



الشعبية الديمقراطية الجزائرية الجمهورية

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

العلمي والبحث العالي التعليم وزارة

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

المدرسة الوطنية العليا للتكنولوجيا والهندسة - عنابة

ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DE TECHNOLOGIE ET D'INGENIERIE - ANNABA

Département Génie des Procédés et Energétique

MEMOIRE

En vue d'obtention du diplôme de MASTER

Filière : Génie des Procédés

Spécialité : Génie Chimique

Présenté par

ZAHOUANI ABDELMADJID

Traitement Des Eaux Colorées Par Photocatalyse Solaire : Effet de Synergie

Encadré par

MCB. CHAOUCHI sarah

ENSTI Annaba

Membres du jury :

MCA. Salima BENDEBBANE	Présidente	ENSTI
MCA. Nawal NEDJAH	Examineur	ENSTI
MCB. Sarah CHAOUCHI	Encadreur	ENSTI

JUIN 2024

Résumé

Ce travail a pour objectif d'étudier la dégradation des colorants azoïques l'Acide Orange 10 (AO10), et le rouge congo RC par photocatalyse hétérogène sous rayonnement solaire directe, et sur un semi-conducteur TiO_2 type Degussa P25. L'activité du procédé dépend de la quantité d'énergie émise par le rayon solaire, d'où l'effet des conditions météorologiques est examinée en premier lieu. L'étude de l'effet de synergie par l'ajout des espèces oxydantes a montré que ces ions (iodate, chlore) améliorent d'une façon significative l'efficacité du procédé. Ce procédé a été appliqué sur un autre colorant azoïque modèle le Rouge Congo. Cette étude comparative montre la validité du procédé appliqué.

Mots clés : photo-catalytique, rayonnement solaire, TiO_2 , colorant, AO10, RC, synergie

Abstract

This work aims to study the degradation of azo dye Acid Orange 10 (AO10), Red Congo by solar heterogeneous photocatalysis on a Degussa P25 type TiO_2 semiconductor. The activity of the process depends of the amount of solar energy emitted, hence the effect of meteorological conditions is examined first. The study of synergy effect by adding oxidizing species showed that these ions (iodate, chlorine) significantly improve the efficiency of the process. This process was also examined on another type of azo dye RC. This comparative study shows the validity of the process applied.

Keyword: photo-catalytic, Solar ray, TiO_2 , dye, AO10, RC, synergy

ملخص

يهدف هذا العمل الى دراسة زوال ملون حمضي نوع حمض برتقال 10 عن طريق التحفيز الضوئي غير المتجانس بالاشعة الشمسية مباشرة على محفزات نوع ثاني اكسيد التيتانيوم ب25. فعالية طريقة المعالجة تتعلق بكمية الطاقة المنبعثة من الاشعة الشمسية، ايت تمت دراسة الاحوال الجوية اولا. اثبتت دراسة فعالية تازر التفكك الضوئي عن طريق اضافة المواد المؤكسدة مثل اليودات و الكلور تحسن في فعالية الطريقة بشكل كبير. التجارب المنجزة في اطار هذا البحث اثبتت فعالية متميزة في علاج نوع اخر من الملونات الازووية احمر الكونغو.

كلمات مفتاحية : التحفيز الضوئي، اشعة شمسية، محفز، ملون، حمض البرتقال 10، احمر الكونغو، تازر.

Remerciements

Tout d'abord, je remercie Dieu, notre créateur de m'avoir donné la force, la volonté et le courage afin d'accomplir ce modeste travail.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude envers mon encadrante
Mme. CHAOUCHI Sarah pour son soutien, son expertise et sa
guidance précieuse tout au long ce projet

Je tiens à remercier tous les membres du Jury d'avoir accepté de
juger mon travail.

Un grand remerciement à tous les enseignants d'École Nationale
Supérieure de Technologie et d'Ingénierie pour leurs qualités
scientifiques et pédagogiques

Dédicace

A mes très chers parents qui m'ont soutenus et
encouragés durant toute la Période de mes études et à qui
je souhaite une long et heureuse vie, que dieu les Protège
et me donne la force pour que je puisse leurs rendre un
petit peu de leurs Bien faits malgré que je ne peux jamais
arriver à faire ça.

A mon très cher frère MOHAMED.

A mes très chers sœurs ASMA, HOUDA, MANEL

A mes chers amis et mes camarades.

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

LISTE DES ABRIVIATIONS

AO 10 : Acide orange 10

RC : **Rouge Congo**

POA : Procédé d'oxydation Avancée

UV : Ultra-Violet

RS : rayonnement solaire

ST : Simulateur thermique

IR : Infra Rouge

OH[•] : Les radicaux hydroxyles

BV : Bande de valance

BC : Bande de conduction

e⁻ / h⁺ : Paire Électron/tous

COT : carbone organique totale.

DCO : La demande chimique en oxygène

λ : Longueur d'onde.

hν : Energie lumineuse

RCS : *Reactive Chlorine Species*

LISTE DES TABLEAUX

Tableau III.1 Niveau de risque de l'indice UV	10
--	-----------

LISTE DES FIGURES

Figure I.1 Schématisation des mouvements de la terre autour du soleil	3
Figure I.2 Mouvement apparent du soleil en un point de l'équateur	4
Figure I.3 Composition du spectre solaire	4
Figure I.4 La divergence de l'énergie du soleil vers la terre	5
Figure I.5 Variation annuelle du rayonnement solaire extraterrestre dans un plan perpendiculaire aux rayons	5
Figure I.6 Schéma du principe général de la photocatalyse Solaire hétérogène	6
Figure II.1 Dispositif expérimentale de la dégradation photocatalytique par RS	8
Figure II.2 Centrifugeuse R-8C DX	8
Figure II.3 Spectrophotomètre UV-1900 i	8
Figure III.1 Evolution de la température au cours des journées d'exposition	9
Figure III.2 Evolution de la pression au cours des journées du mois d'exposition	9
Figure III.3 Evolution de la vitesse du vent au cours des journées du mois d'exposition	10
Figure III.4 Evolution de l'indice UV au cours des journées d'exposition	10
Figure III.5 La courbe d'étalonnage du colorant AO10	11
Figure III.6 Spectre d'absorption d'AO10	11
Figure III.7 Différentes sources d'activation photocatalytique.	12
Figure III.8 Dégradation photocatalytique solaire d'AO10	12
Figure III.9 Système de dégradation RS/TiO ₂ /Cl	13
Figure III.10 Système de dégradation RS/TiO ₂ /IO ₃	14
Figure III.11. Système de dégradation RS/TiO ₂ / Cl /IO ₃	14
Figure III.12 Dégradation photocatalytique de AO10 et RC par RS	15

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION GENERALE

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I. Origine Du Rayonnement Solaire	3
I.1. Généralité	3
I.1.1. Mouvements de la Terre	3
I.1.2. Mouvements Terre-soleil :	3
I.2. Définition du rayonnement solaire :	4
I.3. Types du rayonnement solaire :	5
I.4. Procédes D'oxydation Avancees (POA) :	5
I.5. Photocatalyse Heterogene :	6

CHAITRE II. SOLUTIONS PROPOSEES / EXPERIMENTATIONS MENEES

II.1. Introduction	7
II.2. MATERIEL ET METHODES	7
II.2.1. Réactifs	7
II.2.2. Réacteur photochimique sous rayons solaire	7
II.2.3. Méthode de séparation du TiO ₂	8
II.2.4. Méthode analytique par spectrophométrie UV-visible	8

CHAPITRE III. RESULTATS ET DISCUSSION

III.1. Les Donnees Meteorologiques	9
III.1.1. Sous des conditions naturelles :	9
III.1.1.1. La température	9
III.1.1.2. La pression :	9
III.1.1.3. La vitesse du vent :	10
III.3.1.1.4. L'indice UV :	10
III.2. Dégradation Photocatalytique par rayonnement solaire	11
III.2.1. Spectre d'absorption d'AO 10	11
III.2.2. Différentes sources d'activation du TiO ₂ (UV ; RS ; ST) :	11
III.2.3. Cinétique de dégradation.	12
III.2.4. Intensification du procédé par l'ajout des espèces oxydantes :	13

III.2.4.1 Système de dégradation RS/TiO ₂ /Cl :	13
III.2.4.2 Système de dégradation RS/TiO ₂ /IO ₃	14
III.3. Dégradation photocatalytique sous Rayon Solaire d'un colorant rouge Congo	15
CONCLUSION GENERALE	16
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	17

INTRODUCTION GENERALE

De nos jours, la vie sur terre est menacée par divers problèmes, dont la pénurie et la pollution de l'eau. En effet, l'accroissement de la population et les fortes activités industrielles, urbaines et agricoles sont les causes principales à ces problèmes. Auparavant, les déchets étaient issus directement de matières naturelles ou en rapport avec les activités des êtres vivants, ils s'inséraient dans les cycles naturels et se dégradaient facilement par voie biologique, ou par des processus d'oxydoréduction naturels (autoépuration naturelle). Actuellement, ce n'est plus le cas. Les micropolluants de l'eau dépassent largement sa capacité d'autoépuration et, par conséquent, l'eau polluée devient le principal vecteur de maladies dans le monde. Selon l'OMS [1].

