REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE YAHIA FARES-MEDEA

Faculté de Technologies

Département de génie des procédés et de l'environmment

Filière : Génie des Procédés

Option : Génie des procédées de l'Environnement

Mémoire de fin d'étude en vue de l'obtention de

Diplôme de Master en Génie des procédées de l'Environnement

Thème

Dégradation d'un polluant pharmaceutique par les procédés d'oxydation avancée

Réalisé par :

- kechida abd el ssamad

Encadreur :

Dr. BELAISSA Yahia

Dr Hentabli Mohamed

Année universitaire : 2021/2022

Remerciements

Avant tout,
On remercie Allah tout puissant de nous avoir donné la force et la volonté pour réaliser et accomplir à terme ce modeste travail.
Nous exprimons nos remerciements et notre profonde gratitude à notre promoteur
Dr BELAISSA Yahia de l'Université de Médéa pour avoir accepté de nous encadrer, et de nous diriger avec ses précieux conseils, ses critiques judicieuses.
Un spécial remerciement à Mr. Hentabli Mohamed pour toutes les informations qui nous a donné, pour son aide

Nous adressons toute notre gratitude aux membres des enseignants rapporteurs Dr Latereuche H et Ziane F, pour avoir accepté de consacrer un peu de leur précieux temps afin de juger ce travail.
J'adresse mes sincères remerciements à tous les professeurs, intervenants et toutes les personnes qui par leurs paroles, leurs écrits, leurs conseils et leurs critiques m'ont permis de mener à bien mon travail.
Enfin, c'est avec beaucoup de plaisir qu'il m'est donné aujourd'hui d'exprimer ma vive reconnaissance à tous les membres de laboratoire, qui par leur gentillesse, leur modestie, leur aide, leurs conseils et leur encouragement, ont fortement contribué à la réalisation de ce travail.

Dédicaces

Au nom d'Allah , le tout miséricordieux , le très miséricordieux , grâce au tout puissant , le dédie ce modeste travail a tous personne qui m'ont aidé de près ou de loin à la réalisation de ce mémoire plus particulièrement

Nos chers parents pour leur éducation, leur patience, leurs énormes sacrifices à nous offrir une vie pleine de joie et d'amour, leurs soutiens et encouragements .que Dieu les garde et les bénisse

Ainsi qu'à nos chers frères et sœurs et toute ma famille.

Et à nos chers amis tadjenni walid, touhami dellal ,Ahmed Bara, ainsi qu'à nos amis qui ont toujours été là pour nous, à nos collègues de l'Ingénierie des procédes de l'Environnement (2021 / 2022) et tous ceux qui nous aiment,

Résumé :

Le bleu de méthylène est un colorant cationique largement utilisé en médecine, également utilisés dans d'autres domaines, tels que la biologie, la chimie, l'industrie Textile, pharmaceutique... etc.

Ce travail consiste à dégrader le bleu de méthylène par les procédés d'oxydation avancée (POA) avec une étude paramétrique de plusieurs facteurs tels que la concentration, le PH et la masse et le type de catalyseur.

L'évaluation du taux de photo dégradation a été suivie par spectroscopie UV-visible, le meilleur résultat est obtenu sous une irradiation par la lumière naturelle (UV solaire) avec un taux de dégradation de 96.3 % 94.1 % 85.5 % 83.03 % respectivement à un temps de traitement (4h) dans un milieu basique (pH=11) et une teneur de TiO_2 / Fe_2O_3 à 20% TiO_2, $BaTiO_3$, $BaTiO_3/Fe_2O_3$, de 20 mg.

Mots clés : Bleu de méthylène, procédé d'oxydation avancée POA, polluant pharmaceutique, dégradation, irradiation.

Abstract

Methylene blue is a cationic dye widely used in medicine, also used in other fields, such as biology, chemistry, textile industry, pharmaceutical...etc.

This work involves the degradation of methylene blue by the following advanced oxidation processes (POA): under the influence of several parameters such as concentration, pH and mass of catalyst…

The photo degradation rate assessment was followed by UV-visible spectroscopy. The best result is obtained by natural sunlight (solar UV) with a 96.3 % 94.1 % 85.5 % 83.03 % respectively degradation rate at a treatment time (3h) with a basic medium (pH=11) and a TiO_2 / Fe_2O_3 20% , TiO_2, $BaTiO_3$, $BaTiO_3$/ Fe_2O_3 20% , content of 20mg.

Key words: Methylene blue, advanced POA oxidation process, pharmaceutical pollutant, degradation, irradiation.

الملخص:

ازرق المثيلين هو صبغة كاتيونية تستخدم على نطاق واسع في المواد الطبية، وتستخدم أيضًا في مجالات أخرى، مثل البيولوجيا والكيمياء وصناعة النسيج والأدوية ... إلخ.

يتكون هذا العمل من تحلل ازرق المثيلين من خلال عمليات الاكسدة المتقدمة تحت تاثير عدة عوامل مثل التركيز ودرجة الحموضة وكتلة ونوع المحفز

تم الحصول على أفضل نتيجة من خلال ضوء الشمس الطبيعي (الأشعة فوق البنفسجية الشمسية) بمعدل تحلل

96.3 % 94.1 % 85.5 % 83.03 %

ل20 مغ من TiO_2 / Fe_2O_3 20% , TiO_2 , $BaTiO_3$, $BaTiO_3$/ Fe_2O_3 20%

في وقت المعالجة (3 ساعات) مع وسط أساسي (الرقم الهيدروجيني = 11).

كلمات مفتاح:

ازرق المثيلان،عملية الاكسدة المتقدمة، الملوثات الصيدلانية، التحلل

Sommaire

Introduction Générale 1

Chapitre I : la polluants liquides et Généralité sur les colorants	
PARTIE A . polluants liquides	
I.1. Polluants liquides	**4**
I.1.1 Introduction	**4**
I.1.2 La pollution des eaux	**4**
I.1.3 Les Types de pollution	**6**
I.1.3.1 La Pollution naturelle	**6**
I.1.3.2 La pollution industrielle	**6**
I.1.3.3 La pollution des eaux par les composés organiques de synthèse	**6**
I.1.3.4 La pollution pharmaceutique	**7**
PARTIE B La pollution par les colorants :	
I.2.1. La pollution par les colorants	**7**
I.2.1.1. La molécule d'un colorant	**7**
I.2.1.2. Classification des colorants	**8**
I.2.1.2.1 Selon la nature de son groupe auxochrome	**9**
I.2.1.2.2 Selon la nature de son groupe chromophore	**9**
I.2.2. Toxicités des colorants	**9**
I.3. Méthodes appliqué contre la pollution	**9**
I.3.1. Adsorption sur charbon actif	**9**
I.3.2. Adsorption liquide	**10**
I.3.3. Bio-filtration	**10**

I.3.4. Les procédés d'oxydation avancés	**11**
CHAPITRE II : La photocatalyse et les semi-conducteurs	
PARTIE A : La photocatalyse	**13**
II.1. Introduction Sur la photo catalyse	**13**
II.2. La photocatalyse hétérogène	**13**
II.2.1. Définition	**13**
II.2.2. Principe	**14**
II.2.3. Paramètres influençant la photocatalyse hétérogène	**16**
II.2.4. Applications de la photocatalyse hétérogène	**16**
PARTIE B : LES SEMI-CONDUCTEURS	
II.3.1. LES SEMI-CONDUCTEURS	**17**
II.3.1.2. Bandes d'énergies	**17**
II.3.1.3 Gap direct	**17**
II.3.1.4. Les types des semi-conducteurs	**18**
II.3.2. Méthodes d'élaboration	**18**
II.3.2. Méthodes d'élaboration	**18**
II.3.2.1. Méthode Sol-Gel	**18**
II.3.2.2. Les méthodes de synthèse	**19**
CHAPITRE III : Montage et techniques expérimentale	
III.1. Introduction	**21**
III.2. La structure chimique du contaminant considéré	**21**
III.3. Préparation de la solution mer	**22**
III.4. Produit chimique utilisé	**22**
III.5. Les semi-conducteurs :	**22**

