaire comme colorant.

Le TiO2 existe sous plusieurs formes allotropiques selon la température de prétraitement et dont les principales sont l'anatase, brookite et rutile figure I.7. L'anatase (structure tetragonale) est prédominant lorsque la température est inférieure à 600°C. A mesure que la température augmente, la forme brookite instable (structure orthorhombique) se forme. La forme rutile (structure tétragonale) devient prédominante autour de 900°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 [137-140].

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 [141,142].

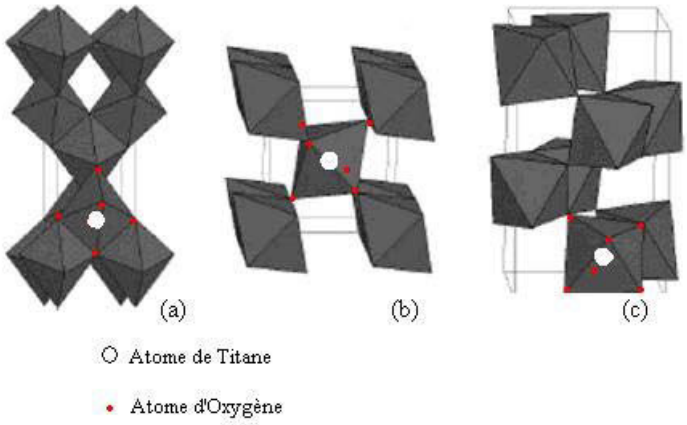


Figure I.6: Structure cristalline des trois formes allotropiques les plus courantes de TiO2: anatase (a), rutile (b) et brookite (c).

V. LES COMPOSES ORGANIQUES TRAITES PAR PHOTOCATALYSE

L'origine de la photocatalyse environnementale remonte aux travaux de Honda et Fujishima de 1972 [128]. Ces auteurs ont révélé les propriétés électrochimiques du dioxyde de titane. Ils ont montré qu'il serait possible de produire de l'hydrogène à partir de l'eau. Pour favoriser cette formation ils ont introduit dans le milieu des molécules organiques présentant une affinité vis-à-vis de l'oxygène naissant. Une analyse approfondie des résultats obtenus à

l'époque a montré que lorsqu'il y a de l'hydrogène formé, ce dernier proviendrait non pas de la photodécomposition de la molécule d'eau mais plutôt de la disparition de la molécule sacrificielle.

Depuis, les études réalisées dans ce domaine se sont orientées vers la dégradation des molécules les plus diverses en présence du dioxyde de titane et d'autres matériaux. Les équipes de Techner [143] et de Pichat [125] de Lyon ont été parmi les premières en France à s'intéresser à l'étude des réactions d'oxydation par photocatalyse.

Aujourd'hui des milliers d'articles ont été publiés dont la plupart concernent la dégradation de molécules potentiellement dangereuses [144]. Plusieurs auteurs ont passé en revue les différents composés traités par photocatalyse hétérogène. Ces polluants sont alors classés soit par leur nature chimique soit par leur domaine d'utilisation. Ainsi D.F. Ollis et H. Al-Ekabi [145] ont dressé un panorama de large éventail d'application potentielle pour l'eau, notamment, destruction et extraction de contaminants, la déposition et la récupération des métaux et enfin la stérilisation et la désinfection. Récemment, Gaya et al [146] a dressé une liste de composés organiques traités par photocatalyse hétérogène (Tableau I.5).

Tableau I.4 : Dégradation photocatalytique des molécules organiques par photocatalyse hétérogène

Classe de contaminants	**Composé**	**Résultats et points marquants**	**RRéf**
Aldéhydes	Acétaldéhyde	La photominéralisation sur film de TiO2 dépasse F-TiO2. la fluorisation de la surface cause une inhibition de l'adsorption	[147]
	Formaldéhyde	CO et CO2 issue de la dégradation s'adsorbent sur TiO2 et cause une désactivation du catalyseur	[147]
Acides Carboxyliques	acide phenoxyacétique et acide 2,4,5-phenoxyacetique	Degussa P-25 était plus efficace que Hombicat UV 100, Millenium Inorganic PC500 et Travancore	[148]
	acide Oxalique	Effet Synergétique de la combinaison de la sonolyse et photocatalyse sous atmosphère d'Argon. H_2 et CO sont obtenus en plus du CO_2. H_2O_2 joue un rôle significatif dans le processus	[149]
Chloroanilines	2-Chloroaniline	Lente dégradation à faible pH dans le système UV/TiO2/H2O2. l'excès de H2O2 retarde la dégradation	[150]
acides Chlorocarboxyliques	Acide Monochloroacétique	Dans le système Ozonation/photocatalyse, O3 montre	[151]

		grande affinité d'électron ce qui améliore la vitesse de dégradation. O3 ne se décompose pas par l'irradiation UV dans ce système.	
Cétones	Acétone	L'application de l'ultrason n'influence pas la photoxydation de l'acétone	[152]
Ethers	Methyl tert-butyl ether (MBTE)	L'acétone,tert-butyl formate et tert-butyl alcool sont déterminés comme intermédiaires	[153]
Phénols	Phénol	TiO2 ne favorise pas la dégradation à des concentrations supérieures à 100 ppm. Les radicaux actives dans le mécanisme sont confirmés d'être $H^{\cdot}$ et $HO^{\cdot}$	[134]
Flourophénols	4-Fluorophénol	L'efficacité des anions oxydant et des cations est respectivement dans l'ordre suivant : IO4− > BrO3− > S2O8 2− > H2O2 > ClO3- et Mg2+ > Fe3+ > Fe2+ > Cu2+.	
Chlorophénols	2-Chlorophenol	Dégradation photoelectrocatalytique utilisant TiO2 déposé sur feuille de Ti comme anode et Pt comme cathode, plus efficace en milieu acide et augment linéairement avec l'intensité lumineuse.	[155]
	4-Chlorophenol	Degussa P-25 montre la meilleure efficacité. L'unité pilote solaire et le réacteur de laboratoire indiquent une cinétique du 1er ordre. quelques intermédiaires et rapide abattement du TOC sont observés pour l'unité pilote solaire qui travail avec une concentration optimale du catalyseur.	[156]
	2,4-Dichlorophenol	Deux modèles de cinétique de dégradation du 2,4-dichlorophenol par suspension de Degussa P25 sont proposés tenant compte de différentes variables; pH, radiation et concentration TiO2.	[157]
	mélange de 4-chlorophenol,2,4 dichlorophenol, 2,4,6-trichlorophenol et pentachlorophenol	Dégradation séquentielle photochimique/biologique prouvée utile. Il n'y avait aucun enlèvement du chlorophénol avec H2O2 ou TiO2 seuls.	[158]
Fongicides	Fenamidone	TiO2 déposé sur des fibres optiques est utilisé. Lente dégradation photocatalytique du fenamidone est observée. COO_{-} et SO_4^{2-} sont identifiés dans le réacteur.	[159]
Herbicides	Isoproturon	Dégradation par Degussa-25 plus	[160]

		rapide que par Hombicat 100 et augmenté par addition des accepteurs d'électrons. La dégradation est lente sous illumination solaire.	
Perfluoroaliphati-ques	Acide triflouroacétique, acide sulfonique de nonafluorobutane et heptadecaflourooctane	Les acides perfluorosulphoniques sont persistants sous les conditions expérimentales étudiées. L'acide phosphotungstique augmente la minéralisation à pH très acide. L'évolution du CO2 dépende de la présence d'oxygène moléculaire pour le processus.	[161]
Pharmaceutiques	Tétracycline	Le composé est résistant à la photolyse. Photocatalyse par une suspension de 0.5 g/l de TiO2 montre une dégradation rapide. L'irradiation de la solution inhibe l'activité des microorganismes	[162]
	Lincomycin	la photocatalyse solaire est couplée à la séparation membranaire pour éliminer le catalyseur, la photoxydation suit une cinétique du pseudo-premier ordre.	[163]
Polymères	Polyvinylpyrollidone (PVP)	Trois étapes majeures sont identifiées pour la photominéralisation du PVP; Adsorption, fendage d'anneau principal et d'anneau de lactame causés par l'attaque $OH^{\cdot}$ et $OOH^{\cdot}$ et finalement la conversion d'amine à NH^{4+} et $NO^{3-\cdot}$	[164]

V.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 [165].

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 êtres 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 ». La figure I.8 illustre chemin réactionnel de la dégradation photocatalytique de l'acide malique proposé par Tahiri [166].

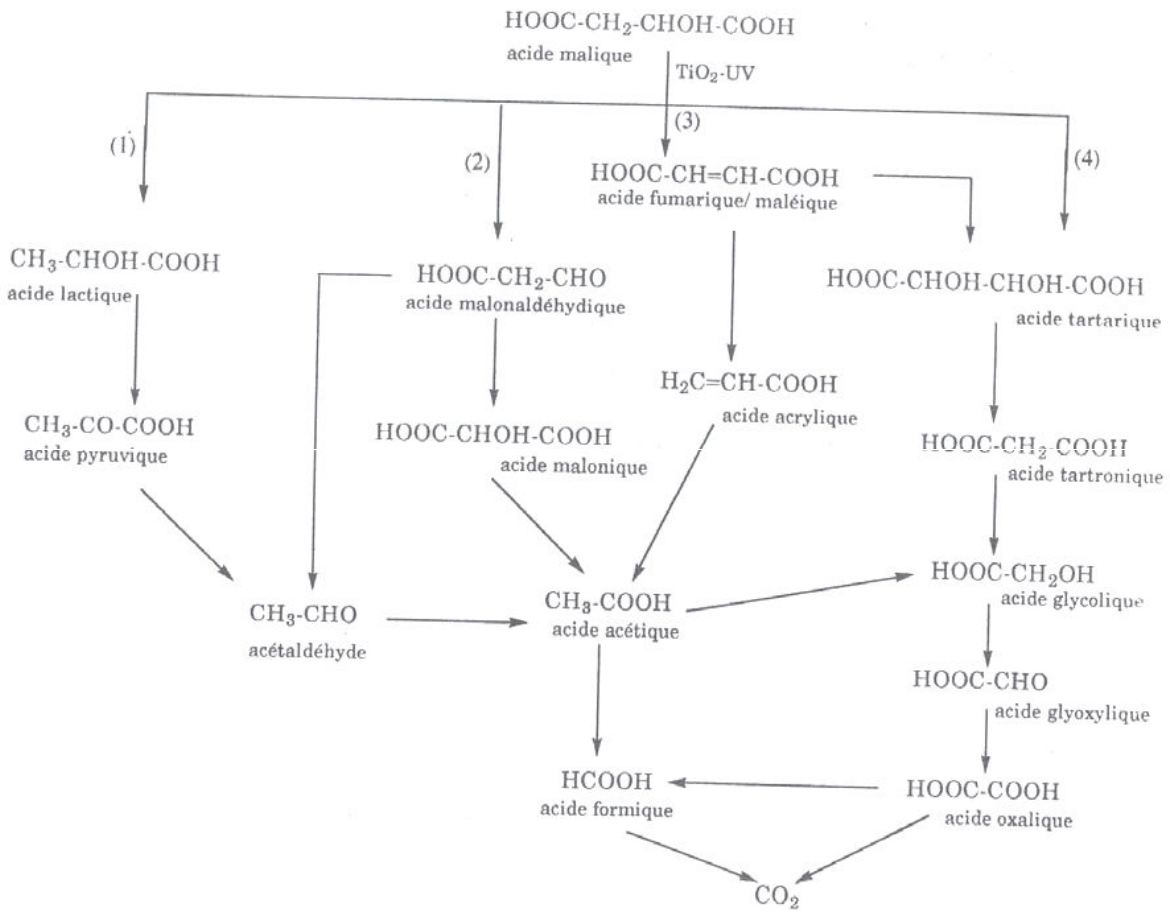


Figure I.7: Chemin réactionnel de la dégradation photocatalytique de l'acide malique [166].

V.2. Phénols, acide benzoïque et dérivés (composés aromatiques)

La dégradation du phénol et de ses dérivés a été largement étudiée [167-170] 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 $OH^{\cdot}$ et l'hydroxylation du cycle comme première étape de la dégradation [171,172]. Pour des concentrations très élevées, supérieures à 1g/L, la surface de TiO2 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 hydroxyle 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 [172]. La figure I.9 illustre le chemin réactionnel de la dégradation photocatalytique du 2-naphtol [173].

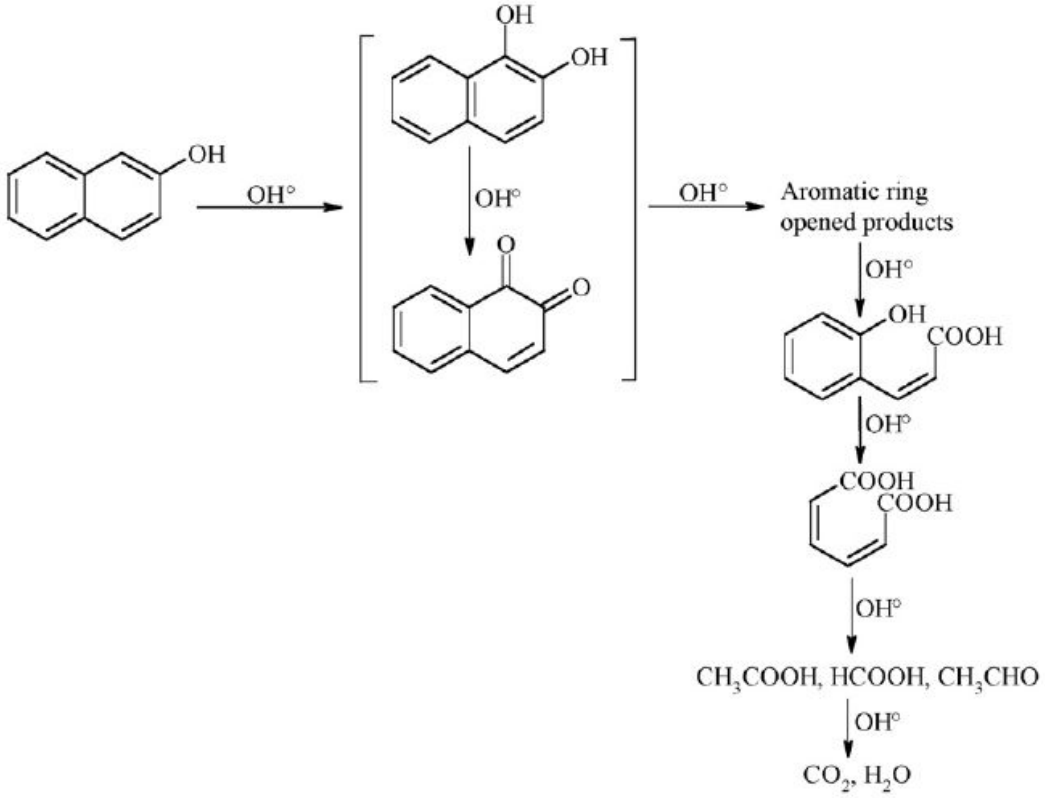


Figure I.8 : Chemin réactionnel de la dégradation photocatalytique du 2-naphtol [173].

V.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 [174,175]. La minéralisation complète a toutefois été atteinte.

La figure I.10 illustre le chemin réactionnel de la dégradation photocatalytique du Dichlorvos [176].

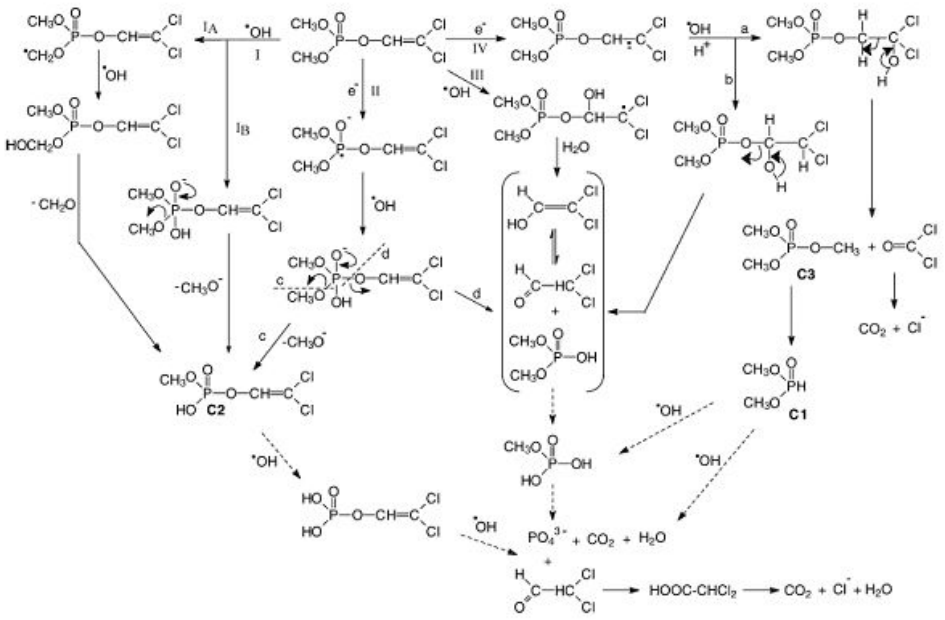


Figure I.9 : Chemin réactionnel de la dégradation photocatalytique du Dichlorvos [176].

V.4. Composés azotés

La dégradation des composés azotés comme les amines ou les amides par photocatalyse conduit à la formation de NH^{4+}, NO^{3-} ou N2 selon le pH, la concentration en oxygène dissout et l'état d'avancement de la réaction [177]. Par exemple, les groupements amines et amides sont majoritairement minéralisés en ions NH4+ alors que les groupes hydroxylamine du N-hydroxysuccinimide étaient majoritairement convertis en ions NO^{3-} [178].

Il a aussi été prouvé que, dans le cas de composés (ici l'amaranthe, colorant alimentaire) présentant une fonction azoïque (double liaison -N=N-), l'azote de la double liaison était directement minéralisé et dégagé sous forme de diazote N_2 [179]. La rupture de la liaison C-N semble plus rapide que la rupture de la liaison C-C par photocatalyse.

Il faut également aborder le cas du cycle triazinique, comportant trois atomes de carbone et trois atomes d'azote, ce cycle, de part sa très grande stabilité chimique, est une des seules structures non dégradable par photocatalyse [180]. Avec les composés contenant des liaisons fluor-carbone. Ces liaisons C-F sont elles aussi très stables et non dégradables photocatalytiquement.

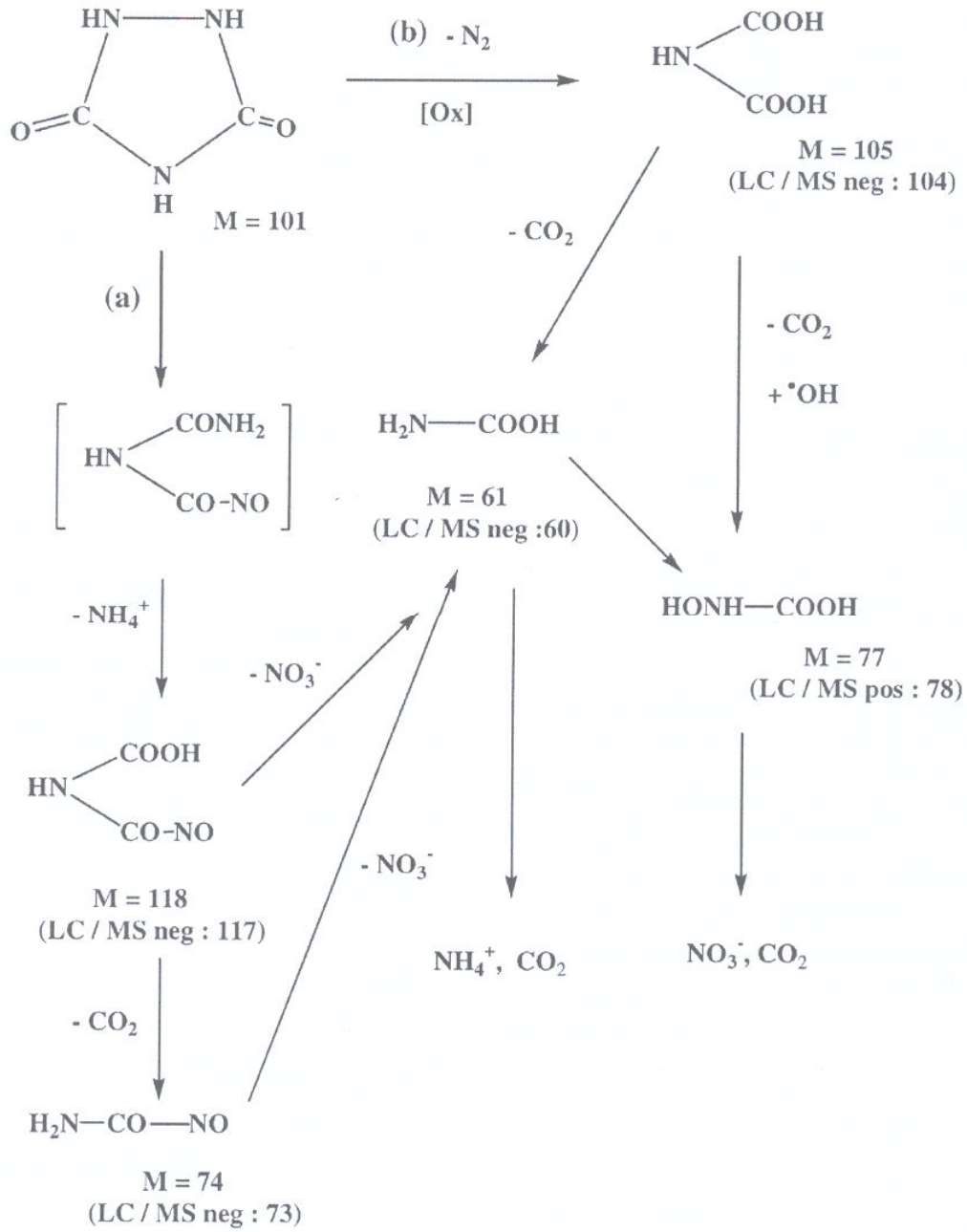


Figure I.10: Chemin réactionnel de la dégradation photocatalytique du TRIANE [181].