La mise au point de méthodes efficaces de traitement et d'approvisionnement en eau et en services d'assainissement ont fait l'objet d'un nombre considérable d'études et de travaux de recherche. Les techniques classiques de traitement des eaux, comme les méthodes physiques (adsorption, filtration, coagulation, floculation, ...), chimiques (chloration, ozonation, oxydation classique...) et biologiques (boue activée, ...), se sont avérées insuffisantes et présentent des limites (coût élevé, présence de sous-produits plus nocifs, inefficacité pour l'élimination des microorganismes pathogènes, ...). [2].

Au cours de la dernière décennie, de nombreuses recherches se sont concentrées sur une nouvelle classe de techniques d'oxydation : les procédés d'oxydation avancée (POA). Ces technologies ont déjà démontré leur efficacité dans le traitement des polluants organiques non biodégradable. Ces procédés reposent sur la formation in situ des radicaux hydroxyles $\text{OH}^\bullet$ qui possèdent un pouvoir oxydant supérieur à celui des oxydants classiques. [3,4].

Ces dernières décennies, la photocatalyse est une technique de traitement assez efficace, se positionne comme une alternative aux techniques classiques. Elle a l'avantage d'être relativement peu coûteuse et est basée sur l'utilisation d'un matériau semi-conducteur et d'une source d'énergie inépuisable, à savoir la lumière solaire. Cette technique très intéressante a reçu beaucoup d'attentions ces dernières années. Le mécanisme de la photocatalyse est complexe et comprend l'adsorption du polluant à la surface du catalyseur et des réactions d'oxydoréduction sous l'effet de la lumière.

L'irradiation lumineuse joue un rôle important dans les réactions photocatalytiques et détermine le nombre des paires électrons trous créés. En conséquence, l'augmentation de l'intensité lumineuse se traduirait par une augmentation de la vitesse de la réaction photocatalytique. A faible intensité lumineuse, la vitesse d'oxydation du polluant est proportionnelle à l'intensité de la lumière. Les paires électron-trou sont consommées plus rapidement par des réactions chimiques que par des réactions de recombinaison. Pour un flux photonique élevé, la probabilité de collision augmente entre les photons et les sites actifs sur la surface du photocatalyseur, ce qui améliore la vitesse de réaction photocatalytique, la vitesse de dégradation est proportionnelle à la racine carrée de l'intensité lumineuse. Ceci s'explique par une augmentation de la recombinaison de la paire au sein des particules du catalyseur [5].

L'objectif de ce travail est l'étude de la dégradation des colorants azoïques Acide Orange 10, Rouge Congo en solution aqueuse par des procédés photochimiques solaires en phase hétérogène, en utilisant un semi-conducteur TiO_2 (système RS/ TiO_2 seul, système intensifié par espèces oxydantes).

Le présent travail porte sur la dégradation photocatalytique d'un colorant azoïque : l'acide Orange 10, en présence des rayonnements solaires ($\lambda < 400\text{nm}$) et de photocatalyseur : le dioxyde de titane Degussa P25.

Ce mémoire est constitué de trois parties :

- ✓ Le premier chapitre traitera en premier lieu des informations d'ordre général sur le colorant utilisé. En second lieu, Elle décrira les aspects théoriques des procédés d'oxydations avancées photochimique en général. Cette revue bibliographique décrira également l'application d'un semi-conducteur TiO_2 dans le traitement photocatalytique.
- ✓ Le deuxième chapitre rassemblera tous les moyens d'analyse et les techniques expérimentales utilisées au cours de cette recherche. La dégradation d'AO10 qui a été réalisée sous rayonnement solaire. Dans un premier lieu, l'effet des différents sources d'irradiation tels que : UV, ST et RS sont examinés. L'intensification du procédé dans le but d'améliorer le rendement de dégradation par l'ajout des différents espèces réactives a été testé. Dans un deuxième lieu, l'efficacité du procédé est examinée sur un autre type de colorant RC.
- ✓ Le troisième chapitre présentera tous les résultats expérimentaux et leurs discussions. Ce chapitre a pour but de suivre la cinétique d'élimination et le rendement de dégradation des molécules ciblées

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I. ORIGINE DU RAYONNEMENT SOLAIRE

I.1. Généralité

Le soleil est un globe noir constitué d'une matière très chaude et gazeuse avec une température effective de $5777\text{ }^{\circ}\text{K}$. La température des régions intérieures centrales est de l'ordre de $8 \times 10^6\text{ }^{\circ}\text{K}$ à $40 \times 10^6\text{ }^{\circ}\text{K}$ et sa densité est estimée à 100 fois plus celle de l'eau.

Le soleil est caractérisé par un diamètre de $1,39 \times 10^6\text{ m}$ et est à distance moyenne de $1,49 \times 10^{11}\text{ m}$ de la terre. Il tourne autour de son axe une fois toutes les quatre semaines. Une rotation est faite en 27 jours à l'équateur et en 30 jours aux régions polaires.

Le soleil est en effet, un réacteur de fusion continu avec ses constituants sous forme gazeuse retenue par des forces gravitationnelles, plusieurs réactions de fusion sont déclenchées pour intensifier l'énergie rayonnée par le soleil. Le processus le plus important est la transformation de l'hydrogène en hélium par une réaction thermonucléaire. Cependant, comme la masse du noyau de l'hélium est moins lourde que celle de quatre protons d'hydrogène, la masse perdue dans la réaction thermonucléaire est convertie en énergie. [6]

I.1.1. Mouvements de la Terre :

Les mouvements de la terre au tour du soleil créent une trajectoire sous forme d'une ellipse. Le plan de cette ellipse est appelé « écliptique ». L'excentricité de cette ellipse est faible ce qui fait que la distance terre-soleil ne varie que de $\pm 1.7\%$ par rapport à la distance moyenne qui est de $1,49 \times 10^6\text{ Km}$.

La terre tourne également sur elle-même autour d'un axe appelé l'axe des pôles. Le plan perpendiculaire à l'axe des pôles et passant par le centre de la terre est appelé « équateur ». L'axe des pôles n'est pas perpendiculaire à l'écliptique : l'équateur et l'écliptique font entre eux un angle appelé déclinaison qui vaut $23^{\circ}27'$. Les mouvements de la terre autour de son axe et autour du soleil sont schématisés sur la Figure (I.1) :

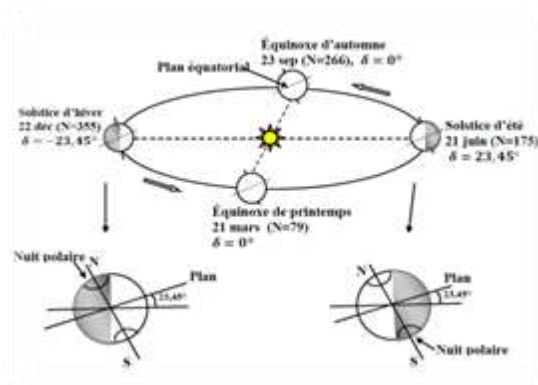


Figure I.1. Schématisation des mouvements de la terre autour du soleil [7]

I.1.2. Mouvements Terre-soleil :

Le mouvement terre-soleil est constitué de deux parties à savoir : mouvement de rotation et mouvement de translation.

- **Mouvement de rotation** : La terre tourne autour de son axe de rotation (Pôle Nord, Pôle Sud) dans le sens trigonométrique. L'alternance des jours et des nuits est une manifestation immédiate de ce mouvement. On définit le jour solaire comme la durée moyenne entre deux passages consécutifs au méridien d'un lieu, ce jour est divisée en 24 intervalles égaux appelés heures. La rotation de la terre s'effectue avec une période de : $T = 23\text{ h } 56\text{ mn } 04\text{ s} \approx 24\text{ h}$. Sa vitesse linéaire de rotation à l'équateur est : $V \approx 0.465\text{ km/s}$. Les saisons n'existent

pas si la terre se tenait droit sur son orbite, mais le fait que son axe de rotation est penché d'un angle $23^{\circ}27' \approx 23.45^{\circ}$ avec un mouvement de révolution de la terre, le pôle Nord et le pôle Sud vont pouvoir successivement se dorer à la lumière.