III.6.LES Caractéristiques	**22**
III.7. Matériels utilisés :	**24**
III.8. Appareillage analytique :	**24**
III.9.1. Spectrophotométrie UV-visible :	**24**
III.9.2.la spectroscopie infrarouge (IR) :	**24**
III.10. Synthèse et caractérisation :	**25**
III.10.1. Protocole de préparation de catalyseur :	**25**
III.11. Paramètres influençant l'activité photo catalytique :	**25**
III.11.1.choix de catalyseur pour la meilleure degradation	**25**
III.11.2. Etablissement de la courbe d'étalonnage :	**26**
III.11.3. Effet de la quantité de concentration de bleu méthylène	**27**
III.11.4. Effet de la masse de photo catalyseur TiO_2 ; $BaTiO_3$; $BaTiO_3$ / Fe_2O_3	**27**
III.11.5. Effet du pH sur la photo dégradation du colorant :	**27**
III.11.6. Détermination de point de charge nulle :	**28**
CHAPITRE IV Résultats et discussion	
IV.1. Résultats de caractérisation	**30**
IV.1.1. Analyse spectroscopie infrarouge (IR) :	**30**
IV.2. Synthèse de catalyse	**35**
IV.2.1. Détermination des longueurs d'ondes d'absorption maximale	**35**
IV.3. Influence des conditions opératoires de quelques paramètres sur la dégradation du bleu méthylène	**35**
IV.3.1. Choix de catalyseur pour la meilleure dégradation	**35**
IV.3.1. 1. quantité du bleu de méthylène	**35**
IV.3.1. 2. La comparaison a été faite pour la même quantité du catalyseurs	**36**

IV.3.2. Etablissement de la courbe d'étalonnage :	**38**
IV.3.3. Effet de la masse du catalyseur	**39**
IV.3.4. Effet de variation de pH sur la dégradation du colorant	**43**
Conclusion	**47**
IV.3.5. Détermination de point de charge nulle :	**47**
IV.6. Etude comparative catalyseur de $BaTiO_3$ et le catalyseur TiO_2 et $BaTiO_3$/ Fe_2O_3 TiO_2 / Fe_2O_3	**49**
Conclusion	**50**
Conclusion Générale	**51**

Liste des Tableaux

Numéro	Titre de tableau	Page
	CHAPITRE I	
Tableau I.1 :	principaux groupements chromophores et auxochromes	**8**
Tableau I.2 :	Différents procédés d'oxydation avancés	**11**
	CHAPITRE III	
Tableau III-1 :	Propriétés physico-chimiques du bleu de méthylène**.**	**21**
Tableau III-2	Produit chimique utilisé	**22**
Tableau III-3	Caractéristique d'oxyde de Titan	**22**
Tableau III-4 :	caractéristique Barium titanate	**23**
Tableau III.5 :	Caractéristique Oxyde de fer (III)	**23**
	CHAPITRE IV	
Tableau IV -1 :	Taux de dégradation de bleu méthylène par catalyseurs	**36**
Tableau IV -2 :	Taux de dégradation de bleu méthylène par déférents catalyseurs	**37**
Tableau IV -3 :	Absorbance des solutions du bleu de méthylène en fonction de leurs concentrations	**38**
Tableau IV -4:	La quantité des catalyseurs et leur absorbance	**39**
Tableau IV -5 :	La quantité des catalyseurs et leur absorbance	**40**
Tableau IV -6:	La quantité des catalyseurs et leur absorbance	**41**
Tableau IV 7:	La quantité des catalyseurs et leur absorbance	**42**
Tableau IV -8 :	Taux de dégradation selon la variation de PH	**43**
Tableau IV -9 :	Taux de dégradation selon la variation de PH	**44**
Tableau IV -10 :	Taux de dégradation selon la variation de PH	**45**
Tableau IV -11 :	Taux de dégradation selon la variation de PH	**46**
Tableau IV -12 :	Valeurs de PZC	**48**

Tableau IV-13	taux de dégradation pour des catalyseurs	**49**

Liste des figures

Figure	Titre de la figure	page
	CHAPITRE II	
Figure II.1:	Schéma présentant le principe de la photocatalyse hétérogène	**15**
Figure II .2	Différents types de matériaux	**17**
Figure II .3 :	Procédé Sol-Gel	**18**
	CHAPITRE III	
Figure III-1:	solution sous agitation	**25**
Figure III-2:	Dégradation du bleu méthylène en milieu aqueux par photocatalyse	**26**
Figure III-3	Dégradation du bleu méthylène en milieu aqueux par photocatalyse à des valeurs de pH différentes	**28**
	CHAPITRE IV	
figures IV -1:	Spectres infrarouge des échantillons BM	**30**
figures IV -2 :	Spectres infrarouge des échantillons BM + $BaTiO_3$	**31**
figure IV -3 :	Spectres infrarouge des échantillons $BaTiO_3$	**31**
figures IV -4 :	Spectres infrarouge des échantillons TiO_2	**32**
Figure IV -5 :	Spectres infrarouge des échantillons Fe2O3	**32**
Figure IV -6	Spectres infrarouge des échantillons FE2O3+ $BaTiO_3$	**33**
Figure IV -7	Spectres infrarouge des échantillons TiO_2+ Fe2O3	**33**

Figure IV -8	Spectres infrarouge des échantillons $BaTiO_3$ / Fe2O3	**34**
Figure IV -9	Spectres infrarouge des échantillons Fe2O3/ TiO_2	**34**
Figure IV -10	Pic de longueur d'onde	**35**
Figure IV -11	la variation de taux de dégradation de BM en fonction du catalyseur	**36**
Figure IV -12	Le taux de dégradation de bleu méthylène en fonction de catalyseurs (Fe2O3 ; $BaTiO_3$; TiO_2; Fe2O3/ $BaTiO_3$; Fe2O3 / TiO_2)	**37**
Figure IV -13	Courbe d'étalonnage obtenu par spectrophotométrie UV-visible	**39**
Figure IV -14 :	Effet de la masse du catalyseur sur la photo dégradation du BM	**40**
Figure IV -15	Effet de la masse du catalyseur sur la photo dégradation du BM	**41**
Figure IV -16	Effet de la masse du catalyseur sur la photo dégradation du BM	**42**
Figure IV -17	Effet de la masse du catalyseur sur la photo dégradation du BM	**43**
Figure IV -18	taux de dégradation de bleu méthylène en fonction de pH (m = 20 mg V = 200 ml ; Temps de contact = 3h ; lumière solaire).	**44**
Figure IV -19	taux de dégradation de bleu méthylène en fonction de pH (m = 20 mg V = 200 ml ; Temps de contact = 3h ; lumière solaire).	**45**
Figure IV -20	taux de dégradation de bleu méthylène en fonction de pH (m = 20 mg V = 200 ml ; Temps de contact = 3h ; lumière solaire).	**46**
Figure IV -21	taux de dégradation de bleu méthylène en fonction de pH (m = 20 mg V = 200 ml ; Temps de contact = 3h ; lumière solaire).	**46**
Figure IV -22	Détermination de point de charge nulle de bleu méthylène par $BaTiO_3$	**48**
Figure IV -23	taux de dégradation du bleu méthylène pour les catalyseurs	**50**

Liste Des Abréviations

POA	Procédés d'oxydation Avancée
COV	Les composé organiques Volatils
PH_{PZC}	PH à la surface d'un Point à charge nulle
BM	Bleu de méthylène.
nm	Nanomètre.
PH	Potentiel d'hydrogène
UV	Ultra – Violet
Δ E	énergie
λ	Longueur d'onde (nm).
eV	électron-volt
BV	Bande de valence
BC	Bande de Conduction
ATG	analyse thermogravimétrique
ppm	partie par million.
IR	Infrarouge
SM	solution mère
OH•	Radicaux hydroxyles.
Fe2O3	Oxyde de fer (III)
TiO_2	Oxyde de Titan
BaTiO3	Barium titanate
Ba co3	Barium carbonate
NAOH	Hydroxyde de Sodium
HCl	Acide chlorhydrique

Introduction Générale

Introduction Générale

Les colorants occupent actuellement une place importante dans le domaine industriel et sont largement utilisés dans l'industrie papetière, la cosmétique, l'agroalimentaire, notamment le textile et l'industrie pharmaceutique. Ces émissions : composés tensioactifs, composés biocides, suspensions solides, dispersants et agents mouillants, colorants et métaux traces sont toxiques pour la plupart des organismes. L'hétérogénéité de sa composition rend difficile, voire impossible, l'obtention de seuils de contamination inférieurs ou égaux à ceux spécifiés par les normes environnementales après traitement par les techniques conventionnelles.