V.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 [182-185], le sujet est assez peu exploré dans la littérature. L'oxydation photocatalytique du 2-methythiophene a, par exemple, été effectuée dans une suspension aqueuse de TiO2, 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. Des

études concernant la dégradation d'un pesticide organique contenant des atomes souffre ont montré que les groupements soufrés étaient convertis en ions sulfates SO4 2− [186]. La figure I.12 illustre le chemin réactionnel de la dégradation photocatalytique du Méthyle parathion [187].

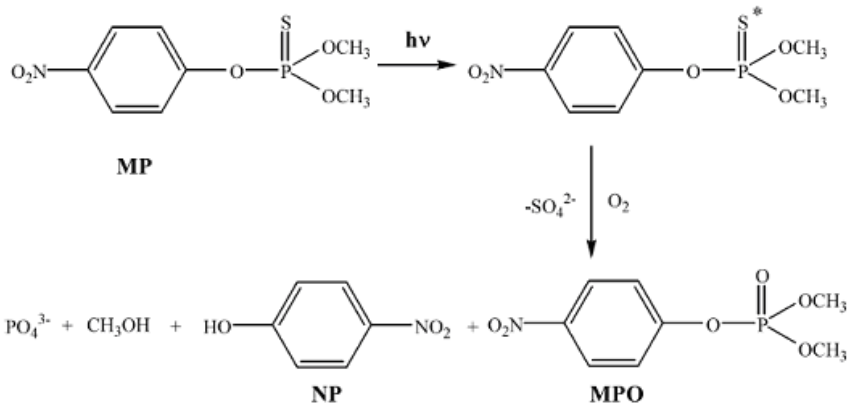


Figure I.11: chemin réactionnel de la dégradation photocatalytique du méthyle parathion [187].

V.6 Colorants et pigments

Les études de dégradation photocatalytique réalisées sur cette famille de polluants sont nombreuses, car ces composés représentent un groupe relativement large de composés chimiques organiques rencontrés dans pratiquement toutes les sphères de notre vie quotidienne. Le tableau I.6 suivant donne quelques exemples de colorants étudiés.

Tableau I.5 : Dégradation photocatalytique de quelques colorants par photocatalyse hétérogène

Colorants	**Résultats et points marquants**	**RRéf**
Orange acide8 Rouge acide1	Dégradation Sono-photocatalytique plus rapide que dégradation photocatalytique suivie par sonolyse	[188]
ChrysoidieY	Degussa P-25 plus efficace que ZnO dans la photominéralisation du colorant à l'échelle laboratoire.	[189]
Bleu de méthylène, Orange de méthyle, Indigo carmine,Bleu ciel Chicago,	Le TiO2 immobilisé sur le verre est utilise. Le bleu ciel Chicago est le plus résistant à la dégradation, et l'orange de méthyle est éliminé plus rapidement.	[191]
Bleu de méthylène Rouge Réactif 195 Jaune réactif 145	La photodégradation solaire par film immobilisé de TiO2 suit une cinétique de réaction de pseudo-premier ordre. La vitesse de décoloration du bleu de méthylène est deux fois plus rapide que pour Jaune réactif 145	[192]
Orange réactif 4	La dégradation est augmentée par ajout des accepteurs d'électron comme H2O2; (NH4)2S2O8 et KBrO3. l'addition de Na2CO3 et NaCl inhibe la dégradation. La photodecoloration suit le modèle cinétique de Langmuir–	[193]

	Hinshelwood.	
Bleu de méthylène Bleu rémazol brillon Orange Congo	La vitesse de dégradation par de des nano-particule synthétisé de TiO2 est 20 fois plus grande pour Bleu remazol brillon, 4 fois plus grande pour le Bleu de méthylène et 1.6 fois plus grande pour Orange Congo, par rapport à Degussa P-25.	[194]
Jaune réactif 17 Bleu réactif 4 Rouge réactif 2	Degussa P25 est plus efficace que: TiO2 (Merck), ZnO, ZrO2, WO3 et CdS. Aussi bien l'irradiation solaire naturelle que UV puissent dégrader les colorants de manière efficace	[195]
Cristal Violet (Violet Basique 3)	Dégradation à 97% par irradiation UV pendant 105 min avec TiO2 et 99% avec TiO2 dopé avec Ag+. Dégradation à 88% après illumination pendant 10h par simulation de rayonnement solaire avec TiO2 dopé avec Ag+. La cinétique de dégradation suit le modèle cinétique de Langmuir–Hinshelwood.	[196]
Violet d'éthyle	Sept intermédiaires sont séparés et identifié	[197]
Safranine-T	Une diminution significative de la demande chimique en oxygène et de toxicité du colorant est observée.	[198]
Orange d'acridine Bromide d'Ethidium	Degussa P-25 montre une activité photocatalytique supérieure à PC300. la vitesse de dégradation est affectée par les additives inorganiques	[190]

VI. CHOIX DES PROCEDES AOP

Si sur le plan fondamental, toutes les techniques recensées sont efficaces, il reste à savoir la limite de chacune d'elles quant à leur applicabilité à grande échelle. Très peu d'études dans ce sens ont été consacrées à ce sujet. Legube et Hoang [199] ont dressé un bilan global sur la dégradation de trois molécules modèles (Chlorophénol, le nitrophénol et l'acide succinique) en utilisant soit la photolyse directe UV, oxydation par le système H_2O_2/UV, O_3 ou encore le système O_3/ UV. Ces auteurs ont conclu que l'ozonation simple est le procédé qui semble le plus économique tout au moins lorsqu'il s'agit de dégrader le composé initial. Lorsque le composé à éliminer est réfractaire, l'apport du peroxyde d'hydrogène ou d'un catalyseur comme Fe^{2+} est toutefois indispensable.

Cette étude est à compléter en faisant appel aux autres techniques d'oxydation avancée. Ce qui est sur, c'est que une technique à elle seule ne peut être adaptée à tout type de molécule. Dans une étude réalisée sur la dégradation des nitrophénols par les procédés UV, UV/H_2O_2, Fe^{2+}/H_2O_2 et UV/Fe^{2+}/H_2O_2, il a été montré [200] en revanche que les procédés Fenton et photo-Fenton sont les plus économiques à efficacité égale (90% d'élimination de la concentration initiale). La même conclusion a été faite lors de la photominéralisation du colorant rouge azoïque 354 par plusieurs procédés [201].

Il est important de noter qu'un procédé à lui seul ne permet pas d'épurer une eau contaminée. Une technique va être intégrée dans une chaîne de traitement. La transformation de

polluants peu biodégradables en intermédiaires moins récalcitrants aux procédés biologiques peut aisément être réalisée par les POA's. Le tableau I.7 résume quelques atouts et inconvénients de ces POA's que nous avons relevés dans la littérature.

Tableau I.6 : Comparaison des principaux procédés d'oxydation avancée [202]

Technique	Avantages	Inconvénients
O3/UV	- Oxydant puissant - Production relativement simple - Formation de H2O2.	- Traitement très onéreux - Réactions limitées par le transfert de masse de O3 - Dégradation plus lente que par les radicaux HO• - Efficacité et durée de vie de la lampe limitée - Faible pénétration des UV dans eaux troubles - Sous produits d'oxydation inconnus - Minéralisation incomplète
Procédé Fenton	- Oxydant puissant - Décoloration rapide de la solution - Minéralisation des colorants Organiques	- Nécessite apport constant en H2O2 - Régénération du catalyseur limitée
H2O2/UV, H2O2/Fe3+/UV	- Source directe de radicaux hydroxyles - Activation par UV et/ ou sel de fer (II, III) - Rendement quantique de la photolyse ⍰ 1	-Transport, stockage et manipulation de H2O2 - Nécessite ajout réactif chimique - Efficacité et durée de vie de la lampe limitée - Coefficient d'absorption H2O2 faible - Eaux usées troubles posent des problèmes - Production de sous-produits inconnus
Photocatalyse Hétérogène	- Installation simple - Dégradation efficace des composés Organiques	-Application industrielle problématique à cause du rendement quantique faible - Limitation par le transfert de masse - Récupération nécessaire du photocatalyseur après réaction - Colmatage des filtres - Efficacité et durée de vie de la lampe limitée - Eaux usées troubles posent des problèmes
Électrocoagulation	-Faible quantité de produits chimiques -Élimination efficace des composés organiques	- Production de H2 à la cathode empêche la matière de précipiter -Agglomération d'hydroxydes insolubles

	-Grande efficacité du courant	- Formation de boues - Passivation de l'anode
Electro-Fenton	-Pas de réactif chimique excepté un catalyseur métallique (Fe^{3+}, Fe^{2+} par exemple) - Simple d'utilisation - Minéralisation efficace des composés Aromatiques	- Efficacité de courant diminue au cours du traitement - Évolution de la réaction parasite de production de H2 pour des courants trop forts - Précipitation de Fe^{3+} pour des pH trop élevés

VII. CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons donné une liste non exhaustive des molécules traitées par les techniques d'oxydation avancée. Nous avons rappelé aussi les principes de base de chacun de ces procédés. L'ensemble des résultats ont montré que ces POA, ont tous un point commun ; c'est la génération in-situ de radicaux hydroxyles. Ces derniers sont produits selon un mécanisme propre au système utilisé. Leur pouvoir oxydant élevé en fait des oxydants puissants et très réactifs pour la plupart des espèces chimiques. L'attaque de ces radicaux sur les polluants organiques initie un mécanisme radicalaire conduisant à la minéralisation par trois modes d'action: addition électrophile, abstraction d'atome d'hydrogène et transfert électronique.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[1] Encyclopédie UNIVERSALIS, Les colorants, 2003.

[2] H. Zollinger, Color chemistry, Syntheses, properties and applications of organic dyes and pigments. VCH, 1987.

[3] P. Cooper, Colour in dyestuff effluent, the society of dyers and colourists, Oxford: Aden Press, 1995.

[4] M. Capon, V. Courilleu, C. Valette, Chimie des couleurs et des odeurs, Nantes, Culture et technique, 1999.

[5] U. Pagga, D. Brown, Chemosphere 15(4) (1986) 479-491.

[6] DEPA (Danish Environmental Protection Agency), Survey of azo-colorants in Denmark, Toxicity and fate of azo dyes, 2000.

[7] C. Bauer, P. Jacques, A. Kalt, J. Photochem. Photobiol. A: chem. 140 (2001) 87-92.

[8] M. Stolte, M. Vieth, Acta Endosc. 31 (2) (2001) 125–130.

[9] C.F.I. Jabs, H.P. Drutz, Am. J. Obstet. Gynecol. 185 (6) (2001) 1368–1373.

[10] S. Moncada, R.M. Palmer, E.A. Higgs, Pharmacol. Rev. 43 (1991) 109–142.

[11] E.R. Nestmann, G.R. Douglas, T.I. Matula, C.E. Grant, D.J. Kowbel, Cancer Res. 39 (1979) 4412-4417.

[12] D. Kornbrust, T. Barfknecht, Environ. Mutagen. 7 (1985) 101-120.

[13] L. Rehn, Arch. Klin Chir. 50 (1895) 588-600.

[14] IARC (International Agency for research on cancer), Monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to human 29 (1982) Lyon, France.

[15] R.D. Combes, R.B. Haveland-Smith, Mutation Research/Reviews in genetic toxicology, 98(2) (1982) 101-243.

[16] M.A. Brown, S.C. Devito, Critical review in Environ. Sc. Techn. 12(3) (1993) 405- 414.

[17] S. Tsuda, N. Matsusaka, H. Madarame, Mutation Research 465 (2000) 11-26.

[18] EPA, Integrated Risk Information System, Azobenzène CASRN 103-33-3, may 1998.

[19] B.P. Cho, T. Yang, L.R. Blankenship, Chem. Res. Toxicol. 16 (2003) 285-294.

[20] C. Fernandes, V.S. Lalitha, K.V.K. Rao, Carcinogenesis 12 (1991) 839-845.

[21] K.V.K. Rao, Toxicol. Lett. 81 (1995) 107-113.

[22] S.J. Culp, F.A. Beland, R.H. Heflich, Mutation research (506/507) (2002) 55-63.

[23] C. Yatome, T. Ogawa, D. Koga, E. Idaka, J. Soc. Dyers Colour 97 (1981) 166-168.

[24] K. Kwasniewska, Bull. Environ. Contam. Toxicol. 34 (1985) 323-330.

[25] J.A. Bumpus, B.J. Brock, Appl. Environ. Microbiol. 54 (1988) 1143-1150.

[26] W. Azmi, R.K. Sani, U.C. Banerjee, Enz. Microbioal Techn. 22 (1998) 185-191.

[27] W. Au, S. Parhak, C.J. Collie, T.C. Hsu, Mutation Research 58 (1978) 269-276.

[28] C.L. Jenkins, Arch. Environ. Health 40 (5) (1978) 7–12.

[29] O. Yoshida, T. Harada, M. Miyagawa, T. Kato, Igaku No. Ayumi 79 (1971) 421–422.

[30] D.L. Jeffords, P.H. Lance, W.C. Dewolf, Urology 9 (2) (1977) 180–181.

[31] J.C. Erickson, B.A. Widmer, Anesthesiology 29 (1968) 188–189.

[32] W.F. Kennedy, K. Wirjoatmadja, T.J. Akamatsu, J.J. Bonica, J. Urol. 100 (1968) 775–778.

[33] T.Y. Ng, T.D. Datta, B.I. Kirimli, J. Urol. 116 (1976) 132–133.

[34] K. Ikeda, Y. Sannohe, S. Araki, S. Inutsuka, Endoscopy 14 (4) (1982) 119–123.

[35] J. Hooson, I.F. Gaunt, I.S. Kiss, P. Grasso, K.R. Butterworth, Food Cosmet. Toxicol. 13 (2) (1975) 167–176.

[36] I.F. Gaunt, P. Grasso, I.S. Kiss, S.D. Gangolli, Food Cosmet. Toxicol. 7 (1969) 17–24.

[37] J.R. Broome, M.F. Callaham, J.R. Heitz, Environ. Entomol. 4 (1975) 883-886.

[38] M.F. Callaham, J.R. Broome, O.H. Lindig, J.R. Heitz, Environ. Entomol. 4 (1975) 837-841. [39] T.E. Fairbrother, H.W. Essig, R.L. Combs, J.R. Heitz, Environ. Entomol.10 (1981) 506-510.

[40] T.L. Carpenter, N.C. Respicio, J.R. Heitz, Environ. Entomol. 13 (1984) 1366-1370.

[41] J.B. Ballard, A.D. Vance, R.E. Gold, J. Econ. Entomol. 81 (1988) 1641-1644.

[42] J.G. Burg, J.D. Webb, F.W. Knapp, A.H. Cantor, J. Econ. Entomol. 82 (1989) 171-174.

[43] J.A. Hawkins, (1987) In: J.R. Heitz and K.R. Downum (Editors), Proceedings of a

Symposium sponsored by the Division of Agrochemicals at the 192nd meeting of the ACS, 7-12 September 1986, at Anaheim, CA. USA. Washington DC, pp. 1-339.

[44] J.A. Hawkins, M.C. Healey, M.H. Johnson-Delivorias, J.R. Heitz, Vet. Parasitol. 16 (1984) 35-41.

[45] J.A. Hawkins, R.R. Evans, T.J. Newby, M.H. Johnson-Delivorias T.D.L. Tyler, Vet. Parasitol. 17 (1985) 229-238.

[46] J.M. Jamison, K. Krabill, A. Hatwalkar, E. Jamison, C. Tsai, Cell. Biol. Int. Rep. 14 (1990) 1075-1084.

[47] J.R. Broome, M.F. Callaham, L.A. Lewis, C.M. Lander, J.R. Heitz, Comp. Biochem. Physiol. C: 51 (1975) 117-121.

[48] J.D. Spikes, R. Straight, Annu. Rev. Phys. Chem. 18 (1967) 409-436.

[49] T.P. Yoho, J.E. Weaver, L. Butler, Environ. Entomol. 2 (1973) 1092-1096.

[50] S.E. Manahan, Environmental chemistry, Ed (6), Lewis publisher, U.S.A., 1994.

[51] N.J. Willmott, J.T. Guthrie, G. Nelson, JSDC, 114 (1998) 38-41.

[52] R. Ganesh, Fate of azo dye in sludges. Th : Chim.: Virginia polytechnic institute and state university, (1992) p.193.

[53] Santé Canada, Chloration de l'eau, votre santé et vous, mars (1999).

[54] Santé Canada, Sous produits de désinfection (SPCD), Groupe de travail sur les SPCD, Novembre (1999).

[55] C. Mills, R.J. Bull, K.P. Cantor, rapport d'un groupe d'experts. Maladie chronique au canada, 19 (1998) p. 3.

[56] U.S. Environmental Protection Agency, Manual Best management practices for pollution prevention in the textile industry, EPA/625/R-96/004, Septembre (1996).

[57] N. Azbar, T. Yonar, K. Kestioglu, Chemosphere, 2004, 55, 1, 35-43.

[58] S. Barclay, C. Buckley, Waste minimization guide for the textile industry, a step towards cleaner production, The pollution research group, University of Natal Durban, South Africa, For the south African. Water Research Commission, 1 (2000).

[59] T. Kurbus, Y.M. Slokar, A.M. Le Marechal, Dyes Pigments 54 (2002) 67-78.

[60] R.K. Sani, U.C. Banerjee, Enzyme and microbial Tech. 24 (1999) 433-437.

[61] U. Pagga, K. Taeger, Wat. Res. 28(5) (1994) 1051-1057.

[62] H.R. Hitz, W. Huber, R.H. Reed, J. Soc. Dyers and colorists 94(2) (1978) 71-76.

[63] E. Weber, N.L. Wolfe, Environ. Toxicol. Techn. 6 (1987) 911-920.

[64] C.M. Carliell, S.J. Barclay, N. Naidoo, Water SA 21(1) (1995) 61-69.

[65] M.C. Venceslau, S. Tom, J.J. Simon, Environ. Technol. 15 (1994) 917-929.

[66] C. Raghavacharya, Chem. Eng. World 32 (1997) 53-54.

[67] J.S. Taylor, E.P. Jacobs, Water treatment membrane processes, McGraw-Hill, New York, (1996) p. 9.1-9.70.

[68] V. Calabro, G. Pantano, R. Kang, R. Molinari, E. Drioli, Desalination 78(2) (1990) 257-277. [69] B. Van Der Bruggen, L. Lejon, C. Vandecasteele, Environ. Sci. Techn. 37(17) (2003) 3733-3738.

[70] C. Anselme, E.P. Jacobs, Water treatment membrane processes, McGraw Hill, New York, (1996) p. 401-1087.

[71] P.C. Vendevivere, R. Bianchi, W. Verstraete, J. Chem. Technol. Biotechnol. 72 (1998) 289-302.

[72] W.W. Eckenfelder, Chemical oxidation, Lancaster: Eckenfelre, Bowers, Roth, Technomic Publishinf Company Inc., (1992) p. 1-10

[73] E. Neyens, J. Baeyens, M. Weemaes, B. De Heyder, J. Hazard. Mat. 98 (2003) 91-106.

[74] K. Hamada, M. Nishizawa, D. Yoshida, M. Mitsuishi, Dyes Pigments 36 (1998) 313-322.

[75] Y.J.M. Montgomery, Consulting engineers, INS: Water traitement principales and designs, Ed. J. Wiley & Sons, New York. 1985.

[76] W.J. Jr. Weber, P.M. Mc Ginley, L.E. Katz, Water Res. 25 (1991) 499-528.

[77] R. Calvet, M. Terce, J.C. Arvieu, Ann. Agron 31 (1980) 385-427.

[78] M.A. Ferro-Garcia, J. Rivera-Utrilla, I. Bantista-Toledd, A.C. Moreno-Castilla, Langmuir 14 (1998) 1880-1886.

[79] R. Calvet, M. Terce, J.C. Arvieu, Ann. Agron. 31 (1980) 33-62.

[80] S.U. Khan, Fundamental aspects of pollution control and environmental science 5 (1980), Elsevier, New York.

[81] R. Morel, I.N.R.A. (1989) 29-117.

[82] N. Senesi, Y. Chen. (1989) N. Senesi and Y. Chen, In: Z. Gerstl, Y. Chen, U. Mingelgrin and B. Yaron, Editors, Springer-Verlag, Berlin (1989), pp. 37–90.

[83] W.J. Weber, B.M. Vanvliet, In: Activated carbon adsorption of organic from the aqueous phase, Ed. I.H. Suffet, M.J. Mc Guire1.

[84] C.H. Giles, D. Smith, J. Colloid Interf. Sci. 47 (1974) 755-765.

[85] M. Belmouden, Thèse de Doctorat, Faculté des Sciences d'Agadir, 2000.

[86] W. Stumm, J.J. Morgan, Aquatic chemistry, Ed.2, Wiley inter-science J., Wiley & sons (1981).

[87] [Benefield et coll., 1982].

[88] [Memento technique, 1989] :

[89] [Smisek, 1970 ; Jelly, 1977 ; De Laat, 1988] :.

[90]] [Smisek, 1970 ; De Laat 1988 ; Cookson, 1978]

[91] [Cookson, 1978 ; De Laat, 1988]

[92] [Snoyink, 1967 ; Matson, 1971].

[93] [Cookson, 1978 ; De Laat, 1988

[94] [Cookson, 1978 ; De Laat, 1988].

[95] R. Andreozzi, V. Caprio, A. Insola, R Marotta, Catalysis Today 53 (1999) 51-59.

[96] C. Pétrier, A. Francony, Ultrasonics Sonochemistry 4 (1997) 295-300.

[97] S. Chiron, A. Fernandez-Alba, A. Rodriguez, E. Garcia-Calvo, Wat. Res. 34 (2000) 366-377. [98] N.H. Ince, G. TezcanlI, Dyes and pigments 49 (2001) 145-153.

[99] M. Tzitzi, D.V. Vayenas, G. Lyberatos, Wat. Sci. Tech. 28 (1994) 151-160.

[100] L. Szpyrkowicz, C. Juzzolino, S.N. Kaul, Wat. Res. 35 (2001) 2129-2136.