- **Mouvement de translation** : La rotation de la terre dans l'univers est caractérisée par deux types de rotations à savoir : rotation de la terre sur elle-même et rotation de la terre au tour du soleil en une période $P_{\text{Terre}}=365$ jours. Elle décrit une orbite elliptique dont le soleil occupe l'un des foyers. Cette orbite est située dans un plan appelé plan de l'écliptique où le soleil est presque au centre. Elle est légèrement aplatie, elle correspond à un cercle de rayon moyen de 150 millions de kilomètres. La terre tourne avec une vitesse moyenne $V_{\text{terre}} \approx 29.77 \text{ Km/s}$. Ce mouvement s'effectue dans le sens trigonométrique et provoque le cycle des saisons.[8]
- **Mouvement apparent du Soleil** : Le mouvement apparent du soleil observé d'un point quelconque de l'équateur est représenté sur la Figure (I.2). Aux équinoxes, le soleil se lève à l'Est, passe à la verticale à midi (heure solaire) et se couche à l'Ouest. Entre le 21 mars et le 23 septembre, le soleil passe au nord de la verticale et pendant la deuxième moitié de l'année il passe au sud de la verticale.

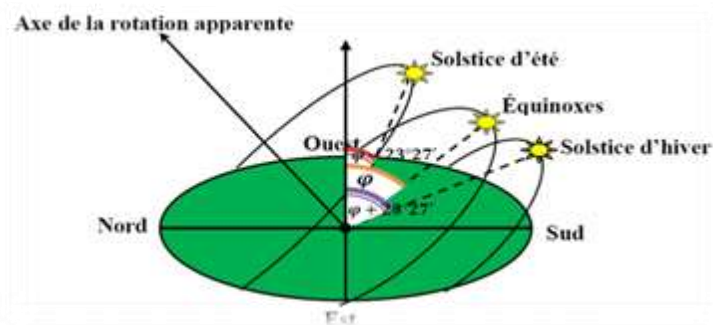


Figure I.2. Mouvement apparent du soleil en un point de l'équateur [9]

I.2. Définition du rayonnement solaire :

Le Soleil émet un rayonnement de type électromagnétique. Ce rayonnement est la manifestation externe des interactions nucléaires qui se produisent au cœur du soleil et de l'ensemble des interactions secondaire qu'elles génèrent dans son enveloppe. Le rayonnement solaire constitue la quasi-totalité de l'énergie expulsée par le soleil. Il a un double aspect ; ondulatoire et corpusculaire, il est donc défini comme étant un rayonnement thermique qui se propage sous forme d'ondes électromagnétiques. Ce rayonnement constitue **un spectre continu** allant des ultra-violets à l'infra-rouge en passant par le visible où il émet avec le maximum d'intensité. Ainsi, à la surface de la Terre le rayonnement solaire comprend : **5% d'ultra-violet, 40% de lumière visible et 55% d'infra-rouge**, les IR étant porteurs de l'essentiel de l'énergie thermique.

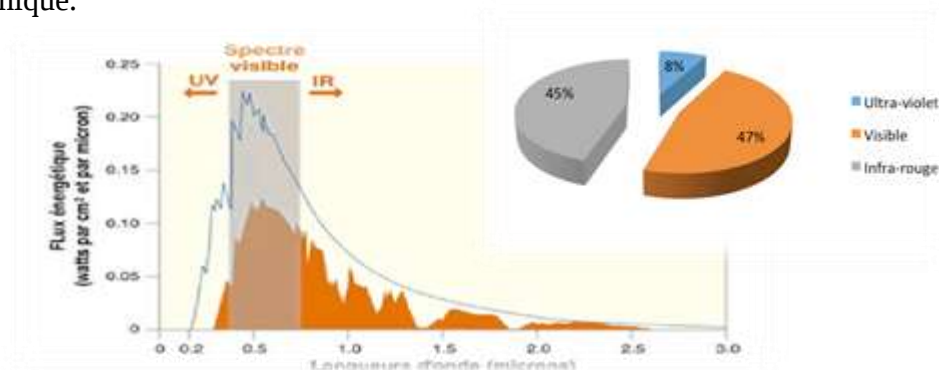


Figure I.3. Composition du spectre solaire

L'énergie que transmet le Soleil à la surface de l'atmosphère par rayonnement est égale à **1 350 Watts/m²** (c'est la constante solaire).

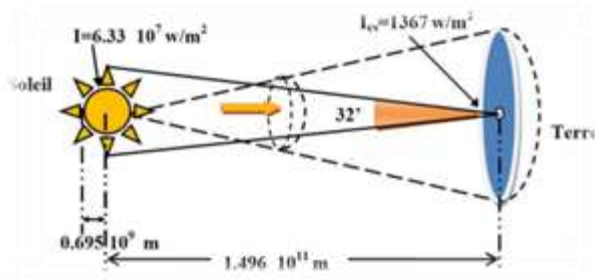


Figure I.4. La divergence de l'énergie du soleil vers la terre

Cependant, en traversant l'atmosphère, des parties de ce rayonnement sont réfléchies, absorbées ou diffusées, ce qui diminue significativement cette valeur. Cette diminution est d'autant plus forte que la couche d'atmosphère est importante. Ainsi, l'énergie que nous transmet le Soleil dépend de plusieurs facteurs comme l'épaisseur de l'atmosphère où l'on se trouve ou encore la position du Soleil et sa valeur atteint dans les meilleures conditions 900 à 1000 Watts/m.

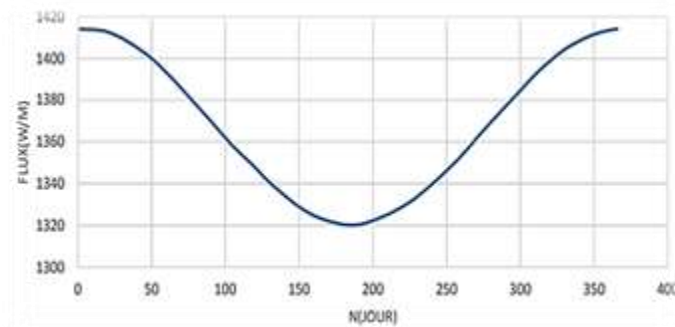


Figure I.5. Variation annuelle du rayonnement solaire extraterrestre dans un plan perpendiculaire aux rayons

On remarque que le maximum est obtenu au mois de janvier avec la valeur 1413 W/m², et le minimum au début de Juillet avec la valeur 1320 W/m².

I.3. Types du rayonnement solaire :

Lorsque le rayonnement solaire traverse l'atmosphère terrestre il est :

- ✓ *Absorbé*, ce qui est à l'origine d'une partie du réchauffement atmosphérique,
- ✓ *Réfléchi*, la raison pour laquelle les astronautes peuvent voir la Terre depuis l'espace,
- ✓ *Diffusé*, c'est pourquoi nous pouvons lire un livre à l'ombre sous un arbre.
- ✓ *Transmis*, la raison pour laquelle il y a des ombres.

I.4. Procédés D'oxydation Avancées (POA) :

Dans l'optique de limiter l'arrivée de ces divers types de contaminants réfractaires dans l'environnement, des stratégies de traitement efficaces et écologiques ont été développées. Parmi ces stratégies se trouve l'application des procédés d'oxydation avancée POA [10].

Les procédés d'oxydation avancée peuvent être regroupés en quatre catégories : i) *Procédés d'oxydation chimique en phase homogène* (H_2O_2/Fe^{2+} et H_2O_2/O_3); ii) *Procédés photocatalytiques en phase homogène et/ou hétérogène* (H_2O_2/UV , O_3/UV , $Fe^{2+}/H_2O_2/UV$ et TiO_2/UV); iii) *Procédés d'oxydation sonochimique*, et iv) *Procédés d'oxydation*

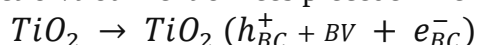
électrochimique. Ces technologies sont toutes basées sur la production d'entités radicalaires, notamment, les radicaux hydroxyles $\text{OH}^\bullet$ qui sont des espèces oxydantes les plus puissantes que l'on puisse utiliser dans le domaine du traitement des eaux et des effluents industriels [15].

Les radicaux hydroxyles ($\text{OH}^\bullet$) sont des espèces très réactives et instables (potentiel redox standard élevé de 2,8 eV), nécessitant une production continue par divers moyens. Il présente de nombreux avantages par rapport aux autres oxydants puissants utilisés pour la dépollution des eaux en raison de sa non-sélectivité. Les avantages incluent : l'absence de pollution secondaire, la non-toxicité et non-corrosivité pour les équipements, ainsi que simplicité relative de manipulation. [11].

Les procédés d'oxydation avancées sont applicables pour des rejets avec des valeurs de DCO $< 5,0 \text{ g L}^{-1}$ [63], car les grandes valeurs de DCO nécessitent la consommation d'importante quantité de réactifs. Les eaux usées avec une grande charge polluante seront traitées plus efficacement par oxydation humide ou incinération

I.5. Photocatalyse Hétérogène :

Après la photo-activation du dioxyde de titane par les rayonnements UV du soleil conduit à la formation des paires électron/trou mentionnées précédemment :



Les trous formés dans la bande de valence qui ont migré à la surface peuvent être impliqués dans une réaction d'oxydation, alors que les électrons passés dans la bande de conduction peuvent servir à des réductions. Ainsi, des réactions d'oxydoréduction peuvent avoir lieu à la surface du semi-conducteur. On parle alors de *photo-catalyse*.