Parmi ces colorants, le bleu de méthylène ou chlorure de méthylsulfonium est un dérivé de la phénothiazine, qui est à la fois un médicament et un colorant dont l'action repose sur des propriétés redox. Il a été préparé pour la première fois par Heinrich Caro en 1876. C'est un solide cristallin inodore, soluble dans l'eau et en petites quantités dans l'éthanol. A l'état pur, il se présente sous forme de poudre vert foncé ; on le trouve également dans le commerce sous forme de sel double avec du chlorure de zinc, qui est de couleur brune.

En tant que médicament, il figure sur la liste modèle OMS des médicaments essentiels en tant qu'antidote pour le traitement de la méthémoglobinémie lorsque les taux de méthémoglobine dépassent 30 % ou lorsque les symptômes persistent malgré l'oxygénothérapie ; il était auparavant utilisé pour l'empoisonnement au cyanure ou l'infection des voies urinaires, mais n'est plus recommandé.

En tant que colorant, il a de nombreuses utilisations, notamment parce que sa couleur dépend de son état redox : il est incolore à l'état réduit, mais bleu à l'état oxydé.

Au cours des 20 dernières années, de nombreux travaux publiés dans la littérature ont été consacrés à l'émergence de nouveaux procédés thérapeutiques. Parmi eux, les procédés d'oxydation avancée (POA) jouent un rôle important, en effet, ils sont très intéressants pour la dégradation des molécules organiques récalcitrantes. Advanced Oxidation Process (AOP) est un procédé de traitement de l'eau qui, dans des conditions de pression et de température ambiantes, produit des quantités suffisantes de radicaux libres hautement réactifs, en particulier des radicaux hydroxyles, pour la purification de l'eau. [1].

Ces techniques complètent les méthodes couramment utilisées telles que la floculation, la précipitation, l'adsorption sur charbon actif ou les procédés membranaires. L'oxydation avancée a Conçu pour minéraliser complètement les contaminants d'origine hydrique en CO_2, H_2O et autres composés minéraux.

Le processus photocatalytique est basé sur l'excitation d'un photocatalyseur par un rayonnement lumineux avec des longueurs d'onde inférieures à son gap. Le processus est affecté par plusieurs paramètres tels que la concentration du catalyseur, la quantité d'oxygène dissous, la concentration initiale du colorant, la température et le pH de la solution.

Cette étude visait à étudier la dégradation des colorants par des processus d'oxydation avancés en présence de différents catalyseurs en solution aqueuse.

Le bleu de méthylène est pris comme molécule modèle dans ce travail car il répond aux critères suivants : Solubilité élevée dans l'eau, tension de vapeur faible et analyse par spectrophotométrie UV/visible, Il est utilisé dans plusieurs secteurs (chimie, pharmacologie, médecine, biologie, Textile…). L'utilisation ignorante de cette substance engendre des causes graves sur la santé humaine et l'environnement

Cette étude s'articule autour de trois chapitres :

Le premier chapitre Le premier chapitre nous aborderons le problème de la pollution (liquide) des eaux posées par les industries et la pollution par les colorantes ont études classification et Les types ...les principaux moyens d'abattement utilisés pour ces composés puis nous introduirons les notions de base Méthodes appliquées contre la pollution

Dans le second chapitre : Dédié à l'étude de différentes technologies de dégradation des polluants pharmaceutiques par des procédés d'oxydation avancés, notamment la photocatalyse hétérogène, et à l'information générale sur les semi-conducteurs.

Dans le troisième chapitre : Intitulé « Montage et techniques expérimentales » La description du matériel et des méthodes expérimentales ayant permis la réalisation pratique de cette étude a été détaillée. Les modes opératoires, les réactifs, les appareils d'analyse, le catalyseur et le réacteur photo catalytique utilisé y sont largement décris

Dans le quatrième chapitre Nous présentons les résultats obtenus sur les essais de dégradation du bleu méthylène par le procédé d'oxydation avancée, et la détermination des facteurs influençant le processus de dégradation du bleu de méthylène ; le pH du milieu ainsi que la détermination des conditions optimales.

Enfin, nous concluons par une conclusion générale présentant l'ensemble des résultats expérimentaux obtenus et des perspectives pour la suite de cette étude.

CHAPITRE I

Les polluants liquides et Généralité sur les colorants

PARTIE A

I.1 Polluants liquides

I.1.1 Introduction

La quasi-totalité des activités industrielles utilisant de l'énergie et des matières premières dans leurs procédés produisent des effluents que l'on retrouve ensuite dans le milieu naturel [3]. L'eau est le dissolvant universel, elle est utilisée et ensuite rejetée, contenant souvent des polluants en suspension, flottants et dissous. Suite à la croissance et l'expansion des secteurs industriels, l'assimilation de ces polluants par des processus naturels d'épuration dans les rivières et les lacs ne peut pas suffire pour éviter l'accroissement de la pollution[4].

Le procède de traitement par adsorption constitue aujourd'hui une des technologies les plus importantes, elle est largement utilisée pour la dépollution et la purification dans des domaines très variés , par exemple les industries pétrolières, pétrochimiques et chimiques, aux applications environnementales et pharmaceutiques [5].

Dans cette partie nous avons donné quelques généralités sur la pollution des eaux et le procède de traitement .

I.1.2 La pollution des eaux

La pollution de l'eau est une altération de sa qualité et de sa nature qui rend son utilisation dangereuse et (où) perturbe l'écosystème aquatique. Elle peut concerner les eaux superficielles (rivières, plans d'eau) et/ou les eaux souterraines. Elle a pour origines principales, l'activité humaine, les industries, l'agriculture et les décharges de déchets domestiques et industriels[6].

Elle se manifeste principalement, dans les eaux de surface, par :

-Une diminution de la teneur en oxygène dissous : les matières organiques, essentielles à la vie aquatique en tant que nourriture, peuvent devenir un élément perturbateur quand leur quantité est trop importante. Parmi les substances qui entraînent une importante consommation d'oxygène, notons en particulier les sous-produits rejetés par l'industrie laitière, le sang rejeté par l'industrie de la viande, les déchets contenus dans les eaux usées

domestiques, etc. Cette diminution de l'O2 dissous peut provoquer dans certains cas des mortalités importantes de poissons.

-La présence de produits toxiques : rejetées sous différentes formes, ces substances provoquent des effets qui peuvent être de deux formes : effet immédiat ou à court terme conduisant à un effet toxique brutal et donc à la mort rapide de différents organismes et effet différé ou à long terme, par accumulation au cours du temps, des substances chez certains organismes. La plupart des produits toxiques proviennent de l'industrie chimique, del'industrie des métaux, de l'activité agricole et des décharges de déchets domestiques ou industriels [7] .

-Une prolifération d'algues : bien que la présence d'algues dans les milieux aquatiques soit bénéfique pour la production d'oxygène dissous, celles-ci peuvent proliférer de manière importante et devenir extrêmement gênantes en démarrant le processus d'eutrophisation [8]. Les algues se nourrissent de matières minérales c'est-à-dire phosphore sous forme de phosphate, ainsi qu'azote (ammonium, nitrates et azote gazeux), carbone (gaz carbonique) et d'autres éléments minéraux. La présence excessive de ces éléments est essentiellement liée aux activités humaines, à l'agriculture et à l'industrie [9].

-Une modification physique du milieu récepteur : le milieu peut être perturbé par des apports aux effets divers : augmentation de la turbidité de l'eau (ex. lavage de matériaux de sablière ou de carrière), modification de la salinité (ex. eaux d'exhaure des mines de sel), augmentation de la température (ex. eaux de refroidissement des centrales nucléaires).

-La présence de bactéries ou virus dangereux : les foyers domestiques, les hôpitaux, les élevages et certaines industries agro-alimentaires rejettent des germes susceptibles de présenter un danger pour la santé. L’ensemble des éléments perturbateurs décrits ci-dessus parviennent au milieu naturel de deux façons différentes : par rejets bien localisés (villes et industries) à l'extrémité d'un réseau d'égout ou par des rejets diffus (lessivage des sols agricoles, des aires d'infiltration dans les élevages, décharges, ...). L'introduction dans le sous-sol provoque une pollution des eaux souterraines qui est caractérisée par une propagation lente et durable (une nappe est contaminée pour plusieurs dizaines d'années) et une grande difficulté de résorption ou de traitement [10] .