[101] F. Zhang, A. Yediler, X. Liang, A. Kettrup, Dyes and pigments 60 (2004) 1-7.

[102] D.R. Lide, Hanbook of chemistry and physics, Solubility of selected gases in water, (Ed. 79), Cleveland (OH): Chemical Rubber Co. (1999) p. 8-86.

[103] J.P. Duguet, C. Anselme, J. Mallevialle, Water Nagoya, ASPAC IWSA, (1989).

[104] H.J.H. Fenton, J. Chem. Soc. 65 (1894) 899-910.

[105] J.T. Spadaro, L. Isabelle, V. Renganathan, Envir. Sci. Techn. 26 (1994) 1389-1383.

[106] J. Bandara, C. Morrison, J. Kiwi, C. Pulgarin, P. Peringer, J. Photochem. Photobiol. A: chem. 99 (1996) 57-66.

[107] F.J. Benitez, J.L. Acero, F.J. Real, F.J. Rubio, A.I. Leal, Wat. Res. 35 (2001) 1338-1343.

[108] J.B. De Heredia, J. Torregrosa, J.R. Dominguez, J.A. Peres, Chemopshere 45 (2001) 85-90.

[109] F. Haber, J. Weiss, Proc. Roy. Soc. A. 134 (1934) 332-351.

[110] W.G. Kuo, Wat. Res. 26 (1992) 881-886.

[111] S.H. Lin, C.C. Lo, Wat. Res. 31 (1997) 2050-2056.

[112] R. Sauleda, E. Brillas, Appl. Catal. B: Environ. 29 (2001) 135-145.

[113] R. Hernandez, M. Zappi, J. Colucci, R. Jones, J. Hazard. Mat. 92 (2002) 33-50.

[114] A. Hong, M.E. Zappi, C.H. Kuo, D.O. Hill, ASCE J. Environ. Eng. 122 (1996) 58-62.

[115] J. Acero, J. Benitez, M. Gonzalez, R. Benitez, Ind. Eng. Chem. Res. 41 (2002) 4225-4232.

[116] S.F. Kang, C.H. Liao, H.P. Hung, J. hazard. Mat. 65 (1999) 317-333.

[117] G. Zhang, F. Yang, M. Gao, X. Fang, L. Liu, Electrochimica Acta 53(16) 5155-5161.

[118] Y. Zuo, Y. Hoigné, Environ. Sci. Technol. 26 (1992) 1014-1021.

[119] C. Karunakaran, P. Anilkumar, J. Molecular Catal. A: Chem. 265 (2007) 153-158.

[120] Y. Bessekhouad, D. Robert, J.V. Weber, J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 157 (2003) 47-53.

[121] F. Sunada, A. Heller, Environ. Sci. Technol. 32 (1998) 282-286.

[122] C. Shifu, Environ Sci. 17 (1996) 33-35.

[123] A. Fernandez, G. Lassaletta, V M. Jimenez, A. Justo, A R. Gonzalez-Elipe, J M. Herrman, H. Tahihi, Y. Aît Ichou, Appl. Catal. B: Environ. 7 (1995) 49-63.

[124] N. Takeda, N. Iwata, T. Torimoto, H. Yoneyama, J. Catal. 177 (1998) 240-246.

[125] J.M. Herrmann, J. Disdier, M.N. Mozzanega, P. Pichat, J. Catal. 60 (1979) 369-377.

[126] J.M. Herrmann, Catal. Today 53 (1999) 115-129.

[127] J.M. Herrmann, C. Guillard, P. Pichat, Catal. Today 17 (1993) 7-20.

[128] A. Fujishima, K. Honda, Nature 238 (1972) 37-38

[129] J.M. Herrmann, H. Courbon, P. Pichat, J. Catal. 108 (1987) 426-432.

[130] J.M. Herrmann, J. Disdier, P. Pichat, J. Catal. 113 (1988) 72-81.

[131] J.M. Herrmann, P. Pichat, in "Photocatalysis - Fundamental and Applications". N. Serpone, E. Pelizzetti, Eds, John Wiley and Sons (New-York), Chap. 8, (1989) 217-250.

[132] A. Mills, S. Le Hunte, J. Photochem. Photobiolo. A: Chem. 108 (1997) 1-35.

[133] Raphaël Huchon, Thèse de doctorat, Université Claude Bernard - Lyon 1.

[134] E. Pelizzetti, C. Minero, Electrochemica acta 38 (1993) 47-55.

[135] S. Kim, W. Choi, Environ. Sci. Technol. 36 (2002) 2019-2025.

[136] S. Malato, J. Blanco, A. Campos, J. Caceres, C. Guillard, J.M. Herrmann, A.R. Fernandez-Alba, Appl. Catal. B: Environ. 42 (2003) 349-357.

[137] R.R.acsa, J. Kiwi, Appl. Catal. B: Environ. 16 (1998) 19-29.

[138] D.S. Muggli, L. Ding, Appl. Catal. B: Environ. 32 (2001) 181-194.

[139] T. Ohno, K. Sarukawa, K. Tokieda, M. Matsumura, J. Catal. 203 (2001) 82-86.

[140] M. Formenti, F. Juillet, S.J. Teichner, Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de Paris 270 (1970) 138-141.

[141] R.I. Bickley, T. Gonzalez-Carreno, J.S. Lees, L. Palmisano, R.J.D. Tilley, J. Solid State Chem. 92 (1991) 178-190.

[142] U. Diebold, Surface Science Reports 48 (2003) 53-229.

[143] N. Djeghri, M. Formenti, F. Juillet, S. J. Techner, Faraday. Discuss. 70 (1980) 207.

[144] D.M. Blake, Bibliography of Work on the Photocatalytic Removal of Hazardous Compounds from Water and Air (2001).

[145] D.F. Ollis and H. Al-Ekabi Eds, Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air, Elsevier Science Publishers, Amsterdam, 1993, 421-434.

[146] U. I. Gaya, A. H. Abdullah, J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev. 9 (2008) 1–12

[147] H. Kim,W. Choi, Appl. Catal. B: Environ. 69 (2007) 127-132.

[148] H.K. Singh, M. Saquib, M.M. Haque, M. Muneer, D.W. Bahnemann, J. Mol. Catal. A: Chem. 264 (2007) 66-72.

[149] H. Harada, H. Tanaka, Ultrasonics 44 (2006) 385-388.

[150] W. Chu,W.K. Choy, T.Y. So, J. Hazard. Mater. 141 (2007) 86-91.

[151] D. Mas, P. Pichat, C. Guillard, F. Luck, Ozone: Sci. Eng. 27 (2005) 311-316.

[152] A.V. Vorontsov, E.N. Savinov, P.G. Smirniotis, Chem. Eng. Sci. 55 (2000) 5089-5098.

[153] M. Bertelli, E. Selli, Appl. Catal. B: Environ. 52 (2004) 205-212.

[154] K. Selvam, M. Muruganandham, I. Muthuvel, M. Swaminathan, Chem. Eng. J. 128 (2007) 51-57.

[155] Y. Ku, Y.C. Lee,W. U. Wang, J. Hazard. Mater. B138 (2006) 350-356.

[156] C. Guillard, J. Disdier, J.-M. Herrmann, C. Lehaut, T. Chopin, S. Malato, J. Blanco, Catal. Today 54 (1999) 217-228.

[157] B. Bayarri, J. Gimeınez, D. Curcoı, S. Esplugas, Catal. Today 101 (2005) 227-232.

[158] T. Essam, M. Aly Amin, O. El Tayeb, B. Mattiasson, B. Guieysse, Chemosphere 66 (2007) 2201-2209.

[159] A. Danion, J. Disdier, C. Guillard, O. Paı¨sseˇı, N. Jaffrezic-Renault, Appl. Catal. B: Environ. 62 (2006) 274-281.

[160] M.M. Haque, M. Muneer, J. Environ. Manage. 69 (2003) 169-176.

[161] R. Dillert, D. Bahnemann, H. Hidaka, Chemosphere 67 (2007) 785-592.

[162] C. Reyes, J. Fern´ andez, J. Freer, M.A.Mondaca, C. Zaror, S. Malato, H.D. Mansilla, J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 184 (2006) 141-146.

[163] V. Augugliaro, E. Garcıa-Lopez, V. Loddo, S. Malato-Rodrıguez, I. Maldonado, G. Marcıa, R. Molinari, L. Palmisano, Solar Energy 79 (2005) 402-408.

[164] S. Horikoshi, H. Hidaka, N. Serpone, J. Photochem. Photobiol. A 138 (2001) 69-77.

[165] D.S. Muggli, L. Ding, Appl. Catal. B: Environ. 32 (2001) 181-194.

[166] H. Tahiri, Thèse de doctorat, Faculté des Sciences d'Agadir, 1997.

[167] D. Robert, S. Parra, C. Pulgarin, A. Krzton, J.V. Weber, Appl. Surf. Sci. 167 (2000) 51-58.

[168] D. Chen, A.K. Ray, Appl. Catal. B: Environ. 23 (1999) 143-157.

[169] K. Wang, Y Hsiey, M. Chou, C. Chang, Appl. Catal. B: Environ. 21 (1999) 1-8.

[170] U. Stafford, K.A. Gray, P.V. Kamat, J. Catal. 167 (1997) 25-32.

[171] M.A. Fox, M.T. Dulay, Chemical Review 93 (1993) 341-357.

[172] 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.

[173] S. Qourzal, N. Barka, M. Tamimi, A. Assabbane, Y. Ait-Ichou, Appl. Catal. A 334 (2008) 386–393

[174] W.F. Jardim, S.G. Moraes, M.M.K. Takiyama, Water Res. 31 (1997) 1728-1732.

[175] V.B. Manilal, A. Haridas, R. Alexander, G.D. Surender, Water Res. 26 (1992) 1035-1038.

[176] E. Evgenidou, I. Konstantinou, K. Fytianos, T. Albanis, J. Hazard. Mater. B137 (2006) 1056–1064.

[177] G.K.C. Low, S.R. Mc Evoy, R.W. Matthews, Environ. Sci. Technol. 25 (1991) 460-467.

[178] K. Nohara, H. Hidaka, E. Pelizzetti, N. Serpone, Catal. Lett. 36 (1996) 115-118.

[179] M. Karkmaz, E. Puzenat, C. Guillard, J. M. Herrmann, Appl. Catal. B: Environ. 51 (2004) 183-194.

[180] C. Minero, V. Maurino, E. Pelizzetti, Res. Chem. Intermed. 23 (1997) 291-310.

[181] C. Guillard, S. Horikoshi, N. Watanabe, H. Hidaka, P. Pichat, J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 149 (2002) 155-168.

[182] K. Demeestere, J. Dewulf, B. De Witte, H. Van Langenhove, Appl. Catal. B: Environ. 60 (2005) 93-106.

[183] M. Sökmen, D.W. Allen, A.T. Hewson, M.R. Clench, J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 141 (2001) 63-67.

[184] R.L. Ziolli, W.F. Jardim, J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 155 (2003) 243-252.

[185] M.A. Abdel-Wahab, A.E.A.M. Gaber, J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 114 (1998) 213-218.

[186] E. Moctezumaa, E. Leyva, G. Palestino, H. de Lasa, J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 186 (2007) 71–84.

[187] H. Lachheb, E. Puzenat, A. Houas, M. Ksibi, E. Elaloui, C. Guillard, J.M. Herrmann, Appl. Catal. B: Environ. 39 (2002) 75-90.

[188] M. Mrowetz, C. Pirola, E. Selli, Ultrasonics Sonochem. 10 (2003) 247-254.

[189] M. Qamar, M. Saquib, M. Muneer, Desalination 171 (2004) 185-193.

[190] M. Faisal, M. Abu Tariq, M. Muneer, Dyes Pigments 72 (2007) 233-239.

[191] Z. Zainal, L.K. Hui, M.Z. Hussein, Y.H. Taufiq-Yap, A.H. Abdullah, I. Ramli, J. Hazard. Mater. B 125 (2005) 113-120.

[192] W.S. Kuo, P.H. Ho, Dyes Pigments 71 (2006) 212-217

[193] M. Muruganandham, M. Swaminathan, Sol. Ener. Mater. Sol. Cells 81 (2004) 439–457

[194] K. Nagaveni, G. Sivalingam, M.S. Hegde, G. Madras, Appl. Catal. B: Envir. 48 (2004) 83–93

[195] B. Neppolian, H.C. Choi, S. Sakthivel, B. Arabindoo, V. Murugesan, J. Hazard. Mater. B89 (2002) 303–317

[196] C. Sahoo, A.K. Gupta, A. Pal, Dyes Pigments 66 (2005) 189-196

[197] C.C. Chen, C.S. Lu, Y.C. Chung, J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 181 (2006) 120–125

[198] V.K. Gupta, R. Jain, A. Mittal, M. Mathur, S. Sikarwar, J. Coll. Interf. Sc. 309 (2007) 464-469

[199] B. Legube L. V. Hoang, les procédés d'oxydation avancés (POA) pour l'élimination des polluants organiques en milieu aqueux, Proceedings Eurodeur 2007.

[200] A. Goi, M. Trapido, Chemosphere 46 (2002) 913-922.

[201] M. Neamtu, A. Yediler, I. Siminicanu, M. Macoveanu, A. Kettrup, Dyes Pigment 60 (2004) 61-68.

[202] E. Zawlotzki Guivarch, Thèse de doctorat, Université de Marne-La-Vallée.

CHAPITRE II :

MATERIELS ET METHODE EXPERIMENTALES

II-1-Introduction :

Dans ce chapitre, nous exposons les réactifs et le matériel, ainsi que les méthodes expérimentales et analytiques, propres à chaque technique d'élimination de ce colorant : l'adsorption sur le charbon actif, photocatalyse.

II-2-Réactifs utilisés :

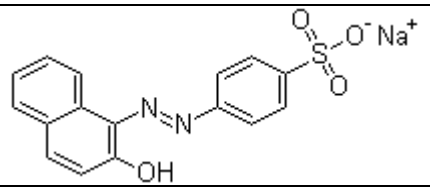
a) substrat :

Le choix étudié répond aux critères suivants :

-Solubilité élevée dans l'eau.
-Tension de vapeur faible.
-Analyse simple par spectrophotométrie UV/Visible.

Les propriétés chimiques et physiques de l'Orange II sont présentées dans le tableau suivant :

Tableau II.1 : Propriétés chimiques et physiques de l'Orange II.

Structure moléculaire	
Formule moléculaire	$C_{16}H_{11}N_2NaO_4S$
Poids Moléculaire (g/mole)	350.32
Point de fusion °C	164
solubilité dans l'eau (g/l)	116
Synonymes	Orange Acide 7 ; 4-(2-hydroxy-1-naphthylazo) benzènesulfonique sel de sodium acide; Sodium4-[(2-hydroxy-1-naphtyl)azo benzènesulfonate]

b) réactifs :

Les expériences menées dans le cadre de cette recherche et dans divers conditions ont nécessité les produits de qualités analytiques suivantes :

-Orange II ($C_{16}H_{11}N_2NaO_4S$) ……

-Peroxyde d'hydrogène (H_2O_2)……..(30%) Merck

-Acide sulfurique concentré (H_2SO_4)…….. (85%) Merck

-Hydroxyde de sodium (NaOH)……(65%) Prolabo

-Charbon actif (Végétal et animal)

-Acide nitrique concentré (HNO_3) …… (65%) Merck

-Nitrate de Sodium ($NaNO_3$)…… (99%) Fluka

-Acide acétique (CH_3COOH) ……(30%) Labosi

-Acide chlorhydrique (HCl) ……. (35%, d=1,18) Prolabo

-Photo catalyseur P25 (TiO_2) …… Degussa

-Photo catalyseur PC 500(TiO_2) …….....Millenium TIONA

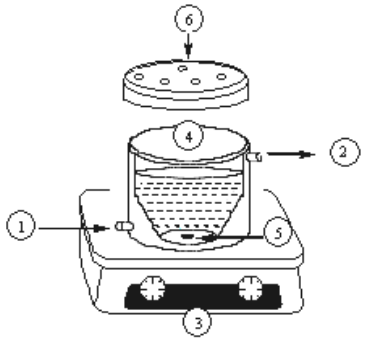
II-3- Dispositifs expérimentaux :

II-3-1- Adsorption :

Les expériences d'adsorption ont été réalisées dans un réacteur en verre muni d'une double enveloppe permettant une circulation d'eau (Figure II.1), à température ambiante (22±2°C) et à une vitesse d'agitation de 500 tours/minutes.

Il est à noter que le contrôle de la température a été effectué par simple lecture au thermomètre.

Par ailleurs pour assurer une bonne dispersion des particules solides du charbon actif, nous avons adopté la valeur de 0.2g/l (0.02g/l) pour le rapport solide/liquide.



1- Entré.
2- Sortie.
3- Agitateur.
4- Réacteur en verre.
5- Barreau magnétique.
6- Couvercle.

Figure II.1 : Réacteur d'adsorption.

II-3-2- Photocatalyse :

Les expériences d'irradiation ont été réalisées dans une enceinte cylindrique de 50 cm de hauteur et de 35 cm de diamètre, comprenant un réacteur tubulaire centré au milieu de 3 cm de diamètre et une lampe UV (PHILIPS TLD 15w/05, 365 nm). L'émission de cette lampe est caractérisée par un rayonnement polychromatique. Il est à préciser que tout le dispositif interne est placé dans le sens vertical de l'enceinte (Figure II.2).

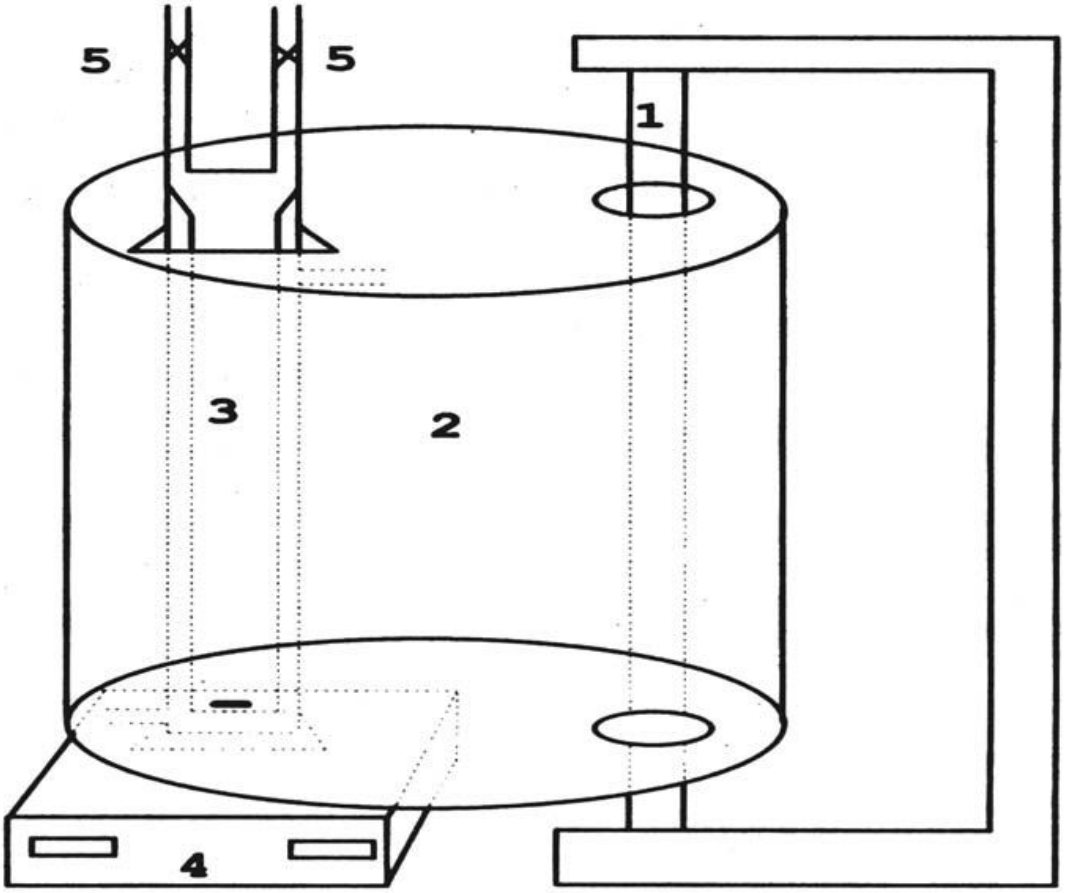


Figure II.2 : Réacteur de photocatalyse.

1. Lampe, 2. Cylindre à base elliptique, 3. Réacteur en pyrex 4. Agitateur, 5. Robinet de remplissage

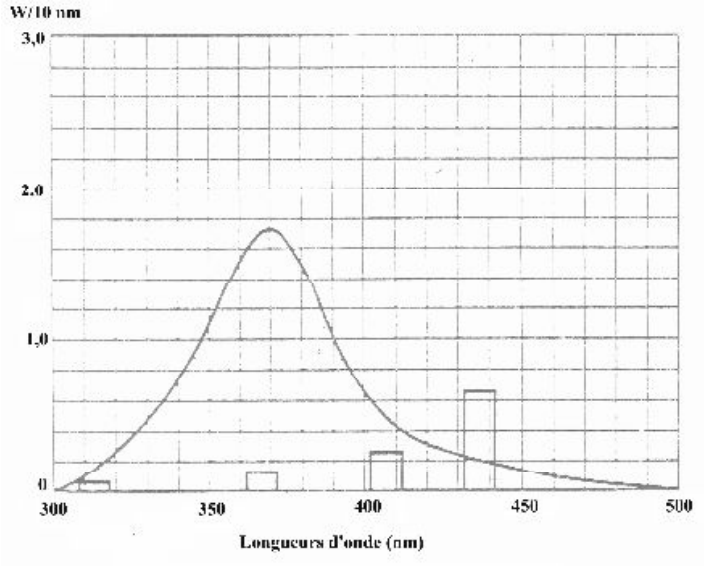


Figure II.3 : Spectre d'émission d'une lampe UV polychromatique (PHILIPS TLD 15w/05

II-4- Méthodologie expérimentale :

II-4-1- Préparation des solutions :

La solution mère en Orange II (5.10^{-4} M) a été préparée par dissolution de 175 mg dans 1L d'eau distillée. Les solutions filles devant servir à l'analyse, ont été obtenues par des dilutions successives jusqu'aux concentrations désirées. Des courbes d'étalonnage du colorant ont été établies pour déterminer les concentrations résiduelles pour les deux techniques expérimentales.