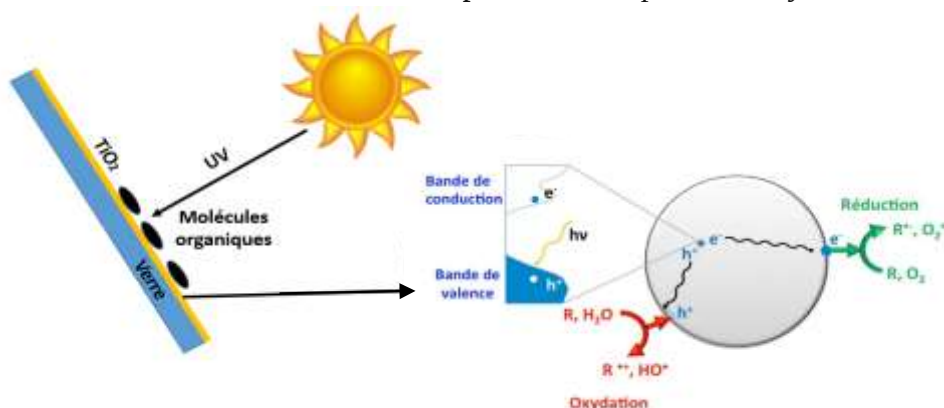


Figure I.6. Schéma du principe général de la photocatalyse Solaire hétérogène [12]

L'obtention des propriétés photo-catalytiques du dioxyde de titane nécessite de travailler dans le proche UV (UV-A, $300 \text{ nm} < \lambda < 400 \text{ nm}$), du fait d'une bande interdite de 3,2 eV. Or les UV constituent une faible partie du spectre solaire.

En effet, l'exposition prolongée au soleil active le dioxyde de titane qui peut alors oxyder les molécules organiques de la peinture elle-même et causer son effritement.



CHAITRE II. SOLUTIONS PROPOSEES / EXPERIMENTATIONS MENEES

II.1. INTRODUCTION

Les colorants de synthèse sont connus par leur structure complexe et stable contenant au moins un noyau benzénique. De plus leur toxicité plus ou moins élevée envers la faune et la flore aquatique a été prouvée par de nombreuses études. C'est la raison pour laquelle le colorant est choisi comme modèle de polluant dans ce travail.

Le présent chapitre a pour but d'écrire les méthodes et matériels utilisés dans cette étude.

II.2. MATERIEL ET METHODES

II.2.1. Réactifs

Dans cette étude, la préparation de toutes les solutions a été réalisée en utilisant de l'eau distiller et les différents réactifs employés ont été utilisés à pH=6.5 libre et fixée.

- **Acide orange 10 (AO10)** : sodium 4-[(2-hydroxy-1-naphthyl) azo]benzenesulfonate, de formule générale $C_{16}H_{10}N_2Na_2O_7S_2$; poids moléculaire 452,38 g/mol.
- **Rouge Congo (RC)** : acide benzidinediazo-bis-1-naphtylamine-4-sulfonique de formule générale $C_{32}H_{22}N_6Na_2O_6S_2$; poids moléculaire 696.66 g/mol Soluble dans l'eau et l'éthanol
- **Dioxyde de titane** : le catalyseur TiO_2 Le dioxyde de titane est de couleur blanche est composé d'oxygène et de titane de Formule chimique : TiO_2 ; Densité = 4.23 g/cm³ ; Masse molaire =79.866 g/mol ; Point de fusion = 1843°C.
- **Espèces oxydantes** : eau de javel (13°chl) produit de Henkel ; potassium iodate KIO_3 (99 % ; 214 g/mol) produit de Prolabo.

Des solutions mère des deux colorants AO10 et RC de concentration 100mg/l a été préparée par la dissolution d'une quantité exacte dans un litre d'eau distillée. Les solutions filles pour la réalisation des expériences au cours de cette étude, ont été obtenues par des dilutions successives de la solution mère dans de l'eau distillée jusqu'aux concentrations désirées en colorant. Des réactifs solides convenablement pesées par une balance sensible pour la préparation des solutions utilisées dans le reste du travail.

II.2.2. Réacteur photochimique sous rayons solaire

L'intensité lumineuse est un facteur crucial dans la dégradation photocatalytique. Il est très important que le réacteur soit bien éclairé. En fait, une bonne illumination de la surface du catalyseur favorise l'augmentation du taux de paires électron-trou formées. La vitesse de la 65 réaction de dégradation photocatalytique d'un polluant est proportionnelle à l'intensité d'irradiation jusqu'à une valeur approximative de 25 mW/cm² à partir de laquelle la vitesse devient proportionnelle à la racine carrée de l'intensité lumineuse [13]

Les expériences ont été réalisés dans un réacteur en verre, de capacité 500 ml, exposé directement au rayonnement solaire. Les dégradations photocatalytique des colorants modèles AO10 et RC ont été effectués en utilisant un volume constant de la solution de 250 ml. La température de la solution a été surveillée à l'aide d'un thermocouple immergé dans le milieu réactionnel. Le pH a été mesuré avant et à la fin de chaque manipulation avec un pH-mètre (HANNA pH 211) muni d'une électrode de verre combinée. L'étalonnage de l'appareil est réalisé avec des solutions tampons standards (pH= 4, 7 et 10).

Au cours de l'irradiation, la solution a été agitée à une vitesse constante au moyen d'un agitateur magnétique pour assurer l'homogénéité du système réactionnel

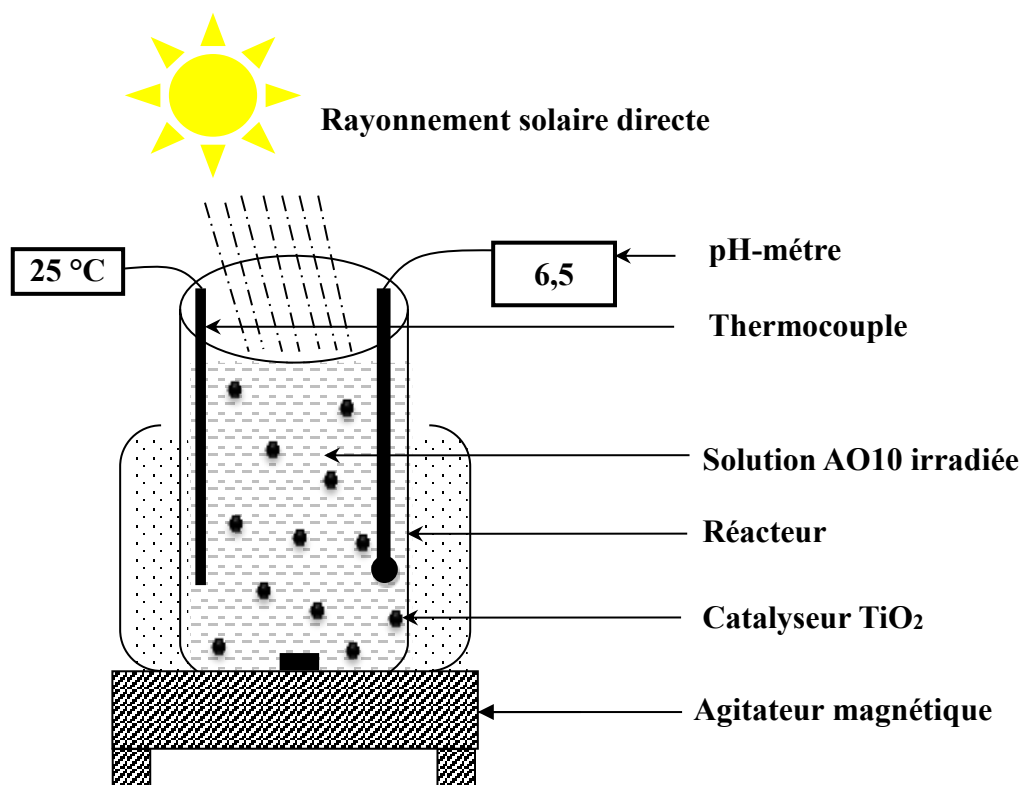


Figure II.1 : Dispositif expérimentale de la dégradation photocatalytique par RS

II.2.3. Méthode de séparation du TiO_2

Pour obtenir des résultats plus précis, et pour protéger les appareils de mesure, il était primordial de séparer le catalyseur utilisé TiO_2 de la solution irradiée. Ceci a été effectué à l'aide d'une centrifugeuse REMI R-8C DX avec une vitesse de rotation 4500 Tours/ min, pour 30 minutes à une température 25 °C (Figure II.2).