I.1.3 Les Types de pollution

I.1.3.1 La Pollution naturelle

La teneur de l'eau en substances indésirables n'est pas toujours le fait de l'activité humaine. Certains phénomènes naturels peuvent également y contribuer. Par exemple, le contact de l'eau avec les gisements minéraux peut, par érosion ou dissolution, engendrer des concentrations inhabituelles en métaux lourds, en arsenic, etc. 11].

I.1.3.2 La pollution industrielle

Si la pollution domestique des ressources est relativement constante, les rejets industriels sont, au contraire, caractérisés par leur très grande diversité, suivant l'utilisation qui est faite de l'eau au cours du processus industriel [12] .

Parmi les industries considérées traditionnellement comme rejetant des matières particulièrement polluantes pour l'eau, on citera, notamment, les industries pharmaceutiques, agro-alimentaires, papetière, la chimie, les traitements de surface, l'industrie du cuir, etc.[13].

Selon l'activité industrielle, on va donc retrouver des pollutions aussi diverses que :

-des matières organiques et des graisses (abattoirs, industries agro-alimentaires...).

-des hydrocarbures (industries pétrolières, transports).

-des métaux (traitements de surface, métallurgie).

-Les métaux lourds (mercure, cuivre, cadmium, etc.) constituent un problème préoccupant lorsqu'ils sont impliqués dans la pollution des ressources en eau. Non seulement leur toxicité peut être fort dommageable pour le milieu aquatique, mais leur accumulation au fil de la chaîne alimentaire pourrait avoir des effets plus ou moins graves sur la santé humaine [15]

I.1.3.3 La pollution des eaux par les composés organiques de synthèse

S'est accrue au cours des dernières décennies, notamment sous l'effet du développement de l'activité agricole. La présence de concentrations trop élevées de pesticides dans certaines ressources complique, comme dans le cas des nitrates, les

processus de production de l'eau potable. Par ailleurs, ces substances peuvent s'accumuler au fil de la chaîne alimentaire [16]

-Les hydrocarbures peuvent contaminer les ressources en eau selon différentes modalités : rejets industriels, rejets des garages et stations-service, ruissellement des chaussées, effluents domestiques.

I.1.3.4 La pollution pharmaceutique

Les résidus de médicaments représentent les rejets de médicaments dans l'environnement. Le terme (résidus de médicaments) désigne la molécule mère ainsi que ses métabolites, qu'ils soient issus d'une dégradation biologique après passage dans les reins, le foie ou un autre organe, ou issus d'une transformation dans l'environnement par hydrolyse, photolyse, etc.[17]. Si certains médicaments se retrouvent seulement á l'état de traces (ex.: Amoxicilline, atenolol, érythromycine), d'autres sont capables de rester présents á des taux non négligeables même après traitement de l'eau en station d'épuration et en station de potabilisation (acide salicylique 102 ng/L, Oxazepam 91 ng/L, paracétamol 71 ng/L)[17].

PARTIE B

I.2. La pollution par les colorants :

Actuellement, les colorants sont largement utilisés dans le monde afin de teindre un nombre indéfini de nos objets (l'industrie textile, les tanneries, l'industrie de fabrication des pâtes et papiers l'industrie des cosmétiques et savonneries) **[19, 20, 21 22, 23]**. Avant 1956, ces matières étaient essentiellement d'origine naturelle. Avec l'industrialisation et le développement, de nombreux colorants synthétiques sont apparus sur le marché, et ont complément remplacé ceux d'origine naturelle **[19]**.

I.2.1. La molécule d'un colorant :

Un colorant est un composé chimique capable de teindre l'objet désiré d'une manière durable. Sa molécule est composée par un assemblage de groupements chromophores, auxochromes (intensification de la couleur) et des structures aromatiques conjuguées (un ou plusieurs noyaux benzéniques). Ces groupements possèdent la propriété de transformer la lumière blanche dans le spectre visible (de 380 à 750 nm), en lumière

colorée. Les chromophores sont des groupements d'atome qui portent au moins une double liaison et ils forment avec le reste de la molécule une séquence conjuguée. [24]

Tableau I.1 : principaux groupements chromophores et auxochromes [24].

Groupements chromophores	Groupement auxochromes
Azo (-N=N-)	**Amino (-NH_2)**
Nitrozo (-NO= ou N-OH)	**Méthylamine (-$NHCH_3$)**
Carbonyl (=C=O)	**Diméthylamine (-$N(CH_3)_2$)**
Vinyl (-C=C-)	**Hydroxyl (-OH)**
Nitro (-NO_2 ou =NO-OH)	**Alkoxyl (-OR)**
Sulphure (>C=S)	**Groupements donneurs d'électrons**

I.2.2. Classification des colorants :

D'une manière générale et de point de vue atomique et moléculaire, les groupements chromophores et auxochromes sont responsables de la coloration des objets. Il en résulte deux types de classement des colorants [19] :

- ✓ Selon la nature de son groupe auxochrome ;
- ✓ Selon la nature de son groupe chromophore ;

I.2.2.1 Selon la nature de son groupe auxochrome :

Cette classification est basée sur le mode d'utilisation et d'application de la couleur. Il est plus apprécié par l'utilisateur car les informations sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et la nature de sa fixation sont connues. On retrouve dans cette catégorie de colorant: les colorants acides ou anioniques, les colorants basiques ou cationiques, les colorants de cuve, les colorants directs, les colorants mordants, les colorants réactifs, les colorants azoïques insolubles et les colorants dispersés [25]

I.2.2.2 Selon la nature de son groupe chromophore :

Cette catégorie de classement est basée sur la structure chimique des colorants, dont les principaux types sont répertoriés dans le tableau I.2 [26,27].

I.2.3. Toxicités des colorants :

La toxicité des colorants vient principalement de leur structure chimique complexe contenant au moins un noyau benzénique. Chaque type de ces polluants provoque une ou plusieurs maladies chez les espèces vivantes.

Les colorants azoïques sont considérés parmi les contaminants les plus toxiques. En effet, de nombreuses études ont démontré l'effet carcinogène pour l'homme à cause de la formation des amines aromatiques par rupture chimique ou enzymatique des liaisons azoïque [28, 29]. En 1895, une augmentation du cancer de la vessie a été observée chez les ouvriers de l'industrie de textile due à leur exposition prolongée aux colorants azoïque[29].

L'absorption de ces composés peut être par voie percutanée, par inhalation de poussières et éventuellement par ingestion. Ces colorants sont souvent aptes à provoquer des irritations de la peau et des dermites

Les composés de la famille des triméthylméthanes sont des composés reconnus comme étant génotoxique pour les cellules bactériennes et mammifères [30]. Ils entraînent également l'eczéma, des troubles gastriques et leur injection répétée peut provoquer même des effets carcinogènes [31, 32].

La consommation des colorants indigoïdes peuvent être fatals car ils peuvent produire et/ou développer une toxicité neuronale aigue [33]. De même, la toxicité des colorants xanthènes a été démontrée pour un large spectre d'insectes [34].

I.1.4 Méthodes appliqué contre la pollution

Parmi les méthodes appliquées contre la pollution :

Adsorption sur charbon actif

L'adsorption est un phénomène physique de fixation de molécules sur une surface sans modifier la structure chimique de ces molécules. Les adsorbants doivent donc présenter une grande surface spécifique, soit naturellement comme les gels de silice, soit suite à un traitement, comme les charbons actifs. Pour ces derniers, la surface spécifique peut aller de

300 à 1 700 m2/g ; leur efficacité dépend aussi de la granulométrie, de la teneur en cendres, de la densité et de la porosité.

Différents procédés sont mis en oeuvre pour assurer la régénération des charbons actifs. La régénération thermique est le procédé le plus fréquemment utilisé. Le traitement peut aussi aller jusqu'au grillage superficiel de l'adsorbant, en se limitant à une température de 950°C. Le chauffage peut être obtenu par effet joule, par rayonnement infrarouge ou par des brûleurs à gaz ou au fioul. Des essais de régénération de charbon actif ont également été menés avec un chauffage par induction électromagnétique et par micro-ondes. [18]

Adsorption liquide

Dans cette technique, aussi appelée lavage des gaz, le gaz est mis en contact avec un liquide dans lequel il transfère les molécules odoriférantes. Après lavage, un dévésiculeur sépare le liquide pollué du gaz épuré. La technologie dépend des polluants à éliminer et de l'efficacité recherchée. Cette solution, assez répandue, convient par exemple à des gaz faiblement concentrés en anhydride sulfureux. [18]

Bio-filtration

La bio-filtration consiste en une transformation biologique où des micro-organismes se nourrissent des matières polluantes et les produits de la digestion ne sont plus nocifs pour l'environnement.