II-4-2- Préparation du support :

Les deux charbons d'origine végétale ou animale utilisés, ont été d'abord broyés dans un mortier et ensuite analysés par des tamis dans le but d'obtenir des particules fines. Les particules ainsi obtenues sont caractérisées par un diamètre compris entre 160 µm et 315 µm ($160 \leq d < 315$) pour le premier type et un diamètre supérieur à 315 µm pour le deuxième type. Egalement un diamètre supérieur à 315 µm (Tableau II.2).

Les propriétés physiques en particulier le diamètre des particules, déterminent les performances d'adsorption du charbon actif à éliminer les matières organiques. Ainsi, le CAP V_1 présente une granulométrie plus faible que les deux.

Avant son emploi, il a été séché à 105°C pendant 24 heures dans une étuve (HERAEUS).

Tableau II.2 : Diamètres des particules des trois charbons actifs étudiés.

Charbon actif	CAP V_1	CAP V_2	CAP A
Diamètre des particules (µm)	$160 \leq d \leq 315$	$d \geq 315$	$d \geq 315$

II-4-3- Démarche expérimentale :

En adsorption, le monde opératoire comporte les étapes suivantes :

-La préparation de la solution en colorant.

-L'introduction du support (CAP) dans l'erlenmeyer.

-La mise en agitation à température ambiante.

-Les prélèvements effectués aux temps de réaction voulu à l'aide de seringue munie de filtre qui permet la séparation de la phase solide et liquide.

-L'analyse du filtrat par spectrophotomètre UV/Visible.

En photochimie, le mode opératoire comporte les étapes suivantes :

-Préparation de la solution (100 ml).

-Introduction du photocatalyseur.

-mise en agitation a l'obscurité pendant 30 minutes.

-L'irradiation continue de cette solution à $300 \leq \lambda \leq 450$ nm.

-Les prélèvements effectués aux différents temps de réaction à l'aide d'une seringue suivi par filtration pour séparer les deux phases.

-Analyse par spectrophotomètre UV/visible.

Dans les deux cas, le nettoyage de toute la verrerie, a été réalisé par un rincage à l'eau distillée.

II-5- Méthode d'analyse :

II-5-1- pH métrie :

Les mesures du pH des différentes solutions ont été réalisées à l'aide d'un pH-mètre de laboratoire (jenway 3505). Au préalable, l'étalonnage a été effectué à l'aide de solutions tampons commerciales de pH 4,7 et 10.

II-5-2- Analyse par spectrophotomètre UV/Visible :

La détermination de la concentration des colorants est effectuée par dosage spectrophotométrique dans le domaine du visible, en utilisant la loi de Beer-Lambert :

$$\mathbf{A = Log\ I_0 / I = \varepsilon.C.L} \qquad \text{(Eq.II.1)}$$

Avec:

A : Absorbance, ε : Coefficient d'extinction spécifique du soluté, **L** : Epaisseur de la cellule optique et **C** : La concentration du soluté.

Le spectromètre utilisé est un appareil (OPTIZEN 3220 UV). La longueur d'onde du maximum d'absorption est 485 nm.

L'étalonnage a été réalisé, avec des concentrations en soluté variant de 10^{-4} à 10^{-5}, la courbe d'étalonnage de l'Orange II est donnée par la courbe de la figure II.4.

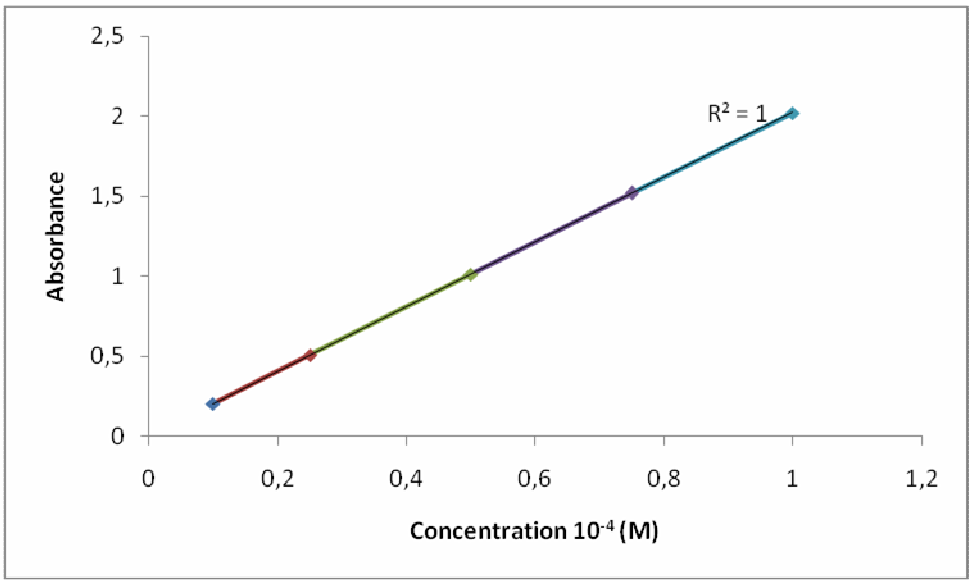


Figure II.4 : Courbe d'étalonnage au maximum d'adsorption.

CHAPITRE III :

RESULTATS ET DISCUSSION

III-1-Spectre UV-Visible de l'Orange II :

Le colorant utilisé dans cette étude est l'Orange II. Son spectre d'absorption de l'OII présente deux bandes dans le visible. La première à 485 nm correspond à la forme hydrazine et la seconde à 430 nm correspondant à la forme azoïque du colorant (Figure II.1).

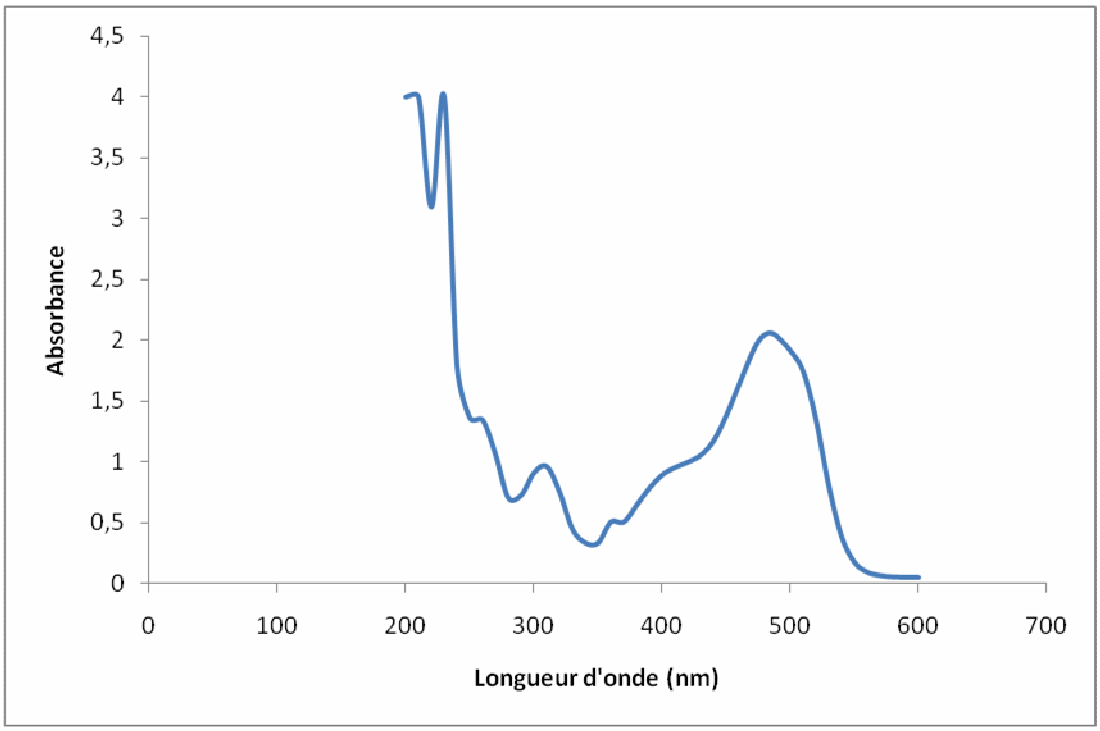


Figure III.1 : Le spectre d'absorption de l'Orange II dans le domaine visible à pH initial et $C=10^{-4}$ M.

Ces deux formes se trouvent en équilibre en solution et résultent du tautomèrisme intermoléculaire de la liaison d'hydrogène entre l'oxygène du groupement naphtol et le β-hydrogène du groupement azoïque (Figure II.2). D'autres bandes sont observées dans l'ultraviolet à 228 et 310 nm. Ces bandes correspondent aux transitions π–π* du cycle benzoïque et du naphtalène de l'OII [1].

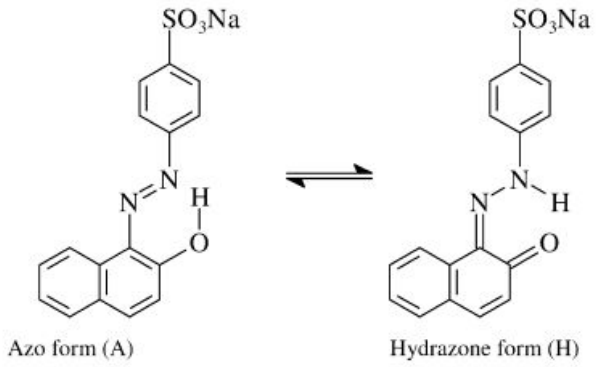


Figure III.2 : Forme tautomère.

III-2- Adsorption de l'Orange II sur le charbon actif :

III-2-1- Introduction :

L'efficacité de l'adsorption pour éliminer les colorants des rejets textiles a fait de cette technique une alternative idéale aux méthodes d'oxydation, lesquelles sont inefficaces lorsque la DCO est très élevée. Elle est d'autant plus intéressante lorsque l'adsorbant est abondant et peu coûteux. Or malgré son prix relativement élevé, le charbon actif est resté depuis longtemps le solide qui a été le plus sollicité au vue de ses capacités d'adsorption très importantes.

L'application du charbon actif en poudre ou en grains dans le domaine de traitement des eaux a commencé à se développer après la seconde guerre mondiale. Utilisé initialement durant la première moitié du siècle pour assurer la décoloration des eaux, le charbon actif a ensuite été employé pour ses propriétés adsorbantes dans le but d'éliminer les substances organiques dissoutes. Actuellement, il est mis en œuvre dans de très nombreuses stations afin d'affiner la qualité des eaux. Associé de plus en plus souvent à d'autres méthodes de traitement, le charbon actif est utilisé à la fois comme matériau adsorbant et comme support bactérien en vue de l'abaissement de la teneur en matière organique et de l'élimination de la matière organique biodégradable.

Plusieurs équipes de recherche ont testé un certain nombre d'adsorbants dans l'élimination des colorants [2-11]. Pour notre part, nous nous sommes intéressés au charbon actif, matériau très abondant, pour éliminer un colorant largement utilisés dans l'industrie de textile.
Notre objectif dans cette partie consiste à déterminer les caractéristiques du système adsorbant/adsorbat (charbon actif/colorant). Et le colorant c'est l orange II qui est une molécule référence des polluants de taille moyenne.

Après une brève présentation des principales caractéristiques de notre support étudié, nous exposerons les résultats obtenus lors de l'élimination de l'orange II par adsorption sur le charbon.

Dans ce chapitre nous rapporterons également l'influence de quelques paramètres de l'adsorption de l orange II sur le charbon actif.

L'objectif de cette partie, consiste à déterminer l'effet de certains paramètres :

pH, concentration en colorant, sur la capacité de rétention du charbon actif. Cette étude passe dans un premier temps par la détermination du temps de contact nécessaire pour atteindre l'équilibre d'absorption.

III-2-2- Cinétique d'adsorption :

De la mise en contact d'une suspension du charbon actif avec le colorant, résulte une interaction. A mesure que le temps s'écoule, la quantité adsorbée augmente.

Les cinétiques d'adsorption de l'orange II sur les trois supports ont été réalisées à pH initial de la solution pour une concentration initiale de 35 mg/l, avec des masses de charbon actif de 0.2g/l. La figure III.3 montre que la vitesse d'adsorption est rapide en début du processus et devient de plus en plus lente au cours du temps d'agitation pour atteindre l'équilibre. Les temps d'équilibre d'adsorption de l'orange II respectivement sur le Cap V_1, Cap V_2, Cap A sont : 60, 85, 105.

. On note que, les capacités d'adsorption de l'Orange II sur le Cap V_1 sont plus grandes par rapport à celle du Cap V_2 et Cap A. Cette différence est due à la nature du charbon actif et aussi a la taille du chaque support avec les particules de l'Orange II.

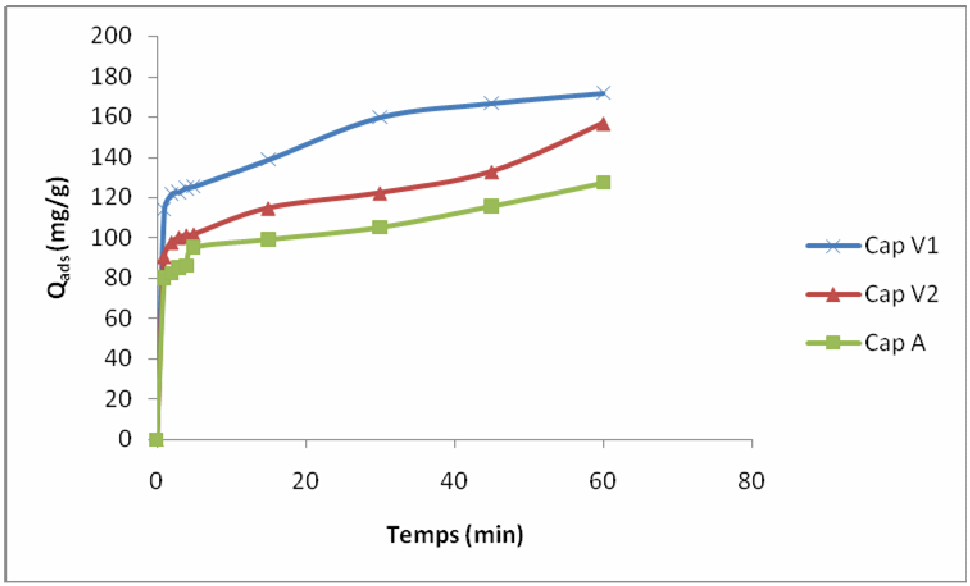


Figure III .3 : Cinétique d'adsorption de l'Orange II sur le charbon actif

III-2-3- Ordre cinétique de l'adsorption :

Plusieurs formalismes sont donnés dans la littérature pour décrire la cinétique d'adsorption. Nous avant utilisé dans cette étude, les lois cinétiques du premier et du deuxième ordre.

L'équation du modèle cinétique du premier ordre est de la forme [12] :

$$Log_{10}(q_e-q)=log_{10}\,q_e - \frac{K1}{2.303}t \qquad \text{(Eq.}III.1\text{)}$$

Avec qe et q (mg/g) respectivement les quantités de colorant adsorbées à l'équilibre et a un temps 't', et k1 (min-1) constant cinétique de la réaction d'adsorption.

Le tracé de log10 (qe-q) en fonction du temps pour le colorant donne une forme linéaire (figure III.4).

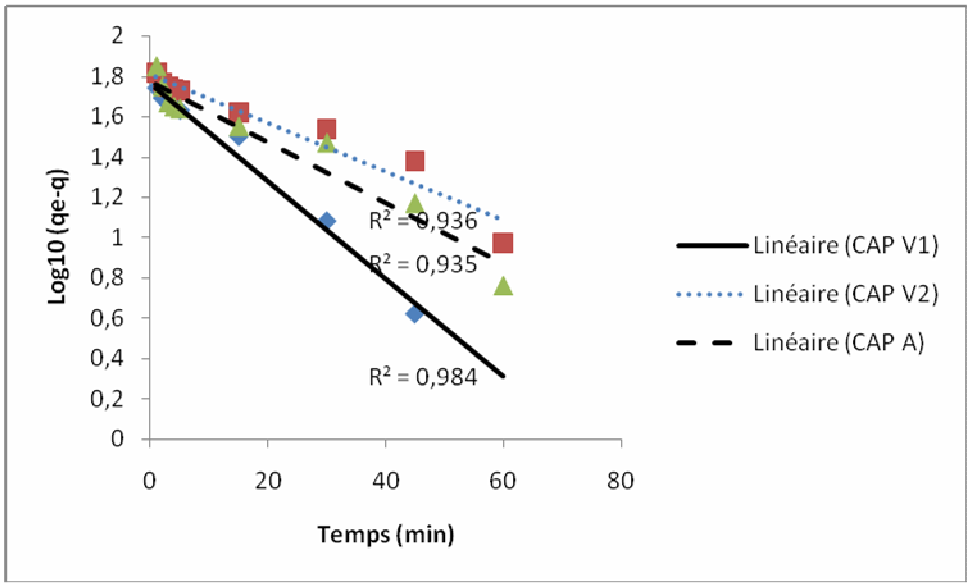


Figure III.4 : Tracé de la forme linéaire du modèle cinétique du premier ordre.

Les valeurs de k_1 ont été calculées à partir des pentes de ces droites.

L'équation du modèle cinétique du deuxième ordre est de la forme [13]:

$$\frac{dq}{dt} = K_2 (q_e - q)^2 \qquad \text{(Eq.III.2)}$$

Avec k_2 (mg/g. min) la constante cinétique du deuxième ordre de la réaction d'adsorption.

Dont la forme linéaire s'écrit :

$$\frac{1}{(qe-q)} = \frac{1}{qe} + K_2 t \qquad \text{(Eq.III.3)}$$

La constante k2 peut être déterminée à partir de la pente de la droite 1/ (qe-q) en fonction du temps (figure III.5).

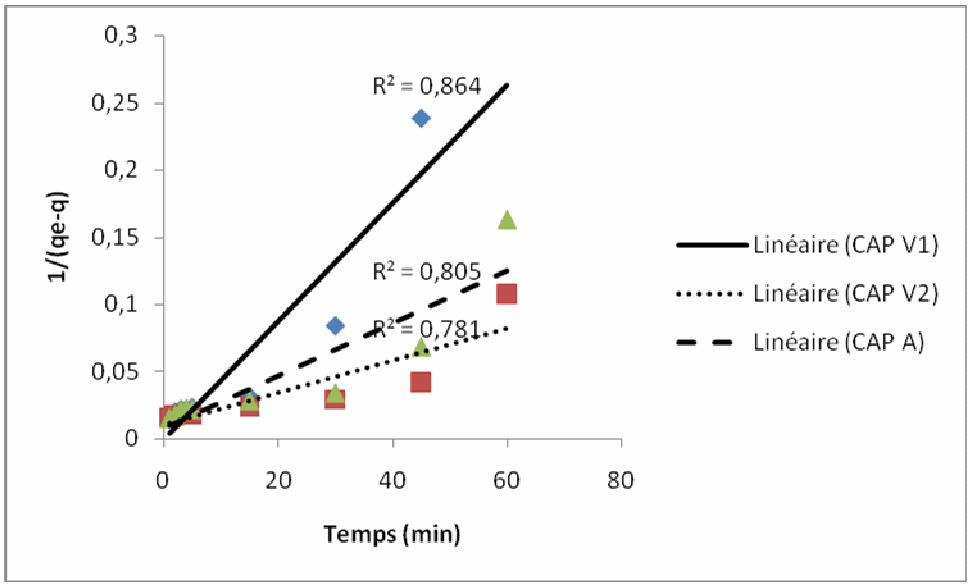


Figure III.5 : Tracé de la forme linéaire du modèle cinétique du deuxième ordre.

L'ensemble des paramètres cinétiques déterminés à partir de ces droites est rassemblé dans le tableau III.1. Ce tableau indique que les valeurs du coefficient de corrélation (r^2) pour le modèle du premier ordre était plus proche à un que ceux du modèle du deuxième ordre. Le modèle du premier ordre donne une meilleure description de la cinétique de la réaction d'adsorption par rapport au modèle du premier ordre.

Tableau III.1 : Constantes cinétiques d'adsorption de l'Orange II pour les deux modèles.

Adsorbant	k_1	r^2	k_2	r^2
CAP V_1	0.0105	0.9846	0.0044	0.8641
CAP V_2	0.0052	0.9369	0.0012	0.7812
CAP A	0.0065	0.9359	0.0020	0.8056

III-2-4- Etude de l'influence de la masse du charbon actif :

Sur la figure III.6, nous avons représenté la variation des quantités adsorbées par gramme de charbon actif en fonction du rapport de la masse du charbon actif sur le volume de la solution.

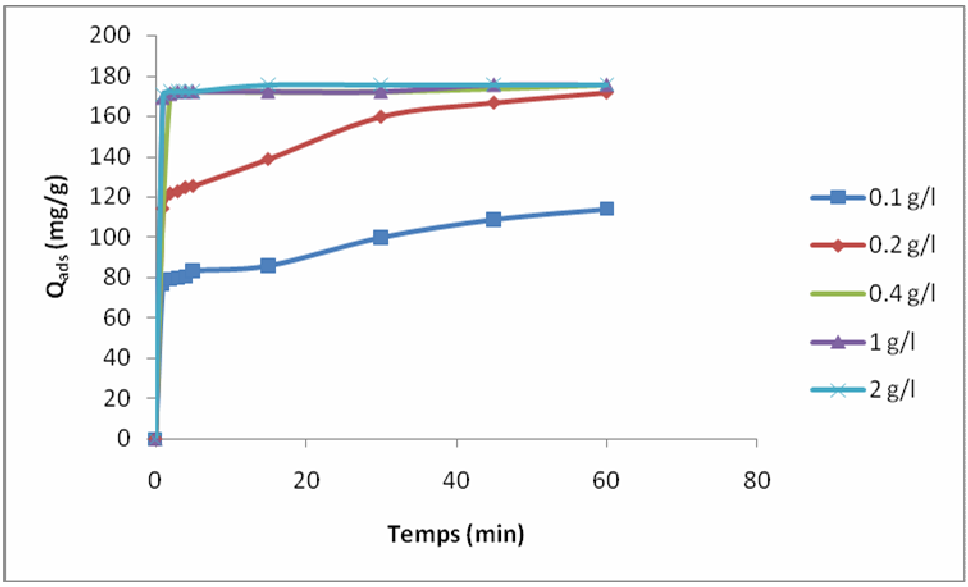


Figure III.6 : Quantité adsorbée de l'Orange II par gramme du charbon actif en fonction du temps (C0 = 35 mg/l, pH initial)

Nous observons ainsi une augmentation de l'efficacité lorsque la masse d'adsorbant introduit augmente. Pour une masse de 2g/l du charbon actif en poudre, le rendement maximal atteint 100 % un rendement maximal.