II.2.4. Méthode analytique par spectrophométrie UV-visible :

La méthode d'analyse utilisée dans notre étude est la spectrophotométrie UV-visible, pour le suivi de la dégradation de la solution coloré. C'est une technique d'analyse dont le principe est basé sur l'absorption de la lumière par la substance traversée. A partir de la loi de Beer-Lambert, on peut déduire la concentration du composé à analyser

Les spectres d'absorption UV-visible, ainsi que les mesures d'absorbance ont été réalisés avec un appareil UV visible (UV-1900 i SHIMADZU) piloté par un ordinateur. Les mesures ont été effectuées dans des cuves en quartz avec un trajet optique de 1 cm. L'efficacité du procédé proposé est évaluée par le suivi de la dégradation du AO10 en mesurant l'absorbance à 480 nm à différents temps et déterminée la concentration du polluant dans la solution irradiée.



Figure II.2 : Centrifugeuse R-8C DX



Figure II.3 : Spectrophotomètre UV-1900 i

CHAPITRE III. RESULTATS ET DISCUSSION

III.1. LES DONNEES METEOROLOGIQUES

III.1.1. Sous des conditions naturelles :

Nous avons pris les données météorologiques de dix journées représentatives du mois d'exposition caractérisées par la température, la pression, l'humidité, la vitesse du vent et l'indice UV. L'évolution de ces paramètres au cours des dix journées sont représenté dans les figures suivantes :

III.1.1.1. La température :

on remarque une évolution uniforme de la température au cours des 10 journées représentative du mois d'exposition, la température maximale atteinte est d'environ 27°C.

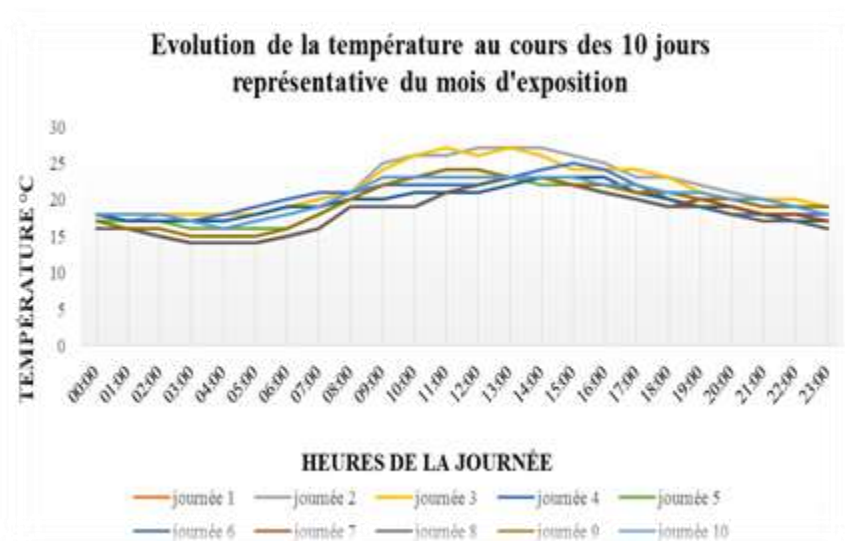


Figure III.1. Evolution de la température au cours des journées d'exposition

III.1.1.2. La pression :

D'après la figure III.2, nous remarquons une légère variation de la pression et de la vitesse du vent au cours des différentes heures de la journée, donc on a pris la moyenne de chaque journée et on les a représentées comme montré dans la figure ci-dessous :

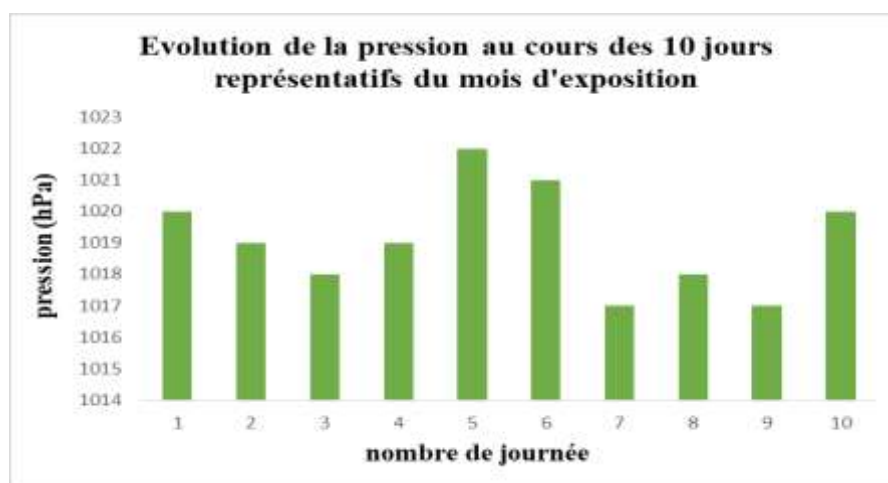


Figure III.2. Evolution de la pression au cours des journées du mois d'exposition

III.1.1.3. La vitesse du vent :

La figure III.3 représente l'évolution de la vitesse du vent au cours des 10 journées représentatives du mois. Les résultats sont illustres sur la figure suivante :

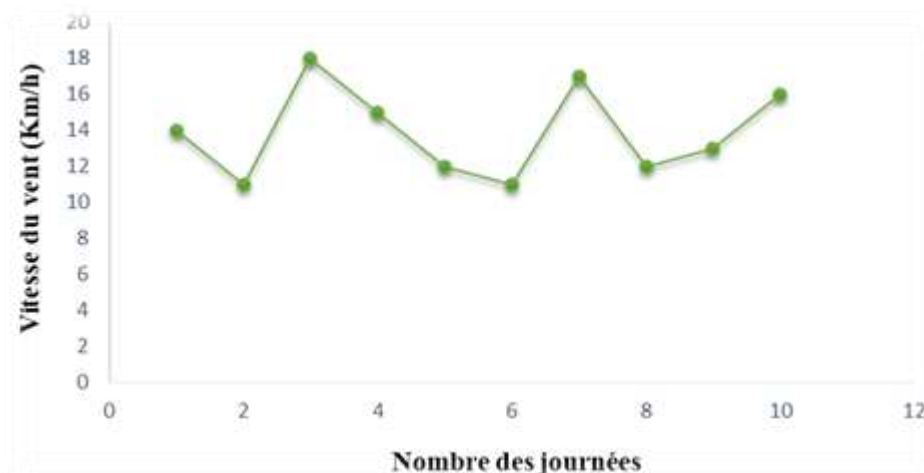


Figure III.3 Evolution de la vitesse du vent au cours des journées du mois d'exposition

III.1.1.4. L'indice UV :

L'indice UV est une échelle de mesure de l'intensité du rayonnement ultraviolet émit par le soleil, il est compris entre une valeur allant de 0 à 16.

Tableau III.1 Niveau de risque de l'indice UV

Indice UV	Niveau
1-2	faible
3-4-5	moyen
6-7	élevé
8-9-10	Très élevé
11 et plus	Supreme

Du graphe représenté ci-dessous, nous remarquons que l'indice UV atteint son maximum aux alentours de midi.

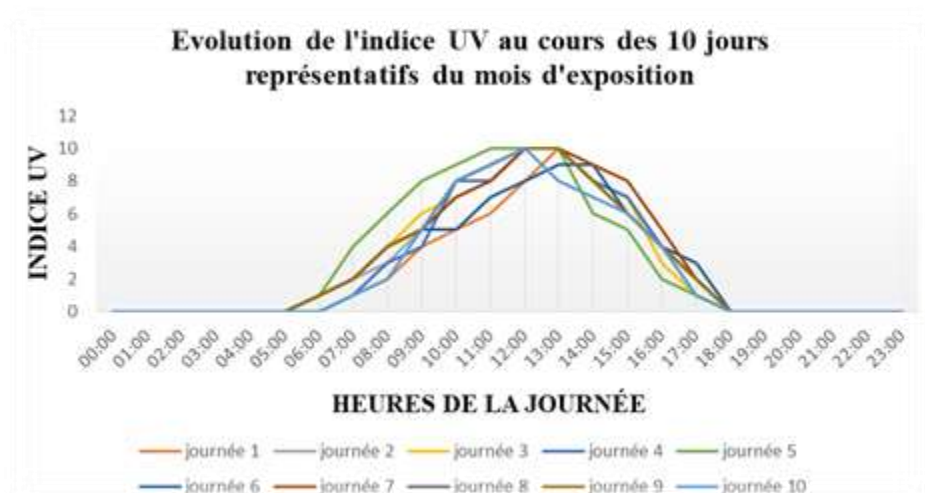


Figure III.4 Evolution de l'indice UV au cours des journées d'exposition

III.2. Dégradation Photocatalytique par rayonnement solaire

III.2.1. Spectre d'absorption d'AO 10

La concentration du colorant AO10 a été déterminée par des courbes d'étalonnage, construites à partir des solutions diluées dans un intervalle de [1mg/L-40mg/L]. Les résultats d'étalonnage ainsi obtenues sont données par la figure III.5.