Le bio-filtre ne s'applique qu'à des composés biodégradables, c'est-à-dire des composés inorganiques ou certains composés organiques, tels que l'ammoniac, les nitrates ou substances soufrées dans certaines conditions.

Ce système permet souvent, surtout s'il est couplé à une unité de lavage de gaz en amont, d'obtenir une efficacité supérieure à 95 % sur l'ammoniac, les amines, l'hydrogène sulfuré, les mercaptans, etc. Cette technique concerne principalement les gaz issus de procédés agroalimentaires, tels que l'équarrissage, la production de plats préparés, la production d'arômes et de parfums, ou encore la transformation de café et de cacao. [18]

Les procédés d'oxydation avancés :

Les POA sont des techniques émergeantes qui consistent à dégrader les molécules de colorantsjusqu'à leur minéralisation (CO_2 et H_2O). Ces méthodes consistent à produire des

radicauxtrèsoxydants et non sélectifs, comme les radicaux hydroxyles $OH^{\bullet}$, superoxyde $O_2^{\bullet -}$, radicalhydroperoxyde $HO_2^{\bullet}$, radical d'ozone $O_3^{\bullet -}$,…etc., au sein de la solution par différentesvoies(photochimiques, électrochimiques,…). Ces techniques fonctionnent à température et pressionambiante et elles sont divisés en deux catégories : les procédés non photochimiques et les procédésphotochimiques (tableau II.2). [35]

Tableau I.2 : Différents procédés d'oxydation avancé

Procédés non photochimiques	Procédés photochimiques
● **Peroxonation (O_3/H_2O_2) ;** ● **Procédés fenton (Fe^{2+}/H_2O_2) ;** ● **Sono-chimie ;** ● **Radiolyse ;** ● **Électro-fenton ;** ● **Oxydation électrochimique.**	● UV/H_2O_2 ; ● $UV/H_2O_2/O_3$; ● Photo-fenton ; ● Photocatalyse hétérogène ; ● Sono-photocatalyse ; l Photolyse de l'eau.

CHAPITRE II

semi-conducteurs et photocatalyse

PARTIE A :

II.1. Introduction Sur la photo catalyse

Les recherches sur la photocatalyse ont beaucoup progressé durant les années 70 en ce qui concerne les applications dans le domaine de l'environnement, elle a tout d'abord été développée pour le traitement de l'eau. De nombreuses études ont démontré l'efficacité de la méthode sur des familles de composés organiques très différentes telles que les hydrocarbures saturés ou insaturés, les composés oxygénés, les pesticides, les colorants… Vers le milieu des années 80 l'intérêt s'est reporté sur d'autres applications des oxydes métalliques semi-conducteurs et la recherche s'est tournée vers leur utilisation pour la destruction de polluants par action photocatalytique (Fujishima et al,1972 ; Herrmann .J , 1999)

II.2. La photocatalyse hétérogène

Définition : La photocatalyse hétérogène est un procédé de dépollution de l'eau et de l'air. Elle comprend la dégradation de plusieurs composés organiques sources de pollution, tels que : les colorants, les solvants, les engrais, les pesticides, les composés organiques volatils (COV), etc. Cette dégradation peut être complète (minéralisation complète des contaminants) ou partielle (production de produits intermédiaires). En fait, le terme photocatalyse est plus large, il n'est pas basé sur la catalyse de la lumière, mais sur l'accélération de photoréactions basée sur la présence d'un catalyseur. Le terme photoréaction est parfois remplacé par réaction photoinduite ou réaction photoactivée [36].

La photocatalyse hétérogène est basée sur le processus de génération de paires électron/trou en excitant un semi-conducteur (catalyseur) par un rayonnement lumineux. Ils réagissent avec les produits organiques adsorbés à la surface du semi-conducteur. Par conséquent, la photoréaction devient plus facile et plus rapide. Le procédé photocatalytique hétérogène peut être divisé en 5 étapes distinctes comme tout procédé catalytique hétérogène :

1 - Transfert du ou des réactifs de la phase fluide vers la surface du catalyseur

2 - Adsorption d'au moins d'un réactif

3 - Réactions en phase adsorbée

4.- Désorption des produits intermédiaires et/ou finals

5 - Transfert de ces produits de la région de surface dans la phase fluide

II.2.2. Principe : Le mécanisme de dégradation par la photocatalyse hétérogène peut être décrit par les étapes clés suivantes :

Adsorption à l'obscurité :

L'adsorption des réactifs à la surface de photo-catalyseur a pour but d'établir l'équilibre adsorption-désorption et de déterminer la quantité adsorbée. L'importance de cette étape est que le processus de dégradation se passe à la surface du semi-conducteur ce qui peut affecter l'absorbance des photons et/ou modifier les propriétés de surface du solide **[37, 38]**.

Activation du semi-conducteur :

La photocatalyse hétérogène est basée sur l'activation d'un semi-conducteur à travers l'absorption des irradiations naturelles ou bien artificielles dont l'énergie est supérieure ou égale à l'énergie de la bande interdite du semi-conducteur. Lorsque le semi-conducteur est photo-excité par les photons, un électron est photo-libéré en effectuant une transition énergétique de l'orbitale occupée la plus haute énergie de la bande de valence (BV) à l'orbitale non occupée la plus basse énergie de la bande de conduction (BC). Cette transition génère une paire électron-trou (e^-/h^+) dans le matériau (Eq.II.1) **[39]**.

$$\text{Semi-conducteur} + h\upsilon \rightarrow e^- + h^+ \qquad \text{(Eq.II.1)}$$

Réactions d'oxydoréductions :

Le trou d'oxydation donne au solide des propriétés oxydoréductrices, ce qui entraîne des réactions avec les polluants adsorbées sur la surface du photo-catalyseur. Ces espèces adsorbées subissent des réactions d'oxydoréduction avec production de divers radicaux **[37]**. Le trou h^+peut réagir avec des molécules adsorbées à la surface du semi-conducteur et produire des radicaux hydroxyles :

$$OH^-_{ads} + h + BV \longrightarrow OH^{\bullet}_{ads} \qquad \text{(Eq.II.2)}$$

$$H_2O_{ads} + h+ \longrightarrow HO^{\bullet}_{ads} + H+ \qquad \text{(Eq.II.3)}$$

A leur tour l'électron présent dans la bande de conduction peux réagir avec le O_2 adsorbé sur la surface du photocatalyseur pour former le radical anion superoxyde ($O_2^{-\bullet}$) selon la réaction suivante **[40]**

$$O_2 + e^- \longrightarrow O_2^{-\bullet} \qquad \text{(Eq.II.4)}$$

Cette réaction dépend de la concentration en oxygène dissous et empêche la recombinaison e-/h^+ qui est un facteur limitant de la réaction photocatalytique **[37]**.

En fin, le polluant « P » (molécules organiques) peut ainsi déclencher la dégradation oxydante, qui peut conduire à une minéralisation complète **[41,42]**

$$OH^{\bullet}\ ads + P \longrightarrow H2O + CO2 \qquad \text{(Eq.II.5)}$$

$$h+ + P \longrightarrow P^* \qquad \text{(Eq.II.6)}$$

Le facteur limitant l'efficacité du traitement par la photocatalyse hétérogène est la recombinaison électron / trou **[42]**.

Désorption des sous-produits : Les sous-produits d'oxydation issus de la dégradation de la molécule du polluant sont désorbés et diffusés dans la solution. Les étapes décrites ci-dessus peuvent être résumé dans la figure II.1.