Cette amélioration des rendements peut être justifiée par l'augmentation des sites d'adsorption avec l'augmentation de la masse.

III-2-5- ISOTHERMES D'ADSORPTION

Les isothermes d'adsorption jouent un rôle important dans la détermination des capacités maximales d'adsorption et dans la conception de nouveaux adsorbants; il est donc indispensable dans notre étude de les déterminer.

Il existe de nombreux modèles théoriques qui ont été développés pour décrire les isothermes d'adsorption. Cependant, nous nous intéresserons seulement aux modèles de Langmuir et Freundlich, car ils sont les plus simples et les plus répandus. Ces isothermes d'adsorption peuvent êtres obtenues par la représentation graphique de Q_e= f (C_e) (Figure II.7), Q_e étant la quantité du substrat adsorbée par g d'adsorbant et C_e : la concentration à l'équilibre.

L'exploitation de la formule Q_e= f (C_e) sous sa forme linéaire de Freundlich et également celle de Langmuir nous a permis de déduire les principaux paramètres caractérisant chaque modèle. Les résultats obtenus sont résumés dans les tableaux III.2.

Rapport-gratuit.com
LE NUMERO 1 MONDIAL DU MÉMOIRES

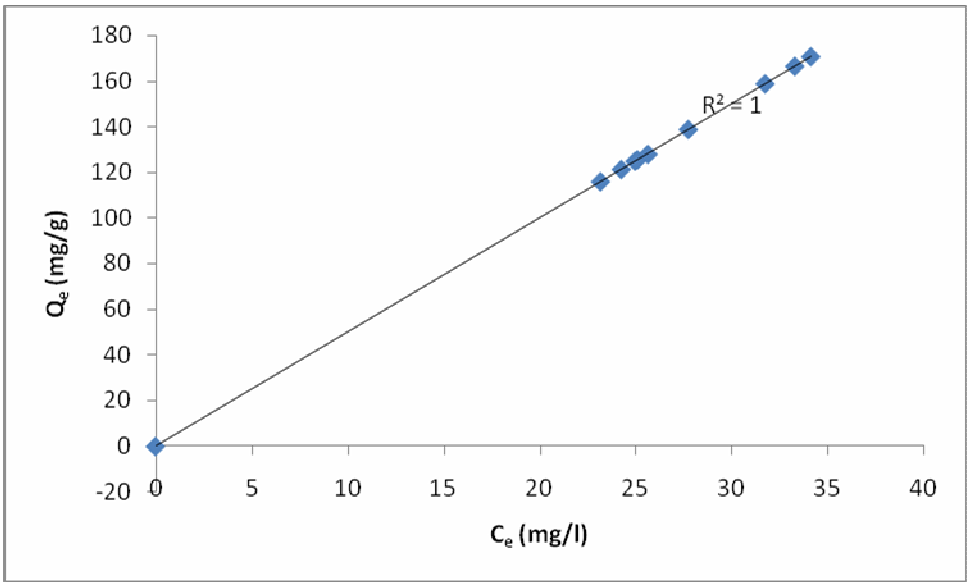


Figure III.7 : Adsorption isotherme de l'Orange II.

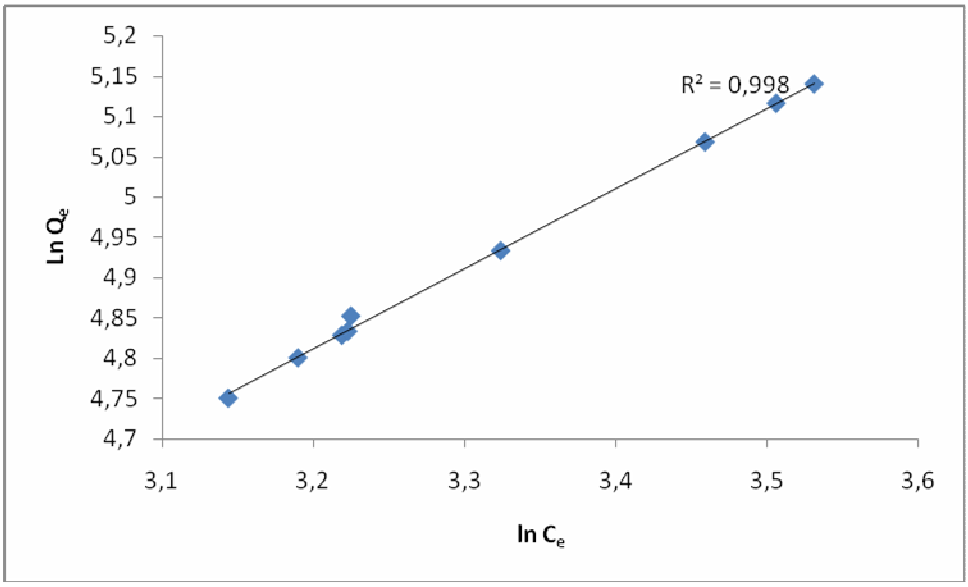


Figure III.8 : Modèle linéaire de FREUNDLICH pour l'Orange II sur le CAP V_1.

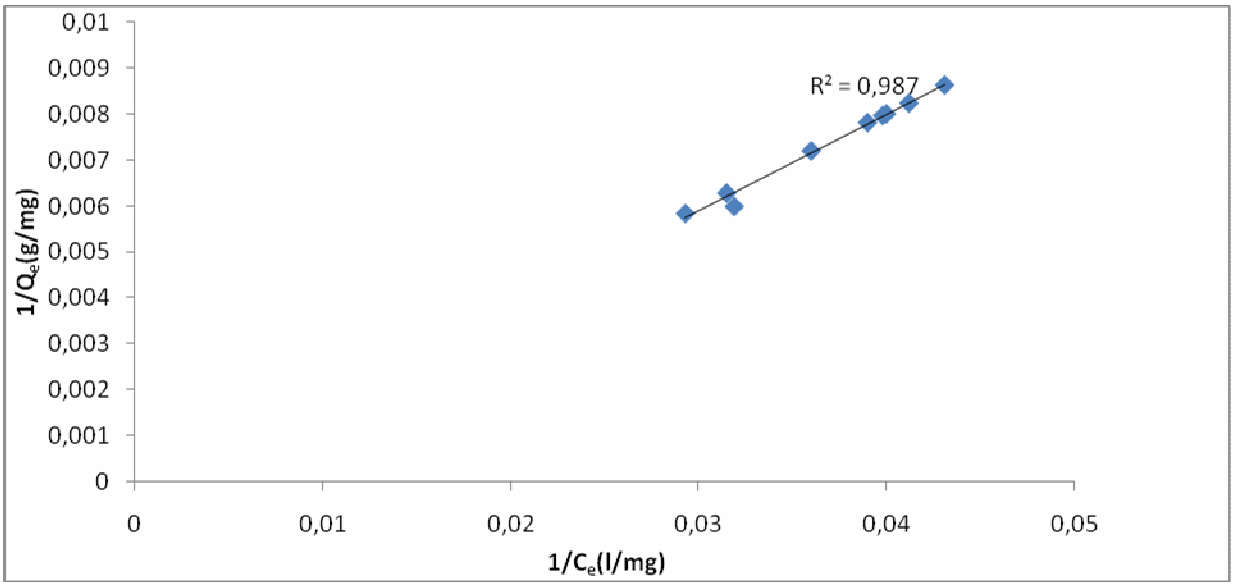


Figure III.9 : modèle linéaire de LANGMUIR pour l'Orange II sur le CAP V_1

Tableau III.2 : Principaux paramètres caractérisant les deux modèles d'adsorption de l'Orange II sur le CAP V_1.

Adsorbant	Equation de LANGMUIR $\frac{1}{Qe} = \frac{1}{Q0} + \frac{1}{aQ0}\frac{1}{Ce}$; $Qe = \frac{Q0\,a\,Ce}{1 + a\,Ce}$			Equation de FREUNDLICH $\ln Qe = \ln k + n \ln Ce$; $Qe = k\,Ce^n$		
	Q_0 (mg/g)	a	R^2	k	n	R^2
CAP V_1	0.0019	2.500	0.9877	5.114	0.9937	0.9983

Q_0 : Capacité d'adsorption à la saturation (mg/g) et qui correspond à la formation d'une monocouche.

a : Coefficient d'adsorption.

k : Constante de Freundlich.

n : Constante se rapportant à l'intensité de l'adsorption en coordonnées logarithmiques.

III-2-6- Effet du pH sur l'adsorption :

Le pH est un facteur important dans toute étude d'adsorption. Il peut conditionner à la fois la charge superficielle de l'adsorbant ainsi que la structure de l'adsorbât. Cette grandeur caractérise les eaux et sa valeur dépendra de l'origine de l'effluent. La technique de traitement à adopter dépendra fortement de la valeur du pH. C'est la raison pour laquelle, dans toute étude relative à l'adsorption l'optimisation de la capacité d'adsorption en fonction du pH est indisponible. Dans notre étude, nous avons suivi l'effet du pH sur l'adsorption pour une concentration initiale de 35 mg/l et un rapport de 0.2 g/l de Cap V_1. L'acidification du milieu a été réalisée en y additionnant quelques gouttes d'acide sulfurique concentré. De la soude

concentrée a été utilisée pour avoir des pH basiques. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure III.10.

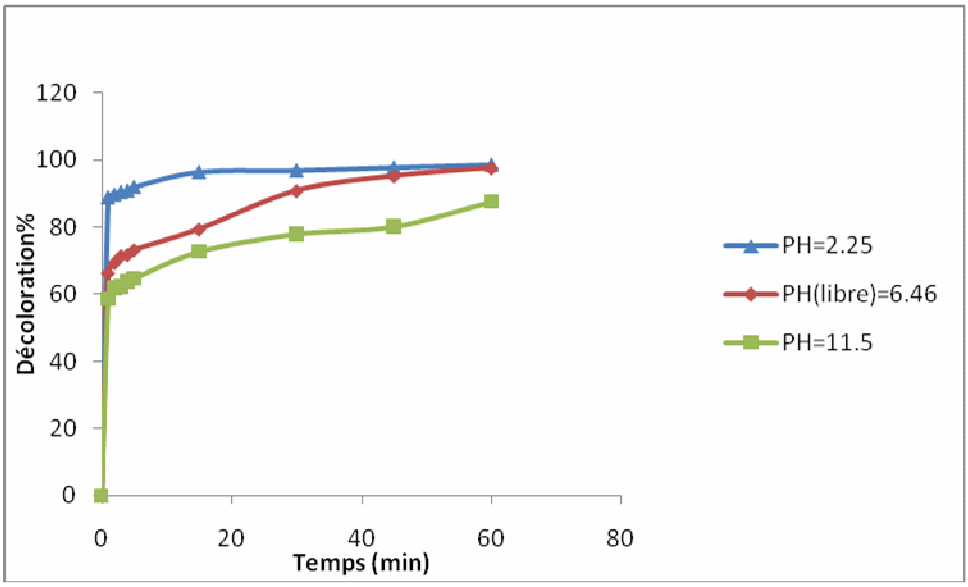


Figure III.10 : Effet du pH sur l'adsorption de l'Orange II sur le CAP V_1 (C0= 35mg/l, une masse de 0.2 g/l de CAP V_1)

Les courbes de la figure montrent une augmentation de la quantité adsorbée en milieu acide au-delà de pH = 2.25 et chute brusquement en milieu basique pour un pH supérieur à 11. Nous pourrons donc conclure que la forme moléculaire présente une meilleure rétention que la forme anionique.

Ceci est dû à la différence des propriétés physico-chimiques des deux formes. Plusieurs auteurs ont montré que la solubilité des composées organiques augmente considérablement avec le pH. En effet, une augmentation du pH entraîne un caractère hydrophile plus grand des composées organiques. Par contre les milieux acides se caractérisent par une hydrophobie plus forte.

III-2-7- Conclusion :

La rétention du colorant textile, en régime statique, sur le charbon actif et l'influence de certains paramètres (pH, isothermes, …) sur la rétention d'adsorbât ont été vérifiées et discutées.

Cette étude prouve que le charbon actif peut éliminer l'Orange II des solutions aqueuses. Les résultats expérimentaux ont montré que:

La cinétique d'adsorption pourrait être considérée comme du pseudo premier ordre.

La capacité d'adsorption de l'Orange II s'est avérée plus importante.

L'isotherme d'adsorption est de type: Langmuir (L) ou Freundlich.

Le taux d'adsorption dépend du pH de la solution; il est plus important pour l'Orange II (anionique) à faible pH.

La capacité d adsorption de l'Orange II sur le CAP V est plus importante que celle de CAP A.

En conclusion, l'utilisation du charbon actif végétal en poudre montre un grand potentiel pour l'élimination du colorant cationique qui est l'Orange II.

III-3- Etude de la photodégradation de l'orange II par TiO_2 :

III-3-1- 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 de choix pour ce type d'application. Elle permet en effet de parvenir à l'oxydation complète de la plupart des polluants organiques à l'exception des composés triaziniques ou les Chlorofluocarbures.

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, le TiO_2 est pris comme solide photo actif de référence.

III-3-2- Adsorption de l'Orange II sur TiO_2 :

L'adsorption à la surface du catalyseur est l'étape initiale précédant l'acte photocatalytique. Elle est le siège d'une interaction molécules à dégrader et la surface du catalyseur. Ce sont en principe ces molécules à l'état adsorbé qui conditionneraient la vitesse initiale de photocatalyse [14-16].

Comme nous l'avons déjà indiqué précédemment, 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, nous avons d'abord commencé par l'étude de leur adsorption sur le TiO2. En suspension. Cette étude comprend la cinétique d'adsorption.

III-3-2-1- Cinétique d'adsorption du colorant :

L'intérêt de cette étude est de déterminer le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre d'adsorption des colorants. Les expériences réalisées à l'obscurité consistent à introduire un volume de 60 ml d'une solution du colorant de concentration égale à 35 mg/l à pH initial dans le photoréacteur muni du TiO_2 supporté. A des intervalles de temps régulier, on effectue des prélèvements. Une fois filtré, l'échantillon est passé au spectrophotomètre UV/Visible et la valeur de l'absorbance est notée. Les résultats obtenus sont résumés sur la figure III.11.

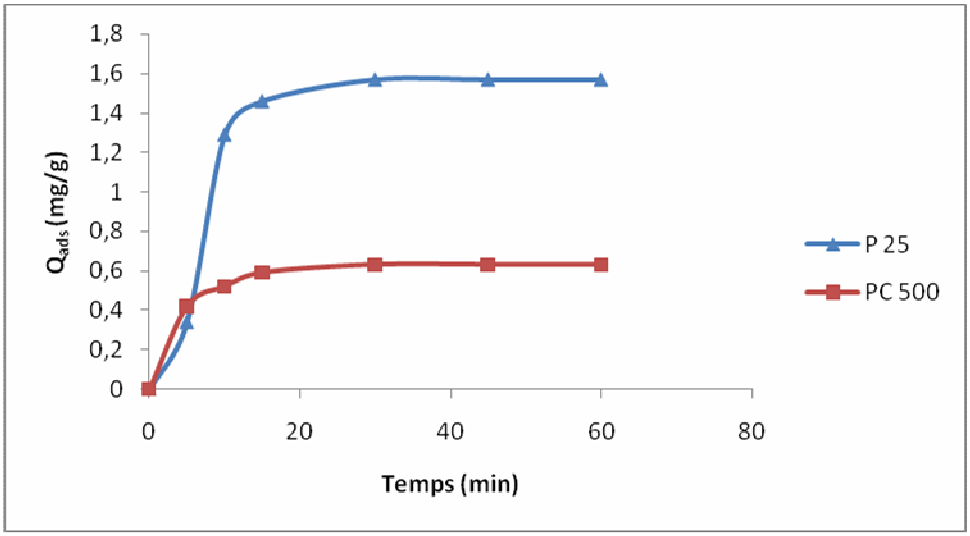


Figure III.11: Cinétique d'adsorption de l'Orange II sur les deux catalyseurs P25 et PC 500

Ces courbes montrent que la quantité adsorbée augmente pour les deux types de catalyseur avec le temps d'agitation pour atteindre un palier au bout d'environ 30 minutes .pour P25 et PC 500. Ce temps indique que l'équilibre d'adsorption est atteint. Il est donc impératif de laisser l'agitation du mélange au moins pendant ces temps avant de procéder à l'irradiation du mélange.

L'analyse des courbes montre que l'adsorption se fait selon deux étapes: une première rapide durant les premières minutes et une seconde plus lente [17-18]. Nous pouvons noter que plus de 90 % de la capacité d'adsorption limite, de chaque catalyseur est atteinte après quinze minutes d'agitation. Les 10% restant sont atteints après 30 minutes. Selon plusieurs auteurs [19-20], l'adsorption peut être contrôlée par l'étape de transfert de l'adsorbat à travers le film liquide externe et /ou celle de la diffusion du soluté à l'intérieur de la particule d'adsorbant.

Ces deux courbes montrent que dans les mêmes conditions, ce colorant ne présente pas les mêmes affinités vis-à-vis du solide. Les quantités adsorbées du colorant sur les deux catalyseurs à l'équilibre varient dans l'ordre suivant : PC 500 < PC 25. Cet ordre est dû probablement à la structure de chaque catalyseur.

Pour décrire la cinétique d'adsorption de notre colorant étudié, certains auteurs présentent l'adsorption comme une réaction réversible l'adsorption directe du premier ordre inverse correspondant à la désorption d'ordre un. [21-22]. Par conséquent, la loi cinétique de premier ordre peut être utilisée pour modéliser cette réaction [23]. L'équation du modèle cinétique du premier ordre est de la forme:

$$Ln\ (1-U(t)) = -K't \qquad \text{(Eq.III.4)}$$

Avec K' est la constante cinétique globale.

Selon Bhattachary and Venkobacharc [24] et Singh et coll [25], K' peut être écrit comme:

$$K' = k_1\ (1+ (1/ke)) = k_1 + K_2 \qquad \text{(Eq.III.5)}$$

Où ke est la constante d'équilibre, k_1 et k_2 étant les constantes d'adsorption et de désorption respectivement.

$$ke = Ca/Ce \qquad \text{(Eq.III.6)}$$

$$U\ (t) = (Co-Ct)/\ (Co-Ce) \qquad \text{(Eq.III.7)}$$

- C0 : concentration initiale du colorant (mg/l)
- Ct : concentration du colorant à l'instant (t) (mg/l)
- Ce : concentration de la solution en colorant à l'équilibre (mg/l)
- Ca : concentration du colorant retenue à l'équilibre (mg/l)

Le tracé de ln (1-U(t)) en fonction du temps pour les deux catalyseurs (Figure.III.12) donne une droite. Ceci indique que, l'adsorption du colorant sur les deux catalyseurs peut approximativement être exprimée par la loi cinétique réversible du premier ordre. L'ensemble des paramètres cinétiques calculés est rassemblé dans le Tableau III.3.

En analysant ces résultats, nous remarquons que la constante cinétique d'adsorption k1 .est plus grande pour l'adsorption de l'Orange II sur le P 25 que l'autre catalyseur PC 500.

Cela peut indiquer que les interactions mises en jeu entre l'Orange II et le photocatalyseur P 25 sont plus fortes que dans le cas de PC 500 [24].

Généralement les constantes d'adsorption k1 sont plus grandes que les constantes de désorption k2 [26], ce qui n'est pas dans notre cas. Ceci est dû au faible taux de quantité retenue de l'Orange II par les deux catalyseurs (Ke).

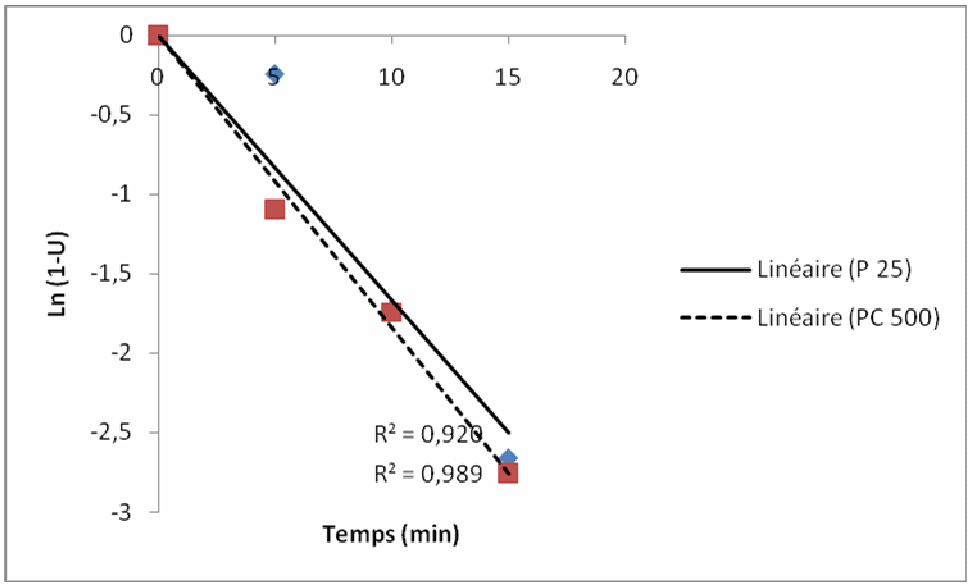


Figure.III.12 : Tracé de ln (1-U(t)) en fonction du temps pour l'Orange II.