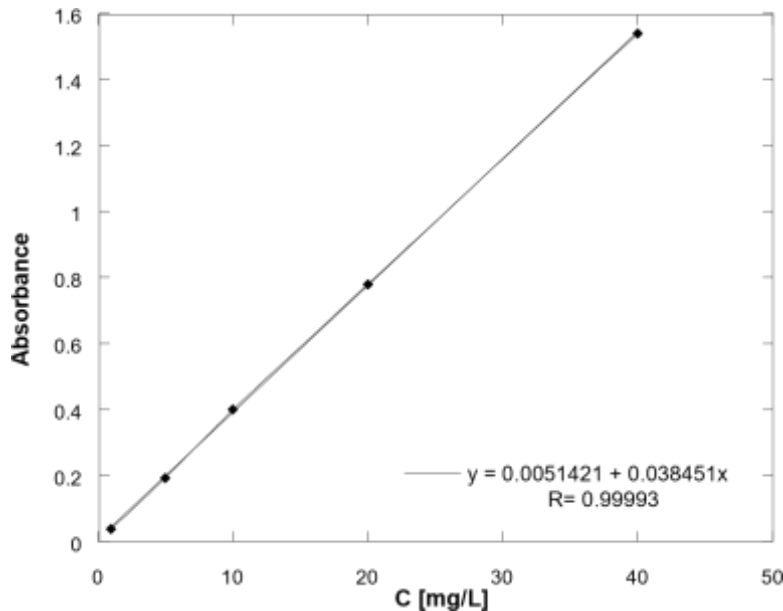


Figure III.5 : La courbe d'étalonnage du colorant AO10

L'efficacité du procédé proposé est évaluée par le suivi de la dégradation d'Acide Orange 10 en mesurant l'absorbance à 482 nm à différents temps et déterminée la concentration du polluant dans la solution irradiée.

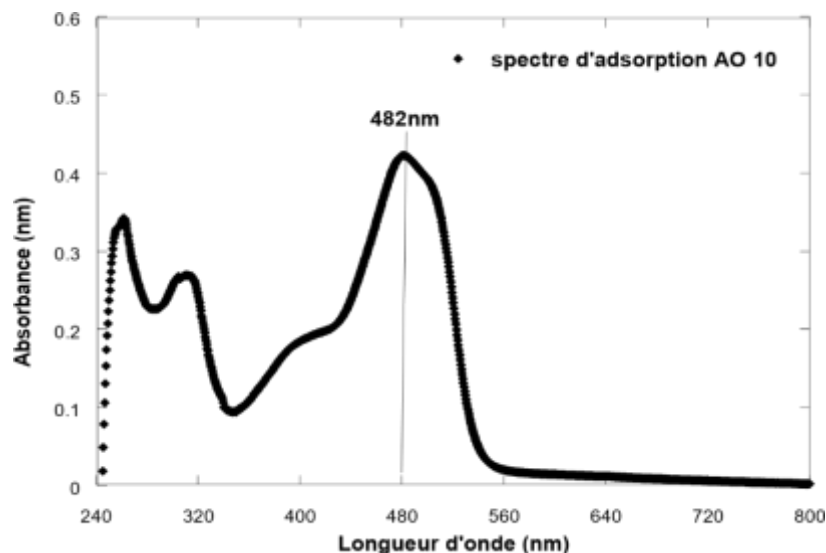


Figure III.6 : Spectre d'absorption d'AO10

III.2.2. Différentes sources d'activation du TiO₂ (UV ; RS ; ST) :

L'activation du semi-conducteur TiO₂ a été testée en présence de différentes sources d'irradiations, en utilisant les lampes UV artificielles déjà mentionnées dans le projet d'ingénierie : une lampe UV-C à 12W, une lampe UV-A à 300W du simulateur et le rayonnement solaire direct qui fait l'objet de notre étude. Les résultats sont illustrés dans la figure suivante :

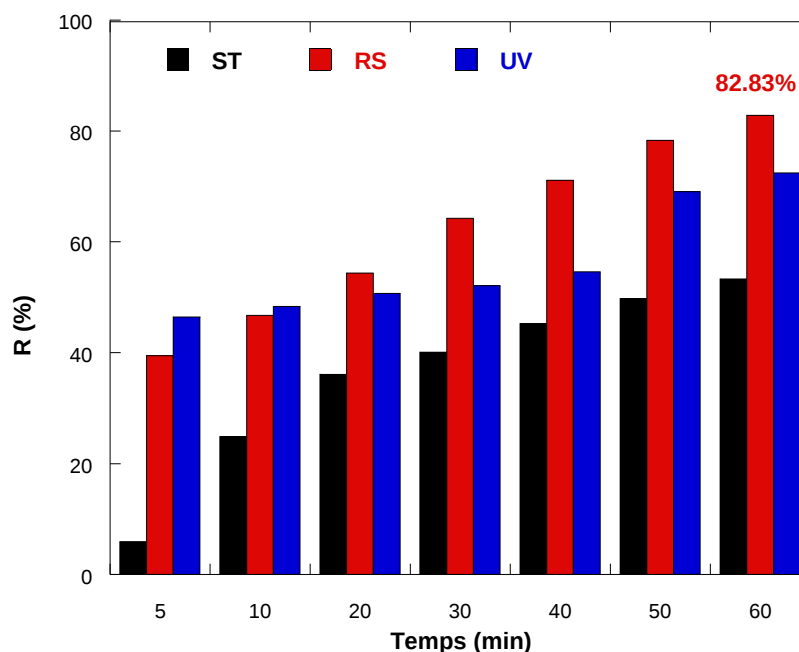


Figure III.7. Différentes sources d'activation photocatalytique.

Après étude comparative entre les différentes sources du rayon lumineux en appliquant les mêmes sources lumineuses artificielle déjà utilisées dans les parties précédente et le rayonnement solaire, qui fait l'objectif de cette étude. D'après les résultats affichés sur la figure III.7, il est clair que le rayonnement solaire réagit positivement sur l'activation du semi-conducteur, et par conséquent un rendement de dégradation de 82,83% est obtenu.

III.2.3. Cinétique de dégradation.

La performance photocatalytique a été étudiée pour une concentration de 10mg/L d'un colorant modèle AO10, dans les mêmes conditions opératoires. Les résultats du rendement de dégradation sont illustrés dans la figure III.8 :

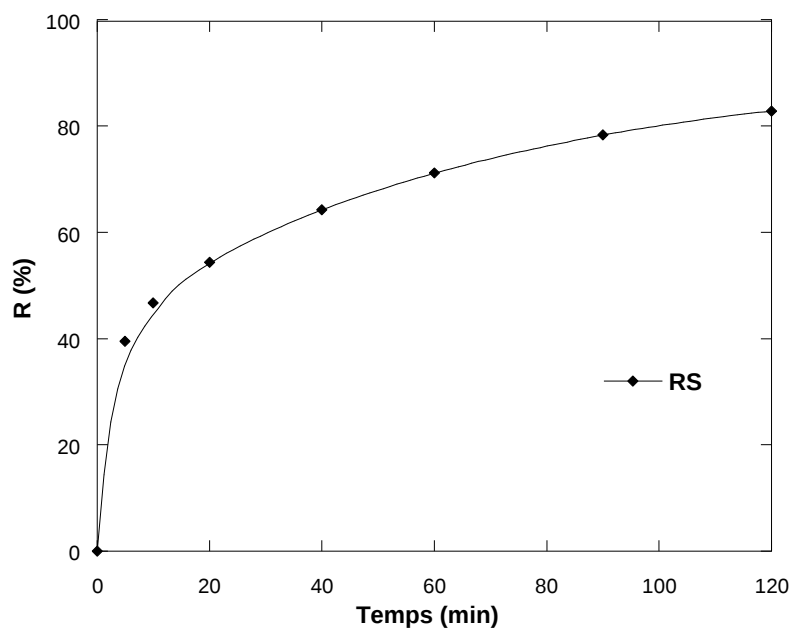


Figure III.8. Dégradation photocatalytique solaire d'AO10

L'allure obtenue indique une diminution progressive de la concentration du colorant au cours du temps de traitement. Sous les rayons solaires, l'acide Orange 10 achève les 83% après 60 min d'exposition

Ces résultats peuvent indiquer que les molécules du polluant ont été dégradées en sous-produits acycliques et incolores. Pour confirmer la minéralisation de l'AO10 une analyse du carbone organique totale (COT) est nécessaire. Pour ce faire, L'analyse des spectres de dégradation réalisées dans l'étude paramétrique montre une diminution progressive des bandes d'absorption dans les régions UV et visible après 120min d'irradiation.

De manière générale, la cinétique de dégradation des composés organiques par la photocatalyse hétérogène est modélisée par deux modèles cinétiques, le modèle du premier ordre, et celui de langmuir-hinshelwood.

III.2.4. Intensification du procédé par l'ajout des espèces oxydantes :

La photocatalyse hétérogène est très utilisée dans le traitement des eaux, soit seuls, soit combinés avec des systèmes oxydants. Une voie d'amélioration de l'efficacité du traitement photocatalytique sur TiO_2 consiste en l'ajout des espèces oxydantes principalement l'iodate, le persulfate et le chlore.