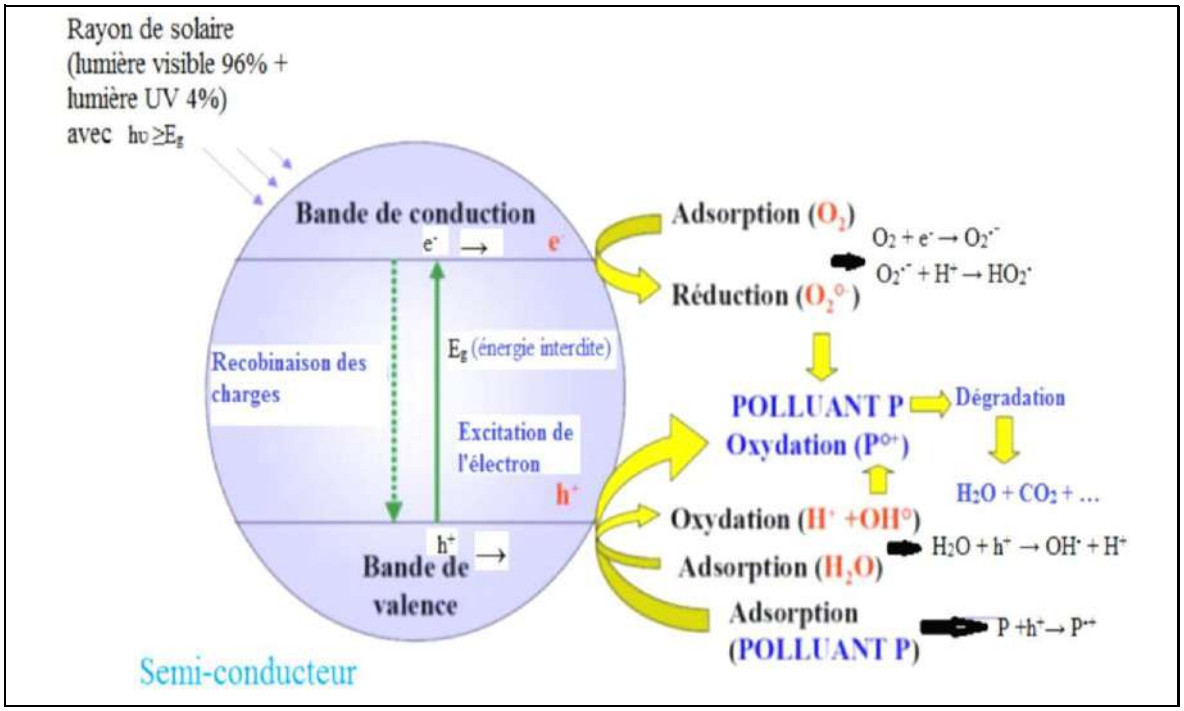


Figure II.1: Schéma présentant le principe de la photocatalyse hétérogène.

II.2.3. Paramètres influençant la photocatalyse hétérogène

Sur le plan pratique aussi bien à l'échelle du laboratoire ou industrielle concernant l'efficacité de dégradation dépend de cinq principaux facteurs qu'il faudrait optimiser **[43]**.

Masse de photo-catalyseur :

La vitesse initiale de la réaction est directement proportionnelle à la masse du catalyseur en raison d'une plus grande surface irradiée disponible pour l'absorption et la dégradation. Cependant, au-dessus d'une certaine masse de catalyseur, la vitesse de réaction devient indépendante de la masse du catalyseur. Ce palier est dû à un effet d'écran du photo-catalyseur. La masse optimale du catalyseur devrait être choisie de sorte à éviter l'excès de catalyseur et assurer une absorption totale des photons **[44]**.

Concentration du polluant :

Généralement, il est admis que la vitesse de la réaction est en fonction de la concentration des réactifs. En effet, plus la concentration initiale du polluant est élevée, plus celle des sous-produits le sera,ce qui conduit à une diminution de la vitesse de dégradation. Il y a alors une adsorption compétitive entre tous ces composées, ce qui peut limiter l'efficacité du procédé en cas de saturation du catalyseur**[44]**.

La longueur d'onde :

La vitesse de réaction est en fonction de la longueur d'onde utilisée et dépend donc du spectre d'absorption du catalyseur, avec un seuil correspondant à l'énergie de la bande interdite**[44]**

II.2.4. Applications de la photocatalyse hétérogène:

Ce procédé trouve son ampleur d'utilisation principalement dans le domaine du traitement des eaux contaminés par les colorants, pesticides, produits pharmaceutiques, …etc. Il est également appliqué dans l'épuration de l'aire, de la désodorisation, comme agent antibactérien et dans le domaine médical pour lutter contre les cellules infectées **[45]**.

PARTIE B :

II.3.1. Les Semi-Conducteurs

Un semi-conducteur est un matériau avec les propriétés électriques d'un isolant, mais la probabilité que les électrons contribuent à la circulation du courant est faible mais suffisamment grande. En d'autres termes, la conductivité d'un semi-conducteur se situe entre celle d'un métal et celle d'un isolant. [46].

II.3.1.2. Bandes d'énergies

Un cristal est constitué d'un ensemble d'atomes répartis dans l'espace de façon régulière. Les électrons de valence qui sont mis en commun peuvent être représentés par un diagramme de bandes énergétiques analogue aux niveaux d'énergies dans les Atomes [48].

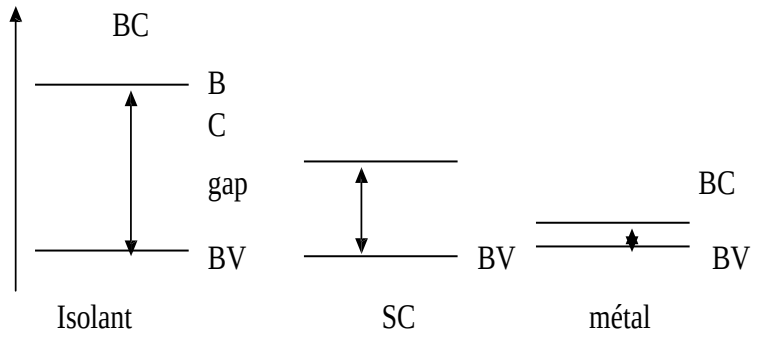


Figure. II -2 : Différents types de matériaux

Dans la bande de valence (BV) l'électron est commun à plusieurs atomes. Dans la bande de conduction (BC) l'électron peut circuler librement dans le cristal; il assure un courant, lorsqu'il est soumis à une différence de potentiel. La bande interdite (BI) est la zone qui sépare les bandes BV et BC, la largeur de cette zone (E_g) est appelée communément gap. Elle caractérise les différents types de matériaux. E_g varie de 0.1eV pour les bons SC à 12 eV pour les isolants.

Aux basses températures, les SC purs se conduisent comme des isolants. En revanche, aux hautes températures ou en présence de lumière ou d'impuretés la conductivité s'accroît fortement, pouvant même devenir comparable à celle des métaux [47].

II.3.1.3 Gap direct

Un semi-conducteur est à gap direct si le maximum de la bande de valence et

le minimum de la bande conduction peuvent correspondre au même vecteur d'onde k[48].

II.3.1.4. Les types des semi-conducteurs

Un semi-conducteur extrinsèque est un semi-conducteur intrinsèque dopé par des impuretés spécifiques, tout en gardant le degré de pureté initial nettement supérieur au taux du dopage [49].

II.3.2. Méthodes d'élaboration:

II.3.2.1. Méthode Sol-Gel

La première polymérisation sol-gel a été réalisée par Ebelmen qui constate dès 1846 la conversion en verre solide de l'acide silicique exposé à l'air humide [50]. Bien que connu depuis plus de 150 ans, ce procédé sol-gel n'a rencontré un véritable essor que depuis les années 1970, à partir desquelles la firme allemande Schott a mis en place un procédé industriel basé sur la chimie du sol-gel [51]. Les applications que couvrent les matériaux élaborés par ce procédé sont désormais multiples car il offre de nombreux atouts pour produire des matériaux de plus grandes homogénéité et pureté, à des températures inférieures à celles des méthodes conventionnelles [52].