Tableau III.3:Constantes cinétiques d'adsorption de l'Orange II sur les deux photocatalyseurs.

	Ke	K' (min-1)	k_1 (min-1)	k_2 (min-1)
PC 500	0.0183	0.1837	0.0033	0.1804
P 25	0.0469	0.1667	0.0075	0.1592

III-3-3- Dégradation photocatalytique de l'Orange II :

III-3-3-1- Photolyse directe de l'Orange II :

Dans la perspective de montrer qu'aucune dégradation photochimique ne se produit lors de la dégradation photocatalytique du colorant, nous avons effectué une étude préliminaire pour vérifier si ce colorant ne subirait pas de dégradation sous irradiation directe en absence du TiO_2.

Pour cet effet, on prépare une solution de concentration de 35 mg/l (10^{-4} M) et de volume de 100 ml sont soumises à une irradiation par la lampe UV 365 nm.

La courbe de la figure III.13 donne l'évolution de la concentration résiduelle de notre colorant.

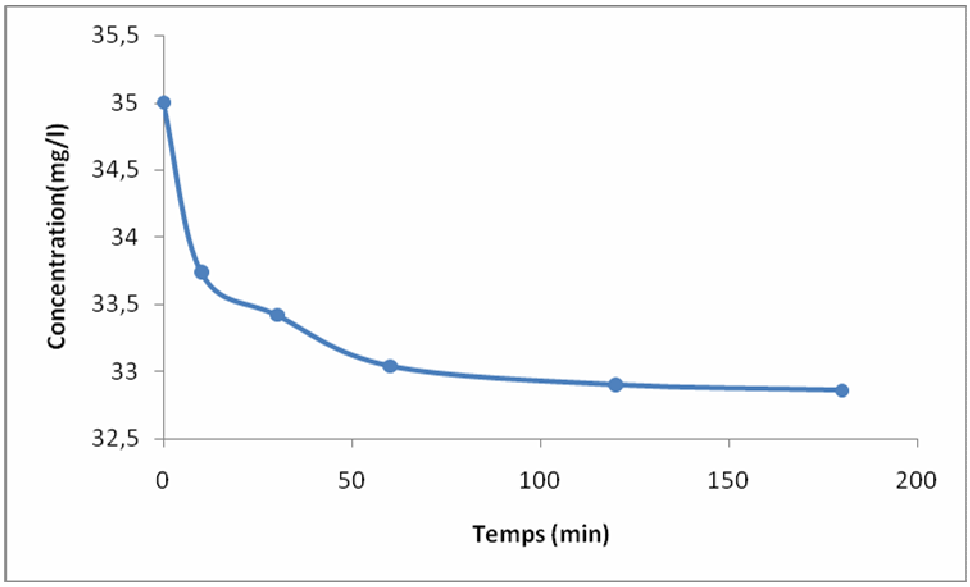


Figure III.13 : Cinétiques de photolyse directe de l'Orange II.

Les résultats obtenus montrent que, la décoloration de la solution se produit de manière très lente. Nous pouvons dire que la diminution est inférieure à 7% pendant 3 heures du temps.

Il n'y a donc pas de dégradation significative du colorant par photolyse pendant toute la durée du test.

III-3-3-2-Aspect cinétique de la photodégradation de l'Orange II :

III-3-3-2-1- Cinétiques de dégradation

La détermination des cinétiques de réaction ainsi que l'influence de certains paramètres physico-chimiques sur ces cinétiques est une étape importante pour la conception et l'optimisation des systèmes industriels. L'étude des cinétiques de réaction photocatalytique de l'Orange II en fonction de la concentration initiale a été réalisée en faisant varier les concentrations initiales en colorants on prend (3.5 - 8.75 - 17.5 – 24.5 - 35 mg/l) à pH initial. La Figure III.14. rapporte les cinétiques de dégradation du colorant avec le temps.

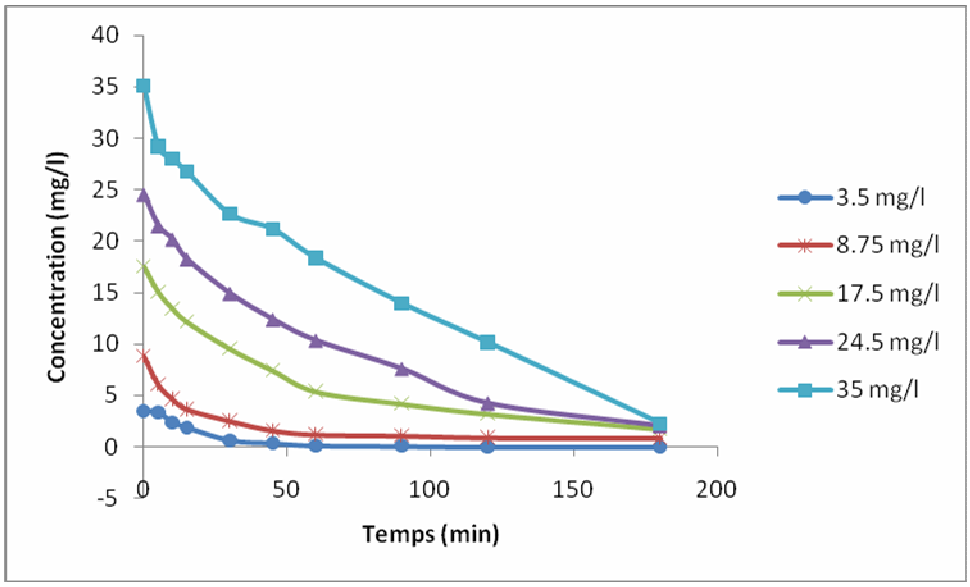


Figure III.14 : Cinétiques de dégradation de l'orange II à différentes concentrations initiales

La figure montre que, lorsqu'on irradie la solution, le temps nécessaire pour la décoloration est fonction de la concentration initiale. En outre, plus la concentration initiale du colorant est importante, plus le temps nécessaire à sa disparition est long. La photocatalyse avec TiO_2 est donc une méthode adaptée à la dégradation des polluants en très faible concentration en solution aqueuse.

III-3-3-2-2- Ordre cinétique de dégradation photocatalytique de l'Orange II

Pour décrire les cinétiques de dégradation de ce colorant, nous nous sommes inspirés des résultats relatées dans la littérature [29-36]. Dans la plupart des cas, la cinétique de la photodégradation de nombreuses molécules organiques, est décrite comme étant celle des réactions d'ordre un avec une vitesse qui a pour équation:

$$V = -\frac{dc}{dt} = k_{ap} C \qquad \text{(Eq.III.8)}$$

Où

V: Vitesse de dégradation photocatalytique (mg/l min)

k_{ap} : Constante apparente de dégradation (min-1)

C: Concentration en solution du colorant (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:

$$\text{Ln}\,(C_0/C) = k_{ap}\, t \qquad \text{(Eq.III.9)}$$

Le traçage de Ln (C_0/C) en fonction du temps (t) donne une ligne droite dont la pente est égale à k_{ap}.

La figure III.13 illustre le traçage de Ln (C_0/C) en fonction du temps à différentes concentrations initiales.

Les constantes apparentes de dégradation respectivement avec les concentrations (3.5-8.75 - 17.5 - 24.5 – 35 mg/l) sont les suivantes : 0.0477, 0.0183, 0.0144, 0.0141, 0.0131 (min^{-1})

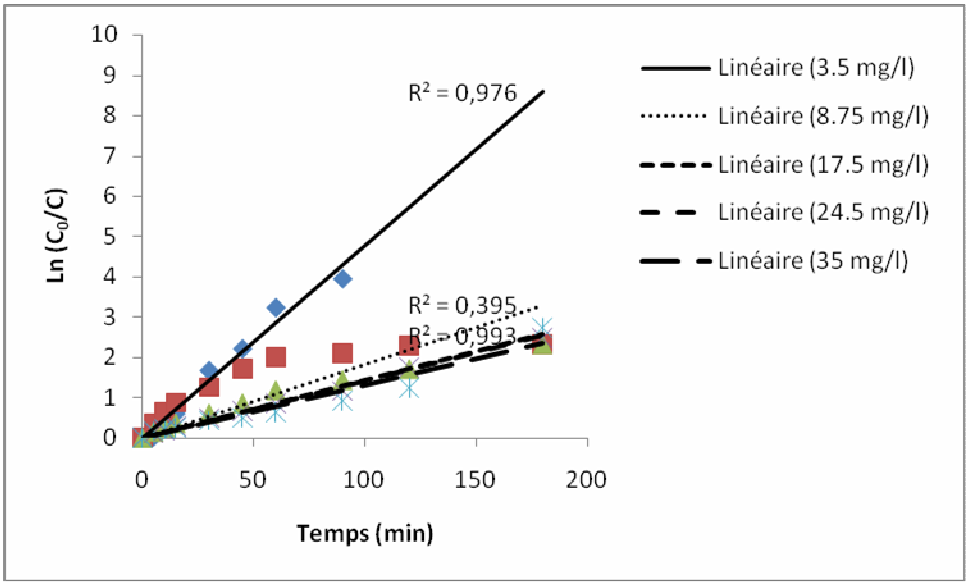


Figure III.15: Représentation de Ln (C_0/C) en fonction du temps d'irradiation pour l'Orange II à différente concentrations.

La figure montre que, la dégradation photocatalytique de l'orange II, suit en effet une cinétique de premier ordre.

III-3-3-2-3- Effet de la concentration initiale sur la vitesse de dégradation.

L'effet de la concentration initiale sur la vitesse de dégradation photocatalytique des solutions de chaque colorant est représenté sur la figure III.16.

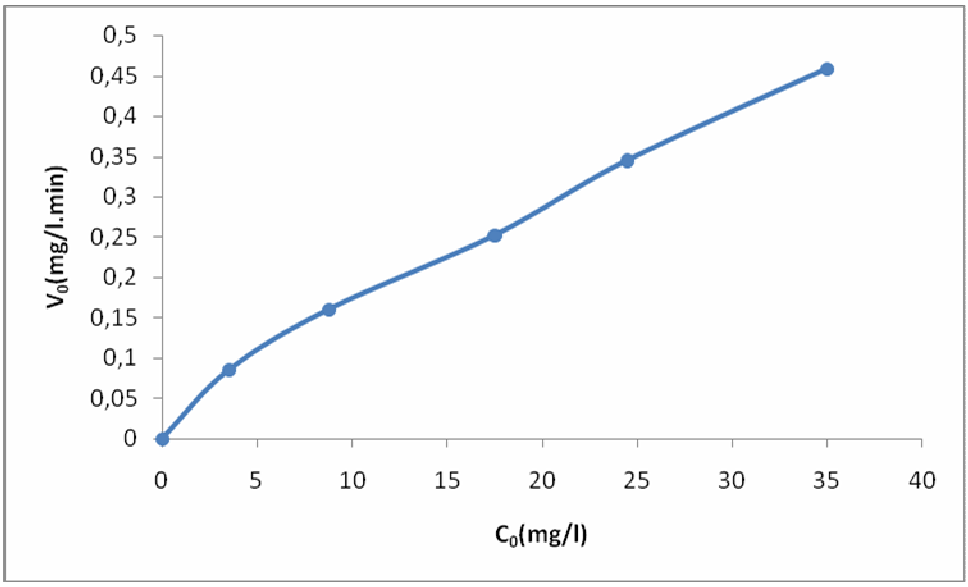


Figure III.16 : Effet de la concentration initiale sur la vitesse initiale de dégradation photocatalytique de l'Orange II.

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

Pour interpréter la courbe de la figure III.16, nous avons fait appel au mécanisme de Langmuir–Hinshelwood largement adopté par de nombreux chercheurs [37-41]. Ce formalisme repose sur le fait que les molécules organiques avant leur dégradation photocatalytique vont s'adsorber suivant le modèle de Langmuir. On aboutit alors à une équation reliant la vitesse initiale à la concentration du substrat.

$$V_0=k_{ap}C_0=\frac{Kc.KLH.C0}{1+KLH.C0} \qquad \text{(Eq.III.10)}$$

Avec

V_0: la vitesse initiale de dégradation (mg/l.min).

K_{LH}: la constante de l'équilibre de l'adsorption (l/mg).

Kc: une constante qui dépend d'autres facteurs qui influencent le processus (mg/l.min).

La transformation linéaire peut s'écrire:

$$\frac{1}{\square\square\square} = \frac{1}{\square\square} C_0 + \frac{1}{\square\square.\square\square\square} \qquad \text{(Eq.III.11)}$$

Le tracé de $1/k_{ap}$ en fonction de la concentration initiale C_0 est montré sur la figure III.17.

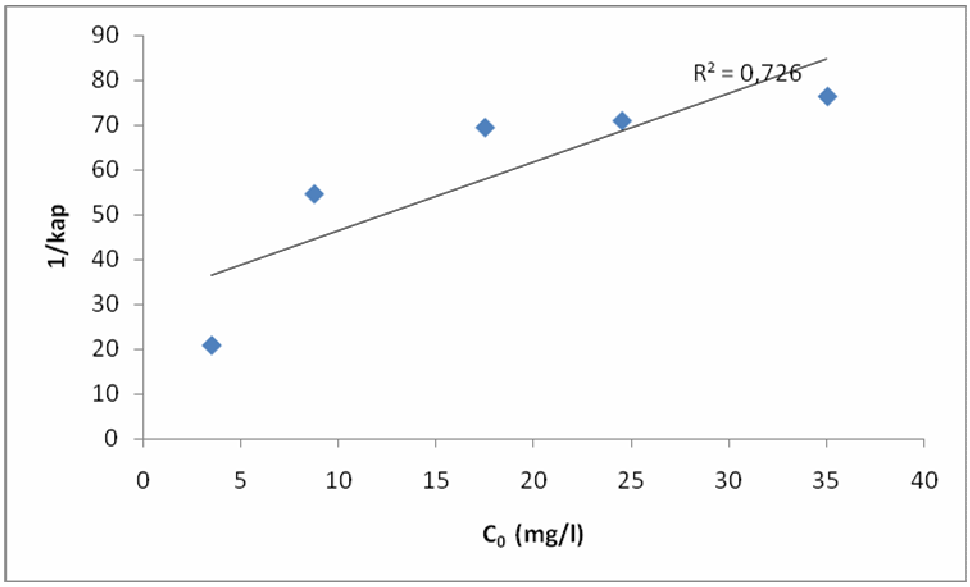


Figure III.17 : Tracé de 1/kap en fonction de la concentration initiale pour l'Orange II.

La courbe de la figure montre une relation linéaire entre $1/k_{ap}$ et C_0. Ceci justifie le choix de ce modèle dans notre cas. Les pentes de ces droites sont égales à 1/kc et les abscisses à l'origine sont égales à (1/kcK). Les valeurs trouvées des deux constantes sont représentées sur le tableau III.4.

Tableau III.4: Constantes du model de Langmuir–Hinshelwood pour l'Orange II.

Colorant	K_{LH} (l/mg)	Kc (mg/l.min)
Orange II	0.0506	0.655

Nous observons que K_{LH} est nettement supérieure à K_{ads}(0.0075). Ce résultat est fréquemment rencontré dans la littérature, c'est-à-dire que la constante calculée sous irradiation K_{LH} est plus forte que K_{ads} calculée à l'obscurité [42-49]. De multiples hypothèses ont été formulées pour expliquer cette discordance entre les deux constantes. Ainsi, Lin et al. [46] supposent que cette augmentation de K_{LH} est due à une photoadsorption, alors que selon Cunningham et al. [47,48], la réaction de photodégradation a lieu non seulement en surface mais aussi en solution. Meng et al. [49] pensent plutôt à une insuffisance de sites d'adsorption pour initier la réaction. Et enfin, Xu et al. [50] supposent qu'il y aurait un changement des propriétés électroniques de surface du catalyseur entraînant une modification de la distribution des sites d'adsorption.

Une autre possibilité pour expliquer cette différence entre les deux constantes K_{ads} et

K_{LH} est celle signalée par Vulliet [41]. Il s'agirait d'un phénomène de thermoadsorption. En effet, deux facteurs peuvent engendrer une augmentation de la température à la surface du TiO_2:

- 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.

III-3-3-3- Effet du pH sur la photodégradation :

Le pH est une variable opérationnelle importante dans le traitement des eaux usées. Dans les systèmes de dégradation photocatalytique, la valeur du pH est aussi un des facteurs qui influencent le taux de dégradation. D'une façon générale, lorsqu'un composé est partiellement ionisé ou porteur de fonctions chargées, il faut considérer les interactions électrostatiques qui peuvent avoir lieu entre TiO_2 et ce composé. Elles sont fonction du pH de la solution à traiter, du PZC du matériau adsorbant et du ou de pKa du composé à adsorber. Aussi faut mettre en considération la charge de surface de TiO_2 (point de charge nulle PZC =5.6) et sa réaction avec la constante de dissociation du groupe sulfonique de l'Orange II, qui est un colorant anionique acide légèrement (figure III.18).

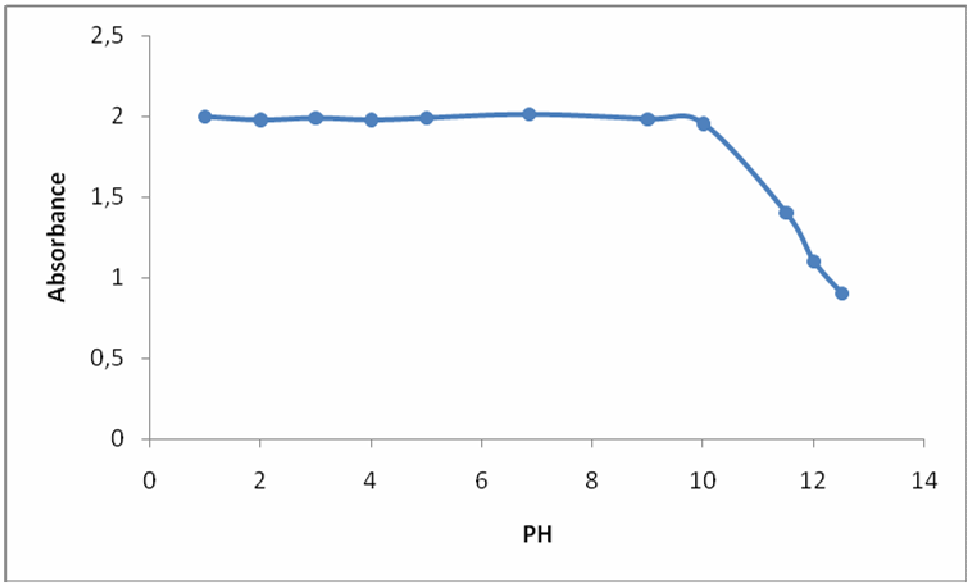


Figure III.18 : représentation de changement de la forme moléculaire et anionique en fonction du PH.

On remarque que l'apparition de la forme anionique c'est a partir de PH=11. Selon des études, l'adsorption de l'Orange II sur la surface de TiO_2 à lieu grâce à l'oxygène de la forme hydrazone ou les atomes d'oxygène du groupe sulfoné [51].

La surface de TiO_2 est constituée de zones amphotères qui peuvent devenir chargés positivement ou négativement selon le pH de la solution. Le pourcentage d'espèces résultants

sur la surface de TiO_2 est TiOH ≥ 80%, à 3 < pH < 10, TiO − ≥ 20% à pH > 10 et $TiOH_2$ + ≥ 20% à pH < 3 [52].

Les résultats obtenus des expériences de dégradation photocatalytique pour différentes valeurs de pH sont illustrés dans la figure III.19.

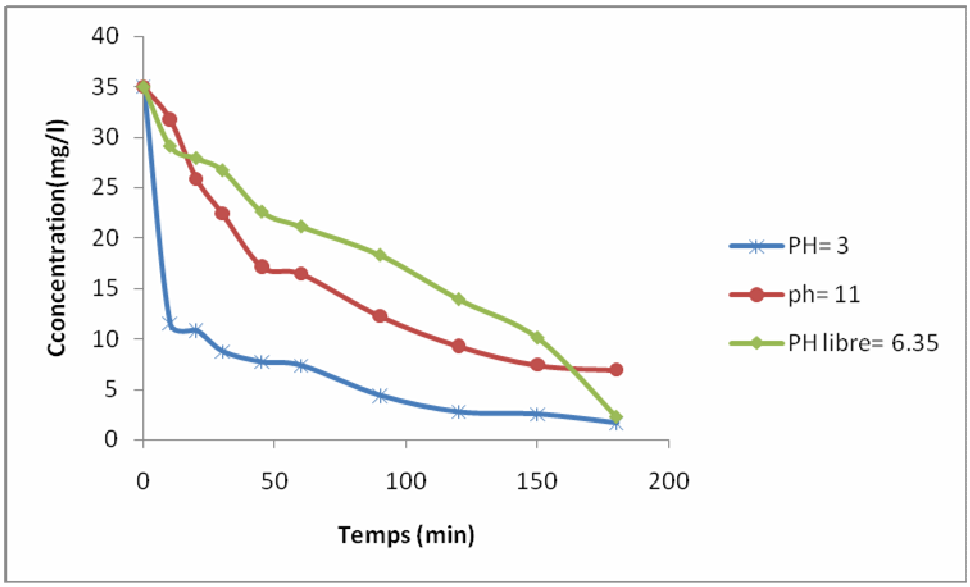


Figure III.19 : Effet de pH sur la photodégradation de l'Orange II.