III.2.4.1 Système de dégradation RS/ TiO_2 /Cl :

Lors de l'application du procédé UV/chlore, divers oxydants pourraient être générés dans la solution irradiée. De plus, la combinaison UV/chlore bénéficie à la fois de la désinfection par UV et de la chloration, et cela peut être considérée comme une technologie prometteuse de traitement de l'eau.

Dans but de comprendre le mécanisme de dégradation d'AO10 dans un système UV/CL, la réactivité du colorant avec $\text{HO}^\bullet$ et RCS est examinée dans les mêmes des conditions opératoires que les systèmes étudiés précédemment.

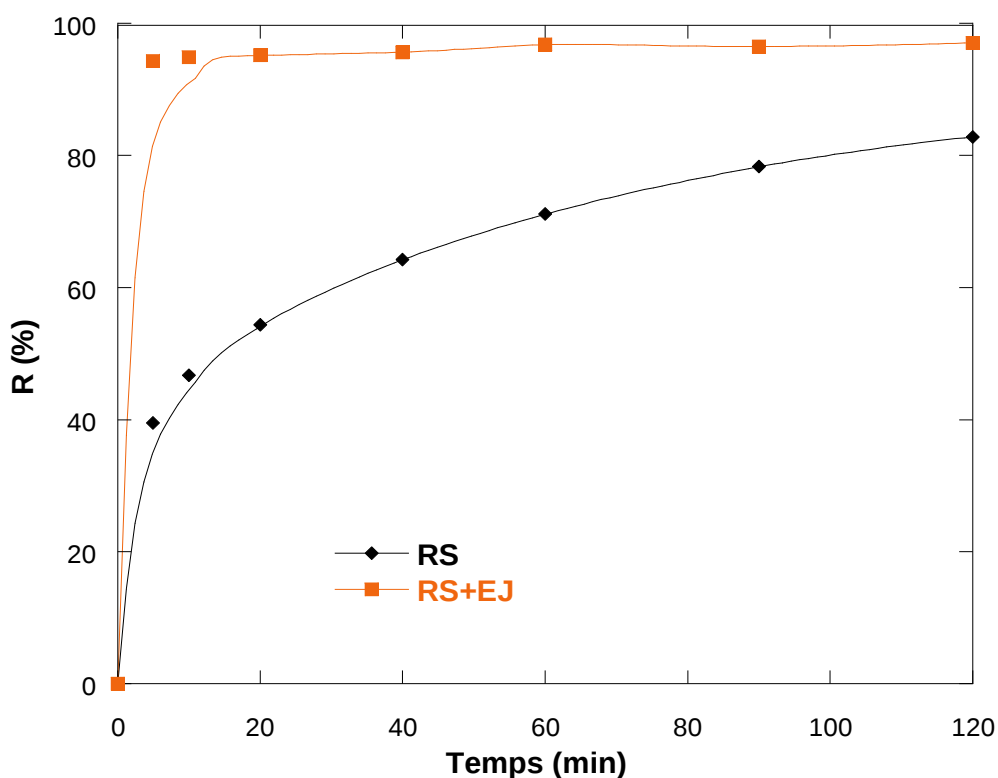
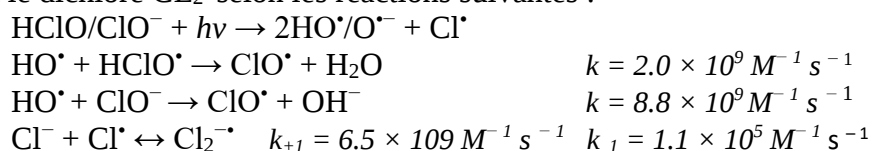


Figure III.9 : Système de dégradation RS/ TiO_2 /Cl

(Conditions expérimentales : $[\text{AO10}] = 10\text{mg/L}$; $[\text{TiO}_2] = 0,1\text{g/L}$; $V = 250\text{ ml}$; $T = 25^\circ\text{C}$).

Le système RS/ TiO₂/Cl montre un effet de synergie par rapport au système RS/TiO₂, le rendement de dégradation augmente pour une faible concentration de 0,5mM de Chlore rajouté, une élimination de 97% est achevée au bout de 5 premier minute de réaction en comparant avec 40% de dégradation pour le système RS/TiO₂.

Les oxydants primaires formés dans un premier lieu dans le procédé RS/Cl sont OH[•] [2,73 V et 1,90 V dans des milieux acides et basiques respectivement] et Cl[•] [2,20 -2,60 V]. Cependant, lorsque le chlore et les ions chlorures sont libres et abandonnés dans la solution, OH[•] et Cl[•] réagissent pour former des radicaux secondaires oxyde de chlore ClO[•], l'hydroxyde de chlore anionique HClO^{•-} et le dichlore Cl₂^{•-} selon les réactions suivantes :



Ces espèces, spécifiquement Cl[•], ClO[•] et Cl₂^{•-}, sont appelés **RCS** « *Reactive Chlorine Species* », qui sont les responsables de la dégradation des contaminants en utilisant le procédé d'oxydation RS/Cl.

III.2.4.2 Système de dégradation RS/TiO₂/IO₃

Un autre système intensifié fait l'objet de plusieurs études, l'ion iodate répond aux questions afin d'améliorer les performances du procédé photocatalytique. Pour ces raisons, une série d'expériences a été réalisée dans le but d'étudier l'effet d'addition d'ion iodate au système RS/TiO₂ sur la dégradation d'AO 10, pour une concentration de 1mM. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure suivante.

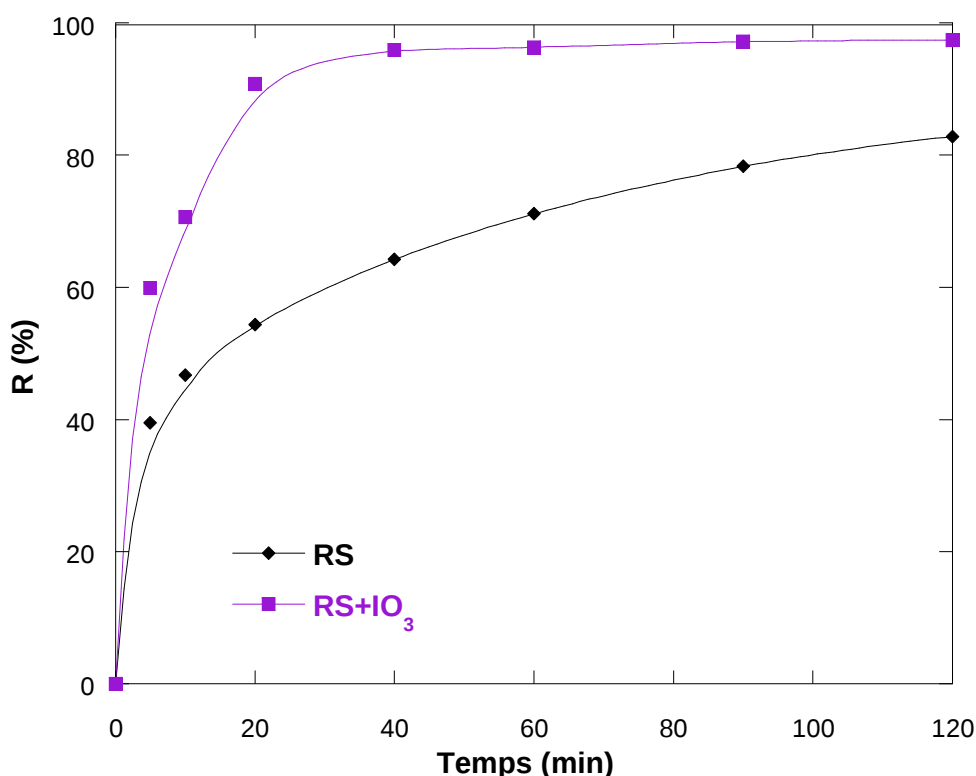
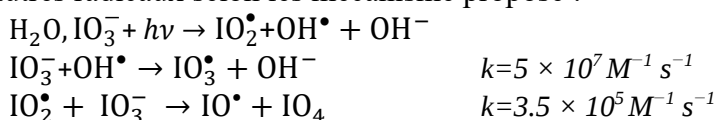


Figure III.10: Système de dégradation RS/TiO₂/IO₃
(Conditions expérimentales : [AO10] = 10mg/L ; [TiO₂] = 0,1g/L ; V= 250 ml ; T=25°C).

L'ajout d'iodate au système RS/TiO₂ a accélérée considérablement la dégradation d'AO, presque la totalité du composé organique est disparu à travers le système RS/TiO₂/IO₃ (97%), tandis que 82% en absence d'iodate. Cinétiquement, la vitesse de dégradation est améliorée considérablement en présence des nouveaux radicaux libre dans le procédé de dégradation.