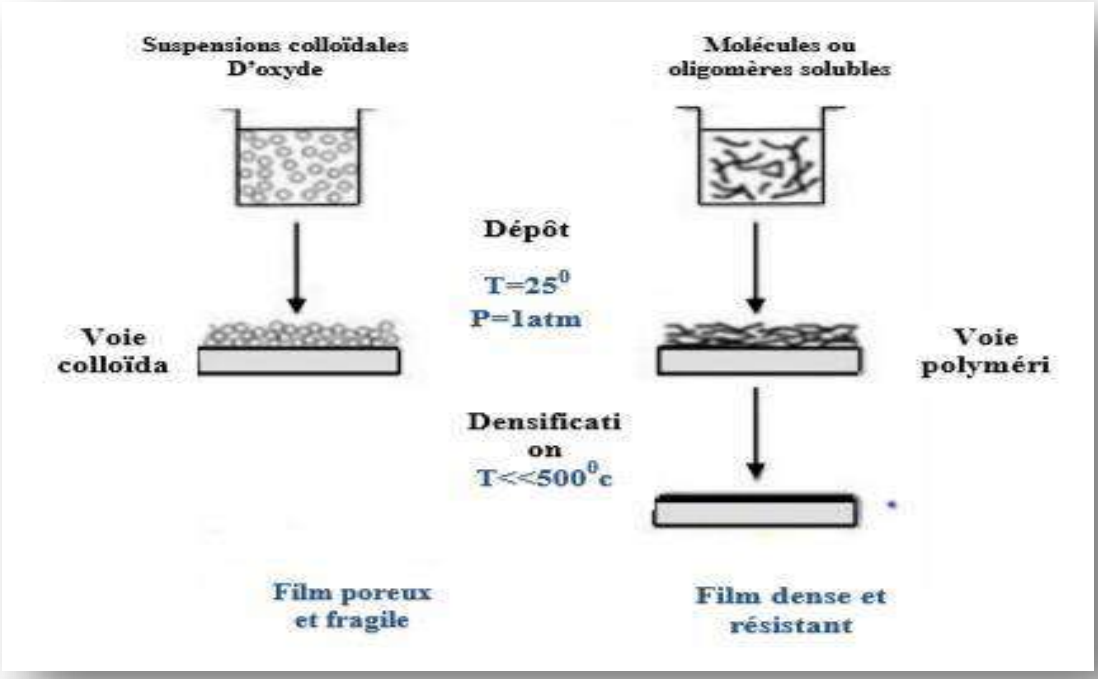


Figure II .3: Procédé Sol-Gel [53].

II.3.2.2. 1. Les méthodes de synthèse

Il existe plusieurs méthodes de préparation des solides, certaines sont particulièrement intéressantes pour obtenir des solides sous une forme instable dans les conditions normales, d'autres méthodes sont choisies pour obtenir des degrés d'oxydation par courant.

II.3.2.2.1.1. Synthèse par voie sèche (réaction à l'état solide)

C'est le mode de préparation le plus classique, très utilisé dans l'industrie. Il consiste en une réaction à l'état solide d'un mélange de poudre (mélange d'oxyde ou de carbonate de métaux).ce mélange est porté à des température de calcination très élevées (1100 à 1400°C pendant des durées relativement longues) pour permettre l'interdiffusion des ions à l'intérieur du solide et d'obtenir un corps homogène ; les particules formées Sont de grande taille et l'air spécifique est très faible activité électrocatalytique.

II.3.2.2.1.2. La co-précipitation

Parmi les nombreuses méthodes de chimie douce possibles : (décomposition des précurseurs, micro émulsion, sol-gel…..), la coprécipitation peut conduire à l'obtention de plus grandes quantités de poudre et à des tailles de grains nanométriques [54]. Afin d'obtenir par chimie douce des poudres de tailles de grains contrôlées, de stoechiométrie déterminée et exemptes d'impuretés, deux étapes sont nécessaires. La première consiste à réaliser la précipitation de la poudre : c'est la partie chimie douce proprement dite. Elle permet soit l'obtention directe de l'oxyde mixte attendu, soit l'obtention de précurseurs composés des oxydes ou des hydroxydes des métaux entrant dans la composition de l'oxyde mixte attendu. La deuxième étape est, quant à elle, constituée d'un ou plusieurs traitements thermiques. Elle est nécessaire afin d'éliminer les résidus de synthèse adsorbés à la surface des grains et afin d'obtenir le composé voulu.

CHAPITRE III

Montage et techniques expérimentale

III.1. Introduction :

Dans ce travail, nous nous intéressons à l'étude du colorant bleu de méthylène (BM). C'est un dérivé de la phénothiazine, un colorant cationique qui existe sous forme de poudre vert foncé et est utilisé comme contaminant modèle en raison de sa structure moléculaire stable.

L'objectif principal de notre travail est d'évaluer la dégradation photocatalytique des polluants organiques dans des systèmes hétérogènes qui doivent faire face aux techniques de caractérisation des semi-conducteurs. Nous avons ensuite étudié les effets de certains paramètres, tels que la concentration initiale, le pH et la cinétique photocatalytique.

Dans ce chapitre, nous allons présenter les produits et matériels et les méthodes expérimentales de dégradation du bleu de méthylène (B.M) par oxydation avancée, nous introduisons d'abord les techniques de mesure du B.M et les réactifs utilisés pour dégrader les polluants.

III.2. La structure chimique du contaminant considéré :

Les contaminants utilisés dans cette étude étaient de qualité analytique, facilement solubles dans l'eau et légèrement solubles dans l'alcool. Le tableau suivant résume les propriétés physicochimiques du bleu de méthylène :

Tableau III-1:Propriétés physico-chimiques du bleu de méthylène.

Dénomination	Bleu de méthylène ou chlorure de tétraméthylthionine
Famille	Colorant basique
Formule brute	$C_{16}H_{18}N3ClS$
Solubilité dans l'eau (g/l) à 20°C	40
PKa	3,8

III.3. Préparation de la solution mer :

La solution mère de bleu méthylène a été préparée par la dissolution d'une quantité mesurée de 0.01 g de bleu méthylène dans un litre d'eau distillée et met sous agitation quelques minutes jusqu'à la dissolution.

III.4. Produit chimique utilisé :

Les différents réactifs utilisés au cours de cette étude sont inscrits dans le tableau II-2.

Tableau III-2 : Produit chimique utilisé

Produit	**Formule chimique**
Bleu méthylène	$C_{16}H_{18}ClN_3S$
Barium carbonate	Ba co3
Oxyde TITAN	TiO_2
Barium titanate	$BaTiO_3$
Hydroxyde de Sodium	NaOH
Oxyde de fer (III)	Fe_2O_3
Acide chlorhydrique	HCl

III.5. Les semi-conducteurs :

Les semi-conducteurs utilisé comme catalyseur de référence au cours de ce travail est Oxyde Titan et Barium titanate et Barium titanate+ Oxyde de fer III

ils se présente sous forme de poudre et utilisé en suspension dans la solution à traiter.

III.6.LES Caractéristiques

Tableau III-3: Caractéristique d'oxyde de Titan

Nom	Oxyde de titan
Formule chimique	TiO_2
Masse molaire (g. mol-1)	79,866 ± 0,002

Masse volumique (g. cm-3)	3,9–4,3
Etat physique	Poudre blanche
Band gab	3.2 eV

Barium titanate

Tableau III-4 : caractéristique Barium titanate

Nom	Barium titanate
Formule chimique	$BaTiO_3$
Masse molaire (g. mol-1)	233.192
Masse volumique (g. cm-3)	6,08
Etat physique	Poudre blanche
Band gab	3.2 eV

Oxyde de fer (III)

Tableau III-5: Caractéristique Oxyde de fer (III)

Nom	Oxyde de fer (III)
Formule chimique	Fe2O3
Masse molaire (g. mol-1)	159,688 ± 0,005
Masse volumique (g. cm-3)	5 240 kg·m^{-3}[4]
Etat physique	Poudre rouge
band gab	(~1.45 eV)

III.7. Matériels utilisés :

Les matériels utilisés pour les suivis cinétiques de dégradation du B.M par oxydation avancée en utilisant :

Fioles jaugées(50, 100, 200, 250, 500,1000) ml . Entonnoir, Erlenmeyers, Béchers, Cristallisoirs, Capsules en porcelaines, Papier filtre, Micro filtre de type millipore

III.8. Appareillage analytique :

pH-mètre : Nous avons réalisé les mesures du pH des différentes solutions du polluant à l'aide d'un pH-mètre du type « STARTER 3100 instruments » équipé d'une électrode de verre combinée. Le pH-mètre est préalablement étalonné avec des solutions tampons (pH=4, PH=7, pH=10)

Agitateur magnétique à plaque chauffante et Four à moufle

III.9.1. Spectrophotométrie UV-visible :

Principe :

Pour la spectrophotométrie d'absorption, l'analyse repose sur l'étude du changement d'absorption de la lumière par un milieu, en fonction de la variation de la concentration d'un constituant.

Pour la spectrophotométrie d'absorption, l'analyse repose sur l'étude du changement d'absorption de la lumière par un milieu, en fonction de la variation de la concentration d'un constituant. On détermine la concentration d'une substance en mesurant l'absorption relative de la lumière par rapport à celle d'une substance de concentration connue.

La technique d'analyse est souvent utilisée dans un mode quantitatif pour déterminer la concentration d'une entité chimique en solution, en utilisant la Loi de Beer-Lambert.