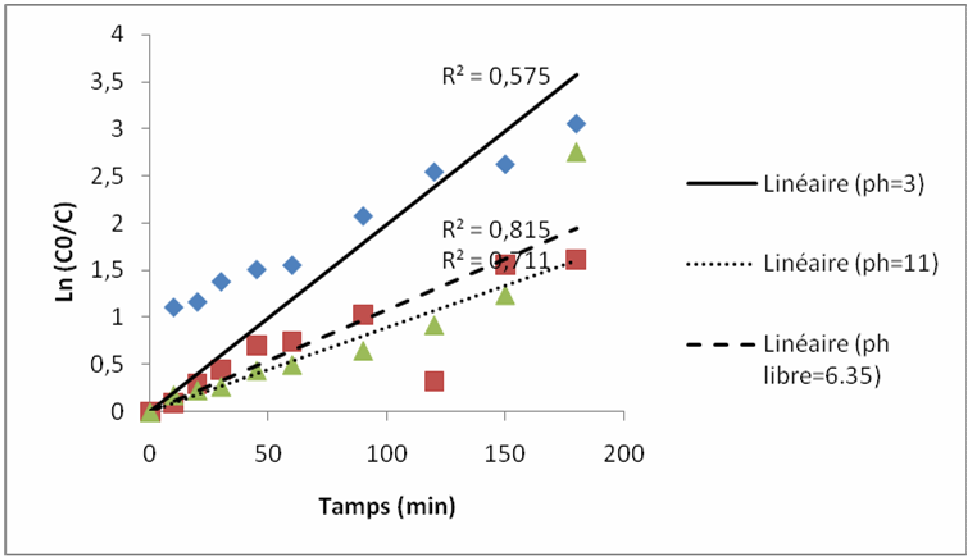


Figure.III.20 : Tracé de Ln (C_0/C) en fonction du temps d irradiation a différentes pH.

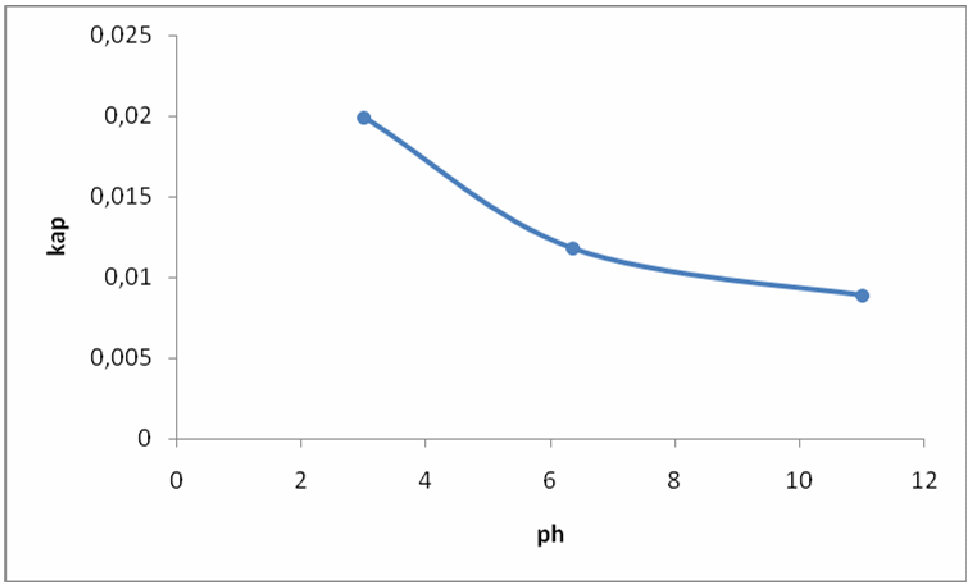


Figure III.21: Effet du pH sur les constantes apparentes de dégradation de l'Orange II.

La figure III.21 illustre la variation de la constante apparente de dégradation suivant le pH.

Il semble d'après ces résultats que la photodecoloration est plus importante aux pH acides. On peut considérer que sa vitesse baisse avec l auguementation du pH avec une vitesse importante dans le domaine du pH acide égale à pH=3.

L'effet du pH initial de la solution sur le processus de photodégradation est très important car il influe sur les caractéristiques photocatalyseurs, comme la charge électrique des particules, la taille des agrégats formés, la position des bandes de conduction et de valence des semi-conducteurs catalyseurs, ainsi que du degré d'adsorption de donneurs d'électrons sur leur surface.

III-3-3-4- Influence de la masse du TiO_2

L'étude de l'effet de masse d'oxyde de titane a donné, après 3 h de réaction, les courbes suivantes pour des masses de 0,5 g/l, 1 g/l, 2g/l, 3g/l et 4g/l de TiO2. (Figure III.22)

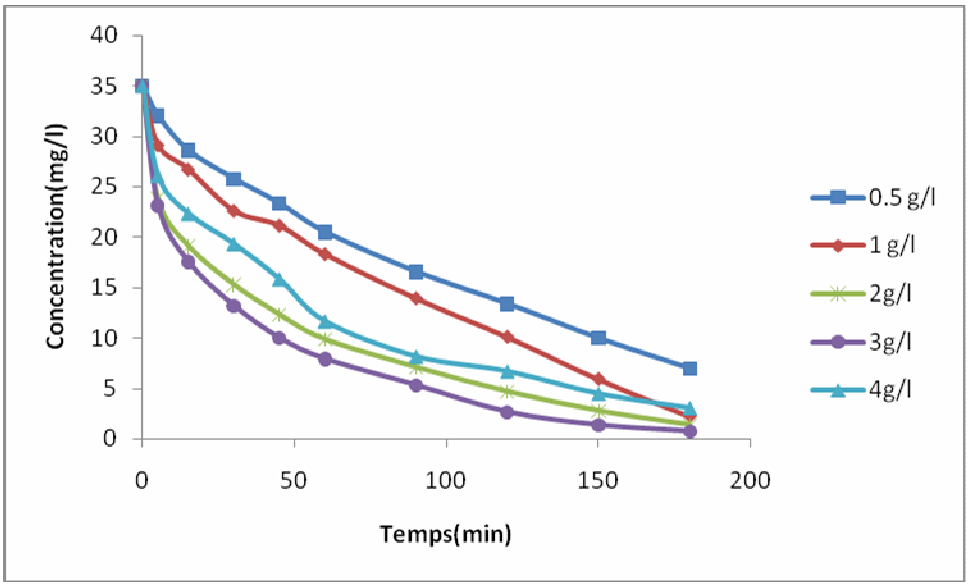


Figure III.22 : Effet de la concentration de TiO_2 sur la décoloration de l'Orange II.

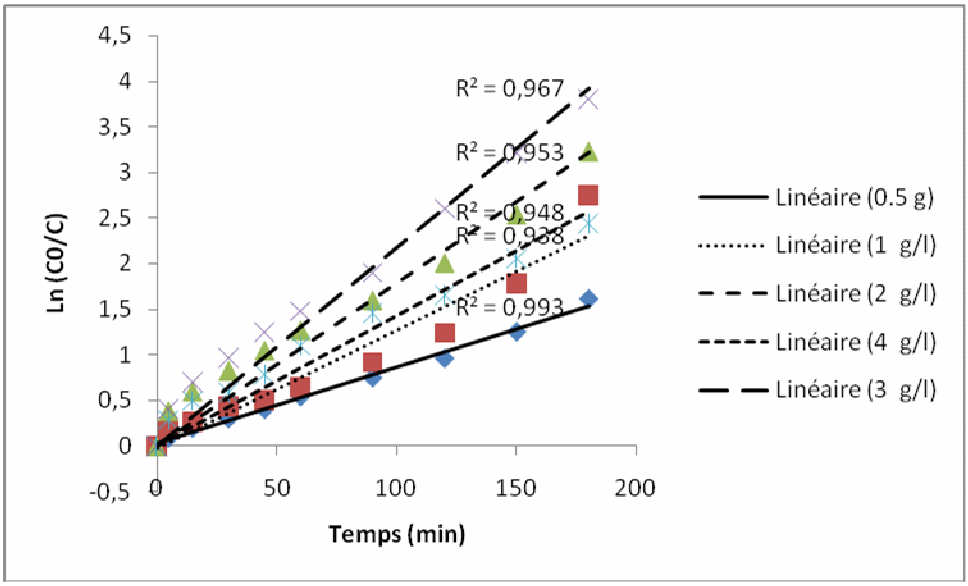


Figure III.23 : Tracé de ln (Co/C) en fonction du temps pour différente masses de TiO_2.

Les vitesses initiales de réaction sont directement proportionnelles à la masse *m* du catalyseur (Figure III.24).

Pour une certaine valeur de *m*, la vitesse de réaction atteint un sommet. Cette limite dépend de la géométrie et des conditions de fonctionnement du photo-réacteur. Les caractéristiques microstructurales (taille des grains, porosité) et optiques (coefficient d'absorption) jouent également un rôle primordial. Les limites de vitesse d'oxydation correspondent à la quantité maximale de TiO_2 pour laquelle toutes les particules – c'est-à-dire toute la surface exposée – sont totalement illuminées. Pour des quantités plus élevées de catalyseur, la vitesse de réaction diminue à cause de la saturation de l'absorption des photons ou par perte de lumière par diffusion.

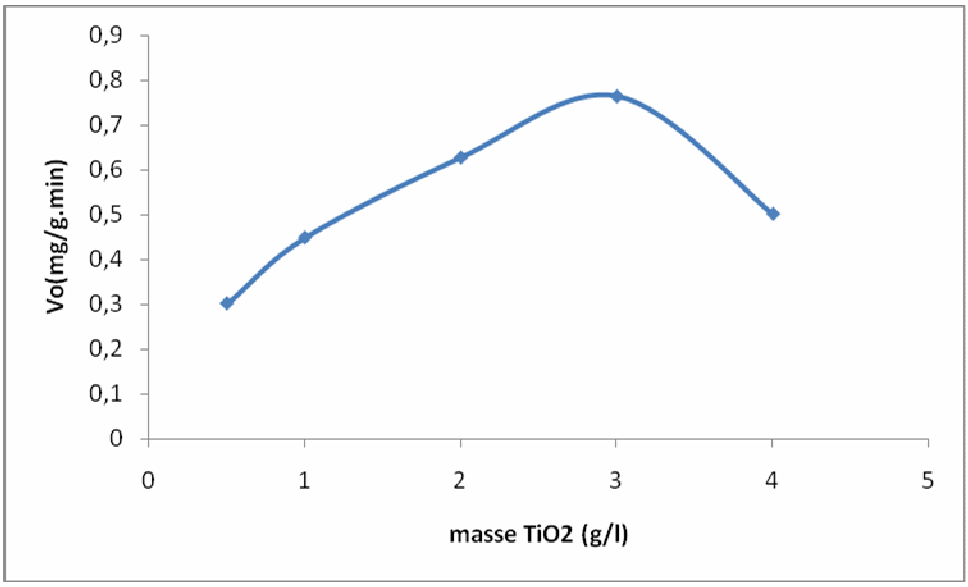


Figure III.24 : Influence de la masse de TiO_2 sur la vitesse initiale de photodégradation.

III-3-3-5- Influence de H_2O_2 sur la dégradation de l'Orange II

Lorsque H_2O_2 a été ajouté comme un oxydant a la réaction photocatalytique, le taux d'élimination du colorant a été accéléré les résultats sont illustrés dans la figure.III.25.

L'ajout d'oxydants puissants, tels que le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2), dans des suspensions de TiO_2 est une pratique courante en raison du fait que, dans de nombreux cas, il en résulte une augmentation du taux d'oxydation-photo [53].

Ce peut s'expliquer par le double rôle de cet oxydant, qui agit comme un accepteur d'électrons photogénérés, la promotion de la séparation de charge selon l'équation suivante :

$$H_2O_2 + e^- \rightarrow OH^- + OH^{\cdot} \qquad \text{(Eq.III.12)}$$

Et sa réaction avec les radicaux superoxydes, ce qui entraîne en outre à la production de radicaux hydroxyles selon l'équation :

$$H_2O_2 + {}^{\cdot}O_2 \rightarrow OH^- + OH^{\cdot} + O_2 \qquad \text{(Eq.III.13)}$$

Cependant, un excès de H_2O_2 peut être préjudiciable au processus grâce à l'action de balayage sur les trous ou $HO^{\bullet}$ ou à la formation de composés peroxo qui peuvent avoir un effet négatif sur l'action photocatalytique. C'est du probablement aux réactions de balayage

$$H_2O_2 + OH^{\cdot} \rightarrow H_2O + H_2O^{\cdot} \qquad \text{(Eq.III.14)}$$

$$H_2O^{\cdot} + OH^{\cdot} \rightarrow H_2O + O_2 \qquad \text{(Eq.III.15)}$$

C'est ce qui explique la nécessité d'utiliser une concentration optimale de l'oxydant pour obtenir l'effet maximum dans le processus.

On peut supposer que le H_2O_2 commence a inhibé la photodégradation a une concentration plus de 10^{-1} M.

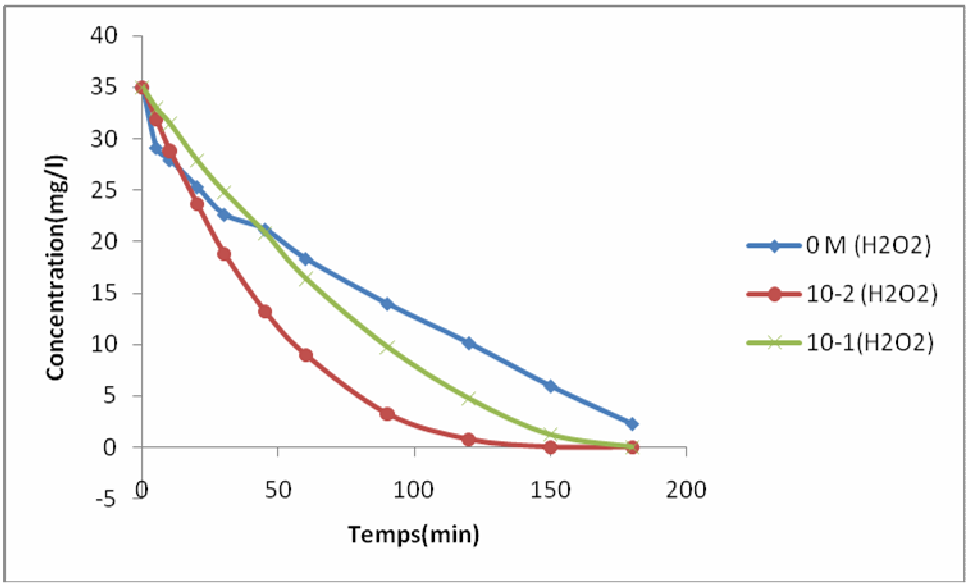


Figure III.25 : Effet de H_2O_2 la photodégradation de l'Orange II.

III-3-3-6- Effet de quelques anions sur la dégradation de l'Orange II

Dans les rejets textiles, les colorants sont souvent présents avec multitude de composés organiques et inorganiques, qui peuvent influencer le processus de traitement. Les analyses physico-chimiques des rejets ont souvent révélé la présence des ions Cl^-, SO_4^{2-}, $NO3^-$, CH_3COO^-, avec des teneurs dépendant de la nature de l'effluent, ainsi que du site où sont effectués les prélèvements.

L'effet des ions sur la dégradation photocatalytique dépend de chaque ion, de la nature de la molécule à traiter par photocatalyse et du milieu de traitement.

Pour évaluer l'importance de l'effet de ces anions sur la dégradation photocatalytique de colorants, des solutions de colorants contenant les ions dites avant, ont été irradiées dans des conditions opératoires analogues à celles précédemment décrites. A une solution de colorant, de concentrations initiales de 35 mg/l, de volume de 0.1 litre et à pH initial, on ajoute une quantité à concentration égale à 10^{-2}M de chaque solution d'ions.

III-3-3-6-1- Effet des ions chlorures

Les ions chlorures qui sont habituellement présents dans les eaux usées de l'industrie textiles à haute concentration, ont un effet inhibiteur de la réaction de dégradation de l'Orange II. L'inhibition de la réaction de dégradation peut être due à un blocage de sites actifs du photocatalyseur et/ou leur compétition avec le polluant à réagir avec les radicaux générés. En

fait, Il a été rapporté que les ions chlorure piègent les espèces radicalaires oxydantes, ce phénomène est expliqué par la réaction de $^{\bullet}OH$ photo-produit avec Cl^-

$$^{\bullet}OH + Cl^- \rightarrow OH^- + {}^{\bullet}Cl \qquad \text{(Eq.III.16)}$$

Les radicaux $^{\bullet}Cl$ sont en principe aussi capables d'oxyder des polluants et participent au processus de dégradation. Cependant, la génération des radicaux $^{\bullet}Cl$ joue un rôle principal dans la formation de composés organiques chlorés [54], lesquels sont connus comme substances très malfaisantes.

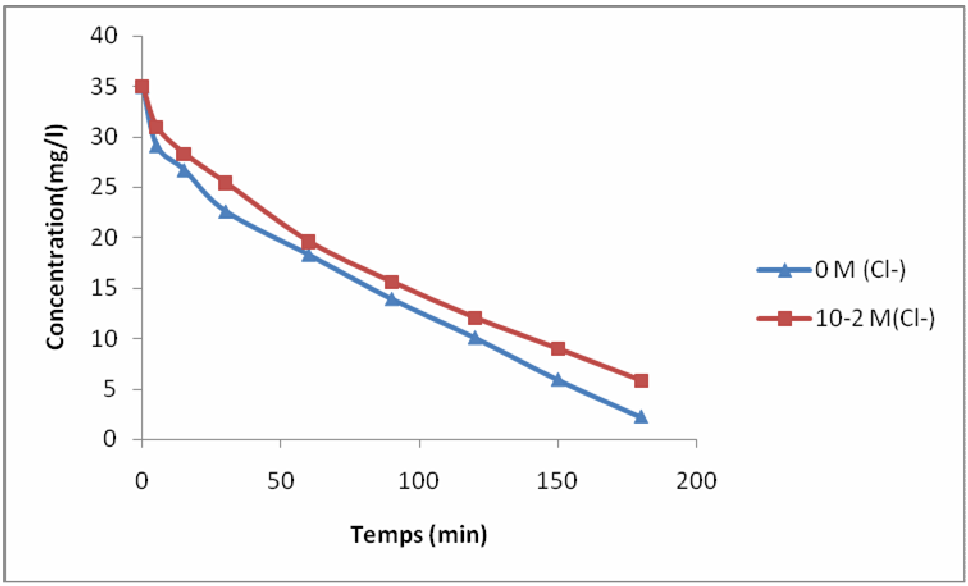


Figure.III.26 : Effet des ions chlorure sur la photodégradation de l'Orange II.

III-3-3-6-2- Effet des ions acétates

Les ions acétate ont un effet inhibiteur sur le colorant.

La réduction de la dégradation photocatalytique du colorant en présence de $CH3COO^-$, peut être expliquée par la réaction "photo-kolbe" [55] (Eq.III.17). Cette réaction réduit les radicaux $^{\bullet}OH$ formés à la surface du photocatalyseur par le biais des équations (Eq.III.18) et (Eq.III.19). Ce qui conduit à la diminution de la vitesse de la réaction de dégradation photocatalytique.

$$CH_3\,COO^- + h^+ \rightarrow CH_3^{\bullet} + CO_2 \qquad \text{(Eq.III.17)}$$

$$h^+ + H_2\,O \rightarrow OH^{\bullet} + H^+ \qquad \text{(Eq.III.18)}$$

$$h^+ + OH^- \rightarrow OH^{\bullet} \qquad \text{(Eq.III.19)}$$

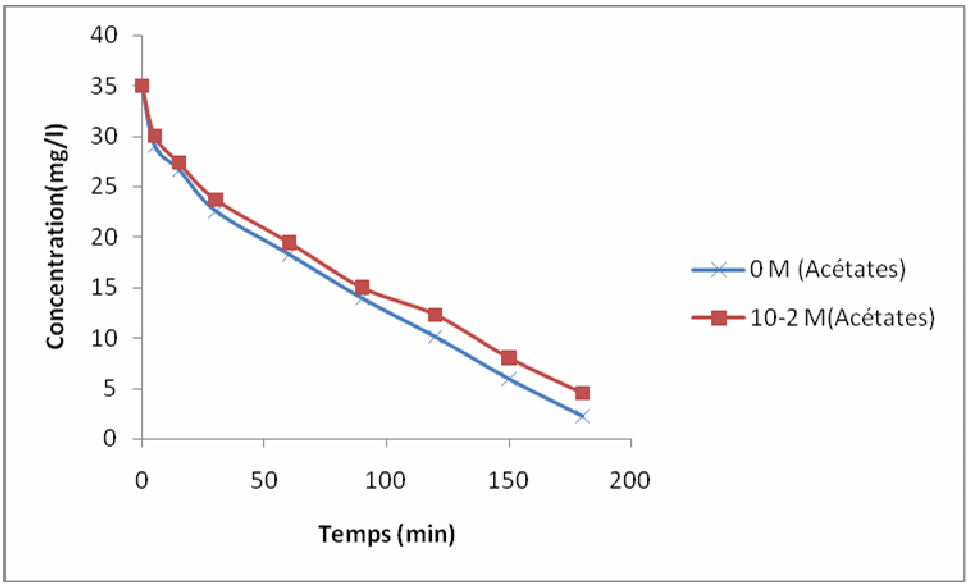


Figure.III.27 : Effet des ions acétates sur la photodégradation de l'Orange II.

III-3-3-6-3- Effet des ions sulfates

La présence des ions $SO4^{2-}$ augment la vitesse de réaction photocatalytique du colorant. Les ions sulfates sont adsorbés à la surface du TiO2 et par conséquent réagissent avec les trous positifs photo-induits (h+) [56]:

$$h^+ + SO_4^{2-} \rightarrow SO_4^{-\bullet} \qquad \text{(Eq.III.20)}$$

L'anion radical sulfate ($SO_4^{-\bullet}$) formé est un oxydant fort (E^0 = 2.6 eV). Ce dernier, prend part des réactions possibles avec les composés organiques.

- ✓ en arrachant un atome d'hydrogène du carbone saturé.
- ✓ en l'ajoutant à un carbone non saturé ou aromatique et
- ✓ en enlevant un électron de l'anion carboxylate et de certaines molécules neutres [57].