Des études récentes ont détectées la formation des radicaux IO₃[•], IO₂[•] et IO[•] dans une solution contenant d'iodate sous irradiation solaire, et a pH neutre. Ces radicaux sont produits par la photo-décomposition de l'iodate, ainsi que par les réactions secondaires impliquant l'ion initiale. Dans un deuxième temps, IO₃⁻ réagit avec OH[•] et IO₂[•], pour produire IO₃[•] et IO[•] respectivement, ainsi que d'autres radicaux selon les mécanisme propose :



III.3. Dégradation photocatalytique sous Rayon Solaire d'un colorant rouge Congo

Le but de cette étude de tester un autre colorant modèle afin de tester la validité du traitement photocatalytique sous rayons solaire. Le colorant d'étude est le rouge de Congo (RC), un colorant anionique (acide) faisant partie de la classe des azoïques. Son utilisation dans l'industrie chimique est multiple. Une étude de son spectre UV visible à des longueurs d'ondes comprises entre 200 et 750 nm, réalisée à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Vis, a permis de déterminer la longueur d'onde qui correspond au maximum d'absorbance, $\lambda_{\text{max}} = 500 \text{ nm}$.

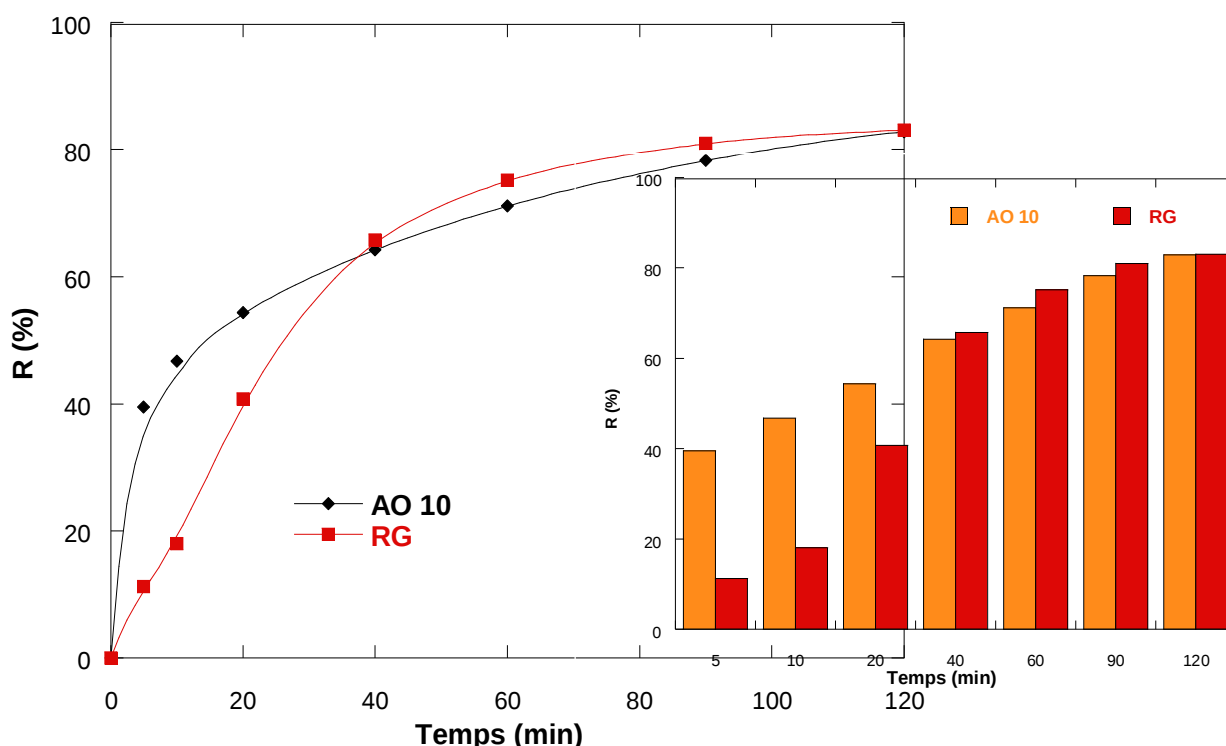


Figure III.12 : Dégradation photocatalytique de AO10 et RC par rayon solaire

(Conditions expérimentales : [AO10] = 10mg/L ; [RG]=10mg/l ; [TiO₂] = 0,1g/L ; V= 250 ml).

D'après ces résultats, un rendement de dégradation du RG de 84% pour une concentration du Rouge Congo égale à 10mg.L⁻¹ est obtenu.

Cette étude montre que la diminution de la teneur en Rouge Congo par le procédé photocatalytique sous rayons solaire est efficace et applicable à l'échelle industrielle.

CONCLUSION GENERALE

Les études réalisées au cours de ce travail montrent que les procédés d'oxydation avancée photochimique hétérogène sont efficaces pour le traitement des eaux polluées. Cette dégradation de AO10 est effectuée par l'action oxydante des radicaux sur la surface d'un semi-conducteur TiO_2 , essentiellement les radicaux hydroxyles produits dans le milieu à traiter. Ces radicaux sont capables de dégrader la totalité des polluants organiques persistants à cause de leur pouvoir oxydant élevé, de leur réactivité et de leur non sélectivité vis-à-vis des substances organiques.

Les résultats de l'étude de la dégradation d'un polluant modèle en solutions aqueuses par l'application rayonnement solaire directe en présence d'un catalyseur montrent que :

- ✓ La dégradation photo catalytique du AO10 sur RS/ TiO_2 a donné un rendement de 83%.
- ✓ La photodégradation catalytique solaire de AO10 est renforcée en présence des espèces oxydante : l'iodate, chlorine. L'activation photocatalytique de ces espèces mène à la génération des radicaux activés bien dispersée dans la solution irradiée, ce qui favorise la dégradation de AO10 à un maximum de temps par photocatalyse combiné

La photocatalyse par RS/ TiO_2 direct et RS/ TiO_2 combinée espèce oxydante est une méthode très intéressante pour le traitement des eaux usées contaminées.

Dans les mêmes condition opératoire , nous avons essayé avec un autre colorant (Rouge Congo) notre étude montre que la diminution de la teneur en Rouge Congo par le procédé photocatalytique sous rayons solaire est efficace et applicable à l'échelle industrielle

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. Abha, S., Javed, A. & S.J.S., F., 2018. Application of advanced oxidation processes and toxicity assessment of transformation products. *Environmental Research*, Volume 167, pp. 223-233. Ahmad, R. et al., 2016.
2. Photocatalytic systems as an advanced environmental remediation: Recent developments, limitations and new avenues for applications. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, Volume 4, pp. 4143-4164.
3. Bettini, S. et al., 2017. Food-grade TiO₂ impairs intestinal and systemic immune homeostasis, initiates preneoplastic lesions and promotes aberrant crypt development in the rat colon. *Scientific Reports*, 20 January, p. 40373.
4. González-Labrada, K. et al., 2020. Enhancement of ciprofloxacin degradation in aqueous system by heterogeneous catalytic ozonation. *Environmental Science and Pollution Research*, Volume 24, pp. 1246-1255
5. J. A. D. Deceased and W. A. Beckman, *Solar engineering of thermal processes*, vol. 3, no. 3. 1982
6. Y. Jannot, "Yves JANNOT Octobre 2003," 2003.
7. G. Blanchet, "Benard R., Menguy G. et Schwartz M, *Le rayonnement solaire. Conversion thermique et application*," *Géocarrefour*, vol. 55, no. 1, pp. 92–93, 1980
8. "Energie solaire - Calculs et optimisation - Génie énergétique - Niveau B - 2e édition." <https://www.editions-ellipses.fr/accueil/1220-energie-solaire-calculs-et-optimisation-genie-energetique-niveau-b-2e-edition-9782729864927.html> (accessed Jun. 17, 2021).
9. E.Z. Guivacrch, *Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancé "Electro-Fenton" : application à la minéralisation des colorants synthétiques*, Thèse de doctorat, Université de Marne-la-Vallée, 2004.
10. M. Prados, H. Paillard, P. Roche, Hydroxyl radical oxidation processes for the removal triazine from natural water, *Ozone Science & Engineering*, 17 (1995) : 183-194.
11. F. Zaviska, P. Drogui, G. Mercier, J. Blais, *Procédés d'oxydation avancés dans le traitement des eaux et des effluents industriels : Application à la dégradation*
12. J. J Rook, Formation of haloforms during chlorination of natural waters. *Water treatment*, 23 (1974)
13. Meng N.C, Bo J, Christopher W.K.C, Chris. S. *Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review. Water. Res.* 44 (2010) 2997- 3027
14. S. Tsuda, N. Matsusaka, H. Madarame, *Mutation Research* 465 (2000) 11–26.
15. E.Z. Guivacrch, *Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancé "Electro-Fenton" : application à la minéralisation des colorants synthétiques*, Thèse de doctorat, Université de Marne-la-Vallée, 2004.