De plus, il peut participer au processus de dégradation photocatalytique par les réactions suivantes [58].

$$SO_4^{-\bullet} + H_2O \rightarrow SO_4^{2-} + OH^\bullet + H^+ \qquad \text{(Eq.III.21)}$$

$$SO_4^{-\bullet} + RhB \rightarrow SO_4^{2-} + Int_1 \qquad \text{(Eq.III.22)}$$

$$SO_4^{-\bullet} + Int_1 \rightarrow ..... \rightarrow SO_4^{2-} + CO_2 \qquad \text{(Eq.III.23)}$$

Où, Int1 symbolise le premier intermédiaire de la réaction transformée partiellement jusqu'à la minéralisation totale. La réaction dans l'équation (Eq.III.21) peut augmenter la vitesse de réaction photocatalytique par contribution à la formation des radicaux $^\bullet$OH.

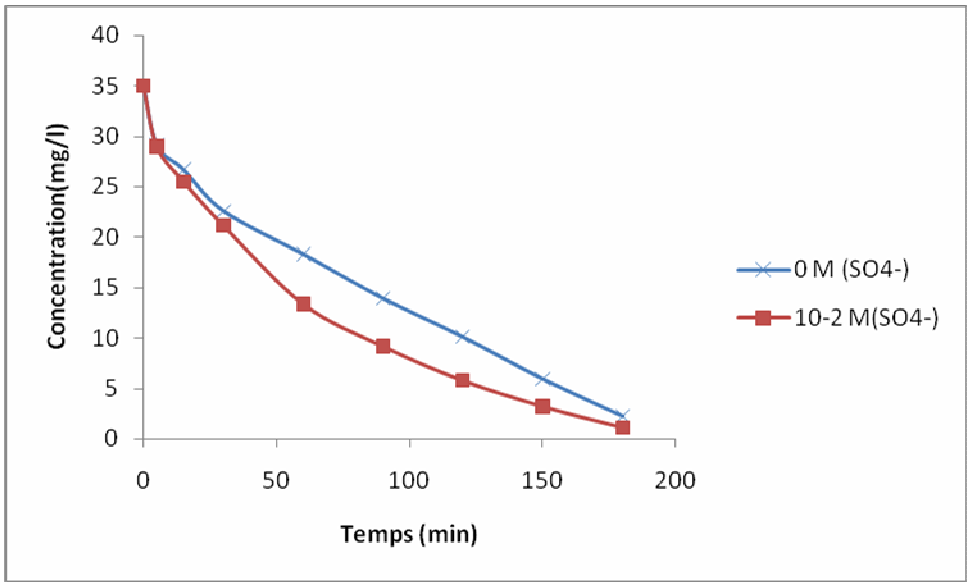


Figure.III.28 : Effet des ions sulfates sur la photodégradation de l'Orange II.

III-3-3-6-4- Effet des ions nitrates

Les ions nitrates n'ont aucun effet sur la dégradation photocatalytique de la l'Orange II ceci se conforme avec les résultats obtenus par [59].

Il a été montré que, les ions nitrates sont faiblement adsorbés à la surface de TiO2 ce qui diminue la formation des radicaux $^{\bullet}NO_3^{-}$ qui dégrade l'Orange II ou se participent a la formation des radicaux $OH^{\bullet}$ selon la réaction suivante [60]:

$$^{\bullet}NO_3^{-} + H_2O \rightarrow {}^{\bullet}NO_2 + {}^{\bullet}OH + OH^{-} \qquad \text{(Eq.III.24)}$$

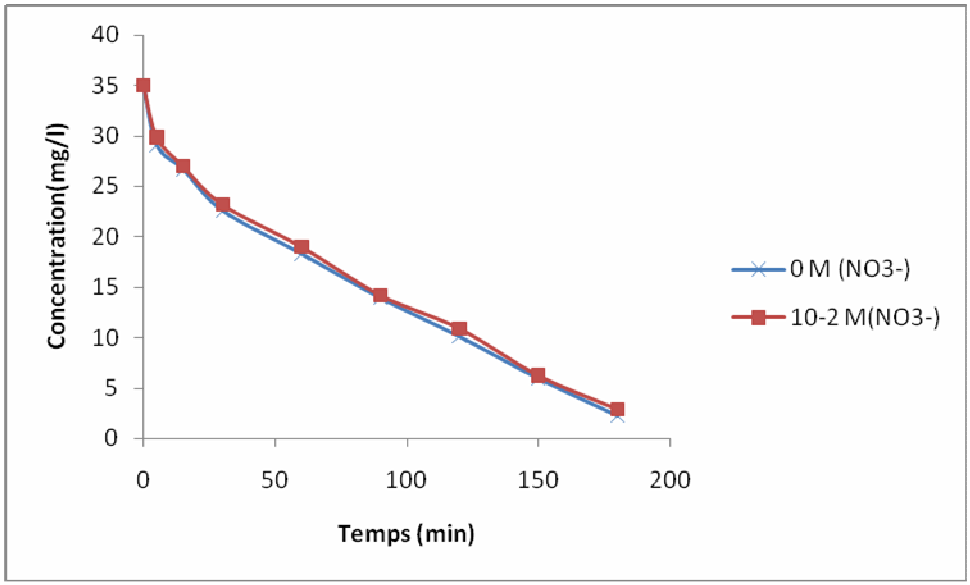


Figure.III.29: Effet des ions nitrates sur la photodégradation de l'Orange II.

CONCLUSION

L'étude de l'influence des facteurs qui affectent la dégradation photocatalytique, a montré que:

– La dégradation photocatalytique de l'Orange II est corrélée à l'adsorption de ce colorant sur le catalyseur.

– La photodégradation dépend de la concentration initiale en colorants. La vitesse de dégradation initiale augmente à mesure que la concentration initiale du colorant augmente. Ce résultat peut être décrit par le modèle de Langmuir-Hinshelwood.

– Le pH est un paramètre à prendre en considération. L'efficacité est meilleure des valeurs de pH acide, bon résultat a pH acide (égale à 3).

– La présence de certains ions (Cl^- et $CH3COO^-$) inhibe la réaction de photodégradation de notre colorant. Les ions sulfate semblent activer cette réaction**,** les ions nitrate ont aucun effet sur la photodégradation.

Conclusion générale

CONCLUSION GENERALE

Ce travail avait pour objectif, l'étude de l'élimination d'un colorant synthétique présent dans les effluents d'industrie du textile et de la tannerie par les procédés d'adsorption et de photodégradation. Ainsi, notre recherche comporte deux volets. Le premier s'est axé sur l'adsorption des colorants sur le charbon actif. Tandis que, dans le deuxième volet nous nous sommes intéressés à la dégradation photocatalytique des colorants par TiO_2.

Adsorption du colorant sur le charbon actif

Dans cette partie, l'étude de la rétention de l'Orange II en régime statique sur le charbon actif a été entreprise. L'étude en particulier de l'influence de certains paramètres (pH, isothermes,…) sur la rétention de ce colorant a retenu notre attention.

Les résultats expérimentaux ont prouvé que:

– La cinétique d'adsorption pourrait être considéré pour comme du pseudo du premier ordre.

– La capacité d'adsorption du colorant est avérée importante pour le CAP V que le CAP A.

– Les isothermes d'adsorption sont de types: Langmuir (L).

– L'adsorption dépend du pH de la solution, avec une adsorption plus élevée de notre colorant anionique à faible pH.

Dégradation photocatalytique du colorant par TiO2

Dans cette partie, nous nous sommes intéressés à l'étude de la dégradation du colorant par photocatalyse hétérogène. Le premier chapitre de cette partie, est axé sur l'adsorption de ce colorant à la surface de TiO_2. Au cours de ce chapitre, plusieurs résultats ont été mis en évidence.

–L'adsorption de l'Orange II sur le P25 est importante que le PC 500.

– L'adsorption des colorants dépend du pH de la solution, cette dépendance est fortement liée à la charge de surface du catalyseur. Ainsi, une meilleure adsorption est observé pour des valeurs de pH acide au dessous du point de charges nulles du TiO_2.

Dans le deuxième chapitre, l'étude de l'influence des facteurs qui affectent la dégradation photocatalytique, a montré que :

– La photodégradation des colorants est corrélée à leur adsorption sur le catalyseur.

– La dégradation photocatalytique est fonction de la concentration initiale en colorants. La vitesse de dégradation initiale augmente avec l'augmentation de la concentration initiale du colorant selon le modèle de Langmuir-Hinshelwood.

– Le pH influence la vitesse de dégradation, une meilleure dégradation est observée pour des valeurs de pH égal à 3.

– L'étude de l'effet de quelques anions sur la dégradation a montré que : Les ions acétate et chlorure ont un effet inhibiteur sur la dégradation photocatalytique du colorant.

La présence des ions sulfate augmentent la vitesse de réaction photocatalytique du colorant. Les ions nitrate n'ont aucun effet sur la dégradation photocatalytique de
l'Orange II

L'ensemble de ces résultats montre que :

- L'utilisation du charbon actif offre un grand potentiel pour l'élimination de l'Orange II.

Mais le grand inconvénient de cette méthode reste la récupération du charbon actif utilisé dans le traitement des eaux, son utilisation en continu et à des taux importants, peut entraîner des coûts d'exploitation élevés. De plus, le charbon actif en poudre est éliminé dans les décanteurs avec le floc et les autres matières en suspension : par conséquent, il ne peut pas être récupéré et réutilisé après régénération. On parle de traitement en charbon perdu. Certains dispositifs utilisent un filtre-presse qui permet de palier à ce problème.

- L'utilisation du TiO_2 pour la dégradation des colorants, est une méthode efficace.

Mais y a des inconvénients qui limitent l utilisation de cette méthode a une grande échelle, trois stratégies de modification des propriétés physiques (bande interdite, transfert de charges) de TiO_2 sont a notre avis prometteuses, elles concernent :

1-La synthèse de TiO_2 possédant des tailles de cristallites inferieures à 30 nm ;

2-Le dopage de TiO_2 par des métaux ;

3-la sensibilisation de TiO_2 par des colorants ou par la formation de jonction.

Dans le premier cas, le but et de réduire la distance parcourue par les charges avant de se recombiner. Dans le deuxième cas le but et d'introduire des défauts dans le réseau de TiO_2 pour améliorer la séparation des charges. Dans le troisième cas il s'agit d'étendre le spectre d'absorption de TiO_2 dans le domaine de la lumière visible afin d'obtenir une meilleure exploitation du rayonnement solaire.

L'ensemble des deux méthodes présentées dans ce travail n'est certes pas exhaustif mais a pour objectif premier de montrer la diversité des techniques utilisées pour l'élimination des colorants textiles dans les eaux industrielles polluées. La mise au point de nouvelles méthode de traitement est un sujet de recherche d'actualité, comme le montre les nombreuses publications qui paraissent chaque année. La préservation de l'environnement, en particulier le problème de la pollution de l'eau, est une préoccupation majeure, partagée par tous, public, industriels, scientifiques, chercheurs et décideurs (aux niveaux national et international).

Il est clair qu'il n'existe pas encore de procédé unique d'épuration et que, dans l'arsenal des méthodes envisageables, une combinaison de plusieurs procédés (mécaniques, physiques, biologiques et chimiques) est souvent indispensables pour des raisons liées à la nature différente des polluants et à des besoins spécifiques (rejet, réutilisation ou valorisation de

l'effluent). Au cours de ces vingt derrières années, il y a eu un développement important de systèmes innovants utilisés dans les traitements d'épuration, aussi bien dans les procédés que dans les infrastructures. En particulier l'arrivée des biotechnologies a été un réel bouleversement, à tel point que la biodégradation est devenue la méthode de choix à l'échelle industrielle pour la dépollution des eaux usées en traitement des eaux.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[1](FEN, 2000).

[2] S. Sirianuntapiboon, P. Srisornsak, Bioresource Technol. 98 (2007) 1057-1066.

[3] P.V. Messina, P.C. Schulz, J. Colloid Interf. Sci. 299 (2006) 305-320.

[4] J. Yener, T. Kopac, G. Dogu, T. Dogu, J. Colloid Interf. Sci. 294 (2006) 255-264.

[5] Md. Z. Alam, Biotechnology 3(2) (2004) 200-204.

[6] S.J. Allen, G. Mckay, J.F. Porter, J. Colloid Interf. Sci. 280 (2004) 322-333.

[7] K. Kadirvely, M. Kavipriya, C. Karthika, M. Radhika, N. Vennilamani, S. Pattabhi,Bioresource Technol. 87(1) (2003) 129-132.

[8] M. Dogan, M. Alkan , Chemosphere 50 (2003) 517-528.

[9] G. Annadurai, R.S. Juang, D.J. Lee, J. Hazard. Mater. B92 (2002) 263-274.

[10] H.C. Chu, K.M. Chen, Process Biochem. 37 (2002) 595-600.

[11] D. Ghosh, G. Bhattacharyya, Appl. Clay. Sci, 20 (2002) 295-300.

[12] Z. Akzo, Biochem. Eng. J. 7 (2001) 79-84.

[13] F.C. Wu, R.L. Tseng, R.S. Juang, J.Hazard. Mater. 81 (2001) 167-177.

[14] D. Robert, S. Parra, C. Pulgarin, A. Krzton, J.V. Weber, Appl. Surf. Sci. 167 (2000) 51-58.

[15] C. Guillard, H. Lachheb, A. Houas, M. Ksibi, E. Elaloui, J.M. Herrmann, J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 158 (2003) 27-36.

[16] L. Amalric, C. Guillard, E. Blanc-Brude, P. Pichat, Water Res. 30 (1996) 1137-1142.

[17] J.P. Chen, S.O. Pehkonen, C.C. Lau, Coll. Surf. A 240 (2004) 55-61.

[18] J.P. Chen, L. Wang, Chemosphere 54 (2004) 397-404.

[19] W.J. Weber, B.M. Vanvliet, In: Activated carbon adsorption of organic from the aqueous phase, Ed. I.H. Suffet, M.J. Mc Guire1.

[20] U.K. Tragneg, M.T. Suiclan, Water Res. 23 (1989) 267-273.

[21] C.A. Costa, A.E. Rodrigues, Adsorption at the gaz-solid and liquid-solid interface. Ed., Elseiver Sci. Publicher Compa. Amestrdam. (1982)

[22] G. Bereket, A.Z. Aroguz, M.Z. Ozel, J. Colloid. Interf. Sci. 187 (1997) 338-343.

[23] A.H. Mollah, C.W. Robinson, Water Res. 30 (1996) 2901-2906.

[24] H. Ahmad, M. Afzal, M. Saleem, S.M. Hassany, Adsorp. Sci. Technol. 12 (1995) 139-149.

[25] C. Namasivayam, K. Thamaraiselvi, R.J. Yamun, Pest. Sci. 41 (1994) 7-12.

[26] A.K. Bhattachary, C. Venkobacharc, J. Environ. Eng. 110 (1982) 110-115.

[27] A.K. Singh, D.P. Singh, K.K. Panaday, V.N. Singh, J. Chem. Technol. Biotechnol. 42 (1988)39-45.

[28] G.P. Yang, Y.H. Zhao, X.L. Lu, X.C. Gao. Colloid. Surf. A 264 (2005) 179–186

[29] R. Mathew, S.U. Khan, J. Agric. Food Chem. 44 (1996) 3996-4000.

[30] A.E. Kinkennon, D.B. Green, B. Hutchinson, Chemosphere 31 (1995) 3663-3671.

[31] A.C. Gerecke, S. Canonica S.R. Muller, M. Scharer, R.P. Schwarzenbach, Environ. Sci. Technol. 35 (2001) 3915-3923.

[32] A. Farran, S. Ruiz, J. Chromatog. A. 1024 (2004) 267-274.

[33] J-M. Herrmann, C. Guillard, Photocatalytic degradation of pesticides in agricultural used waters. C.R. Acad. Sci. Paris, série IIc, Chimie/Chemistry 3 (2000) 417-422.

[34] K. Macounova. J. Urban, H. Krysova, J. Jirkovsky, J. Ludvik, J. Photochem. Photobiol. A :Chem. 140 (2001) 93-98.

[35] M.M. Higarashi, W.F. Jardim, Catal. Today 76 (2002) 201-207.

[36] K. Macounova, H. Krysova, J. Ludvik, J. Jirkovsky, J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 156 (2003) 273-282.

[37] C. Galindo, P. Jaques, A. Kalt, J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 141 (2001) 47-56.

[38] J.P. Percherancier, R. Chapelon, B. Pouyet, J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 141 (1995)47-56

[39] A.M. Peiro, J.A. Ayllon, X. Domenech, Appl. Catal. B: Environ. 30 (2001) 359-373.

[40] T. Sauer, G. Cesconeto, H.J. José, R.F.P.M. Moreira, J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 149(2002) 147-154.

[41] E. Vulliet, Thèse de Doctorat. Univ. Claude Bernard-Lon 1, Ecole Doctorale de Chimie de Lyon 1. (2002).

[42] S. Parra, J. Olivero, C. Pulgarin, Appl. Catal. B: Environ. 946 (2001) 1-11.

[43] R. Enriquez, P. Pichat, Langmuir. 17 (2001) 6132-6137.

[44] A. Mills, S. Morris, J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 71 (1993) 75-83.

[45] J. Cunningham, G. Al-Sayyed, S. Srijaranai, Adsorption of model pollutants ontoTiO2 particles in relation to photoremediation of contaminated water. Aquatic and surface photochemistry Chapter 22, CRC Press, (1994).

[46] H.F. Lin, R. Ravikrishna, K.T. Valsaraj, Sep. Purif. Technol. 28 (2002) 87-102.

[47] J. Cunningham, G. Al-Sayyed. J. Chem. Soc., Faraday Trans. 86 (1990) 3935-3941.

[48] 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).

[49] Y. Meng, X. Huang, X. Wang, Y. Qian, Environ. Pollution 117 (2002) 307-313.

[50] Y. Xu, C.H. Langford, J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 133 (2000) 67-71.

[51] (Stylidi M, Kondarides DI et Verykios XE, mécanistes et étude cinétique de dégradation photocatalytique solaire induite par de l'acide Orange 7 dans une solution aqueuse de TiO_2 suspensions: Int J l'énergie photo-5 59 - 67 (2003).

[52] (Kormann C, Bahnemann DW et M. Hoffmann, La photolyse de chloroforme et d'autres molécules organiques en milieu aqueux TiO 2 suspensions). Environ Sci Technol 25: 494 à 500 (1991.)

[53] (Wolfrum EJ et Ollis DF, peroxyde d'hydrogène en photocatalyse hétérogène, aquatiques et terrestres Photochimie, éd. by HelzG , ZeppR and CrosbyD . par HelzG, ZeppR et CrosbyD. Lewis Publishers, CRC Press, UK, Chapter32, p. 261 (1994). Lewis Publishers, CRC Press, Royaume-Uni, chapter32, p. 261 (1994)).

[54] J. Kiwi, A. Lopez, V. Nadtochenko, Environ. Sci. Technol. 34 (2000) 2162-2168.

[55] I. Arslan, I.A. Balcioglu, D.W. Bahnemann, Appl. Catal. B-Environ. 26 (2000) 193-206.

[56] M. Stylidi, D.I. Kondarides, X.E. Verykios, Inter J. Photochemistry 05 (2003) 59-67.

[57] G.K.C. Low, S.R. McEvoy, R.W. Matthews, Environ. Sci. Technol. 25 (1991) 460-467.

[58] M. Kositzi, A. Antoniadis, I. Poulis, I. Kiridis, S. Malato, Sol. Energy 77 (2004) 591-600.

[59] (ORANUSI, N A; OGUGBUE, C J.J. Appl. Sci. Environ. Mgt. 2005 Vol. 9 1) 39 – 43).

[60] J.C. D'Oliveira, G. Al-Sayyed, P. Pichat, Environ. Sci. Technol. 24(7) (1990) 990-996.

Résumé

Les effluents industriels issus des activités de textile de la tannerie ou de l'imprimerie présentent souvent une charge polluante colorante importante difficilement biodégradable. Leur décontamination par les techniques conventionnelles s'avère dans certains cas inefficace. Dans ce travail, nous avons étudié deux procédés distincts pour l'élimination d'un colorant synthétique appelé Orange II.

Dans une première partie, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'adsorption de colorant sur deux types de charbon, animal et végétal.

Une étude systématique nous a permis d'évaluer l'influence de certains paramètres sur la capacité d'adsorption de l'Orange II.

Dans une deuxième partie, nous avons testé la dégradation de ce polluant par photocatalyse en utilisant le catalyseur TiO2.

Les résultats obtenus nous ont permis de montrer que ce polluant disparait totalement de la solution.

Nous avons pu conclure que la photocatalyse homogène sur le TiO2 est un procédé efficace pour le traitement des eaux colorées dans nos conditions expérimentales.

ملخص:

النفايات السائلة من الأنشطة الصناعية أو المدابغ طباعة المنسوجات وغالبا ما يكون كبيرا صبغ تحميل الملوثة القابلة للتحلل بسهولة. إزالة التلوث بواسطة التقنيات التقليدية غير فعالة في بعض الحالات. في هذا العمل، درسنا عمليتين منفصلتين للقضاء عليها صبغة الاصطناعية دعا أورانج الثاني.

في الجزء الأول ، ونحن مهتمون في دراسة الامتزاز صبغ على نوعين من الحيوانات والفحم والنباتات. يسمح لنا بدراسة منهجية لتقييم تأثير بعض العوامل على قدرة الامتصاص الثاني البرتقالية. في الجزء الثاني ، اختبرنا تدهور هذه الملوثات التي تحفيز ضوئي باستخدام محفز TiO2. وقد أظهرت النتائج أن يختفي تماما من الملوثات الحل.
استنتجنا أن تحفيز ضوئي متجانسة TiO2 هو وسيلة فعالة لمعالجة المياه الملونة في ظروفنا التجريبية.

Abstract

Effluent from industrial activities or tannery textile printing often have a significant pollutant load dye readily biodegradable. Decontamination by conventional techniques is ineffective in some cases. In this work, we studied two separate processes for the elimination of a synthetic dye called Orange II.

In the first part, we are interested in the study of dye adsorption on two types of coal, animal and plant.

A systematic study allowed us to evaluate the influence of some parameters on the adsorption capacity of Orange II.

In a second part, we tested the degradation of this pollutant by photocatalysis using TiO2 catalyst.
The results have shown that the pollutant disappears completely from the solution. We concluded that the homogeneous TiO2 photocatalysis is an efficient method for the treatment of colored water in our experimental conditions.