III.9.2.la spectroscopie infrarouge (IR) :

Le principe : La spectroscopie infrarouge (IR) repose sur l'absorption de la lumière par la plupart des molécules dans la région de l'infrarouge du spectre électromagnétique et en convertissant cette absorption en vibration moléculaire. Cette absorption correspond spécifiquement aux liaisons présentes dans la molécule. Avec un spectromètre, cette absorption du rayonnement infrarouge par le matériau de l'échantillon est mesurée en fonction de la longueur d'onde (sous la forme de nombres d'onde, typiquement de 4000 à

600 cm-1). Le résultat est un spectre qui donne une "empreinte chimique" distinctive qui peut être utilisée pour visualiser et identifier des échantillons organiques et inorganiques.

III.10. Synthèse et caractérisation :

III.10.1. Protocole de préparation de catalyseur :

Pour préparer le photo catalyseur nous avons procédé de la manière suivante :

Pour $BaTiO_3$

$BaCO3+.nH2O + TiO_2+.xH2O$ (anatase) → $BaTiO_3+CO_2 +H_2O$ [64].



Figure III-1 : solution sous agitation

1- Mettre la solution TiO_2 6.3g de sur un agitateur magnétique à plaque chauffante . à température 100 c°,
2- Mettre la solution $BaCO_3$ 12.69 g de sur un agitateur magnétique,
3- Nous ajoutons des gouttes de solution $BaCO_3$ jusqu'à ce qu'elle se retrouve dans la solution TiO_2 à plaque chauffante jusqu'au séchage à température 100 c°ensuite, nous le brûlons dans le bec Bunsen pour éliminer toutes les substances toxiques à 850c

III.11. Paramètres influençant l'activité photo catalytique :

- **Mode opératoire et analyses :**

III.11.1. Choix de catalyseur pour la meilleure dégradation :

1- préparée par la dissolution d'une quantité mesurée de 0.01 g de bleu méthylène dans un litre d'eau distillée et met sous agitation quelques minutes jusqu'à la dissolution.

2- On prend prélèvement de 200 ml dans des cristallisoirs à partir de la solution préparée Sm,

3- On ajoute les catalyseurs 20 mg de TiO_2 ; 20 mg de $BaTiO_3$; 20mg $BaTiO_3$

20mg Fe2O3

4- mettre la solution de photocatalyseur sur un agitateur magnétique au soleil pendant 3 heures. au soleil pendant 3 heures.

5-On filtre et On mesure l'absorbance à l'aide d'un spectromètre UV 662 nm.



Figure III-2: Dégradation du bleu méthylène en milieu aqueux par photocatalyse

II.11.2. Etablissement de la courbe d'étalonnage :

La solution aqueuse du colorant MB et le mélange étudié, ont a été préparées par dissolution respective du réactif sous forme de poudre dans de l'eau distillée. Nous avons adopté une démarche qui consiste à préparer d'abord une solution mère de concentration donnée, à partir de laquelle nous préparons, par dilutions successives, une série de solutions de concentrations bien déterminées (2.5 ; 5 ; 7.5 ; 10 ppm). Ces dernières seront, par la suite, analysées par spectrophotométrie UV-visible.

III.11.3. Effet de la quantité de concentration de bleu méthylène

1- La solution mère de bleu méthylène a été préparée par la dissolution d'une quantité mesurée de 0.04 g de bleu méthylène dans un litre d'eau distillée et met sous agitation quelques minutes jusqu'à la dissolution.

2-Ont préparé 3 solutions 200mml different concentration de bleu méthylène par dilution de La solution mère 0.03g 0.02g 0.01g .

3- On Mettre pour les 4 solutions 20 mg de catalyseur $BaTiO_3$ dans des cristallisoirs pour chaque solution Mettre sur un agitateur magnétique au soleil pendant 3 heures

4-On filtre et On mesure l'absorbance à l'aide d'un spectromètre UV 662 nm.

III.11.4. Effet de la masse de photo catalyseur TiO_2; $BaTiO_3$

Fe_2O_3 + $BaTiO_3$

Dans les processus photo catalytiques, la masse du photo catalyseur utilisée est un paramètre important pouvant affecter le taux de dégradation. Une série d'expériences ont été réalisées en faisant varier la quantité de Photocatalyser

1- On prend 4 prélèvements de 200 ml dans des cristallisoirs à partir de la solution préparée Sm
2- En faisant varier la quantité de catalyseur (10 ; 20 ; 30 ; 40 mg) et le témoin dans chaque solution et Mettre sur un agitateur magnétique au soleil pendant 3 heures
3- On filtre et On mesure l'absorbance à l'aide d'un spectromètre UV 662 nm.

III.11.5. Effet du pH sur la photo dégradation du colorant :

Pour étudier l'effet du pH sur l'efficacité de décoloration du BM, des expériences ont été réalisées à des valeurs de pH différentes.

1- On prend 5 prélèvements de 200 ml dans des cristallisoirs à partir de la solution préparée sm 0.01g/1L
2- On prend 5 prélèvements de 200 ml dans des cristallisoirs à partir de la solution mère;
3- Les expériences ont été réalisées à des valeurs de pH différentes, allant de pH= 3, pH = 5, pH = 7, pH = 9, pH=11,

Le pH est ajusté avec l'acide chlorhydrique HCL (0,1N) pour le milieu acide ou l'hydroxyde de sodium NaOH (0,1N) pour le milieu basique, On ajoute 20 mg de catalyseur TiO_2 ; $BaTiO_3$; Oxyde de fer + $BaTiO_3$; dans des cristallisoirs pour chaque

solution, mettre sur un Agitateur magnétique au soleil pendant 3 heures et on filtre et On mesure l'absorbance à l'aide d'un spectromètre UV 662 nm.



Figure III-3 : Dégradation du bleu méthylène en milieu aqueux par photocatalyse à des valeurs de pH différentes

II.11.6. Détermination de point de charge nulle :

Le point de charge nulle PZC (Point of Zéro Charge) ", défini comme le pH de la solution aqueuse dans laquelle le solide existe sous un potentiel électrique neutre. En d'autres termes, il s'agit du pH pour lequel les espèces $[H^+]$ et $[OH^-]$ sont adsorbées en quantité égale.

L'influence du pH de la solution sur l'adsorption a été étudiée en utilisant différentes valeurs du pH : 3, 5, 7, 9, et 10.

Mode opératoire : Le point de charge nulle (pzc) du catalyseur a été déterminé par le mode opératoire suivant Une série des solutions d'Eau distillée de 50 ml est mis dans des fioles coniques fermées, ces fioles ont été placées dans un agitateur thermostaté à 25 C le PH de chaque solution a été ajustées de 3~ 11 en ajoutant du HCL (0.1 M) ou le Na Oh (0.1 M)ensuite 10mg de catalyseur a a été ajouté à chaque flacon agité pendant 24H pour atteindre l'équilibre le PH final a été mesuré, et le pzc a été déduite de la courbe de PH final versus pH initial et qui correspond au point où les deux valeurs de ph sont égales. Chaque solution est ensuite filtrée à l'aide d'un microfiltre une nouvelle mesure du ph est effectuée. On trace la courbe C représentant ph final = f (pH initial).

D’après les expériences précédentes on a déduit que l’optimal est à :pH = 11 et une masse = 20 mg et le mélange photo catalyseur $BaTiO_3$ + Fe_2O_3 /TiO_2 + Fe_2O_3

CHAPITRE IV

RESULTATS ET DISCUSSIONS

Dans ce chapitre nous allons présenter et commenter les résultats obtenus par les diverses techniques d'investigation présentées dans le chapitre précédent. Nous allons discuter les résultats et l'effet de quelque paramétré tel que la masse, le pH et la cinétique de la photocatalyse sur la dégradation d'un colorant bleu de méthylène en catalyse hétérogène, par les procédés d'oxydation avancée suivants il a été suivie par spectrophotométrie UV-Visible

IV. Synthèse et Caractérisation :

IV.1. Résultats de caractérisation :

IV.1.1. Analyse spectroscopie infrarouge (IR) :

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier est mesurée sur une plage de longueur d'onde allant de 4500-200 cm^{-1}.

Le spectre d'analyse par infrarouge des différents matériaux est présenté sur les figures **(IV -1) et (IV -2)** : et **(IV -3) et (IV -5) et (IV -6) et (IV -7) et (IV -8)et (IV -9).**

Bleu de méthylène

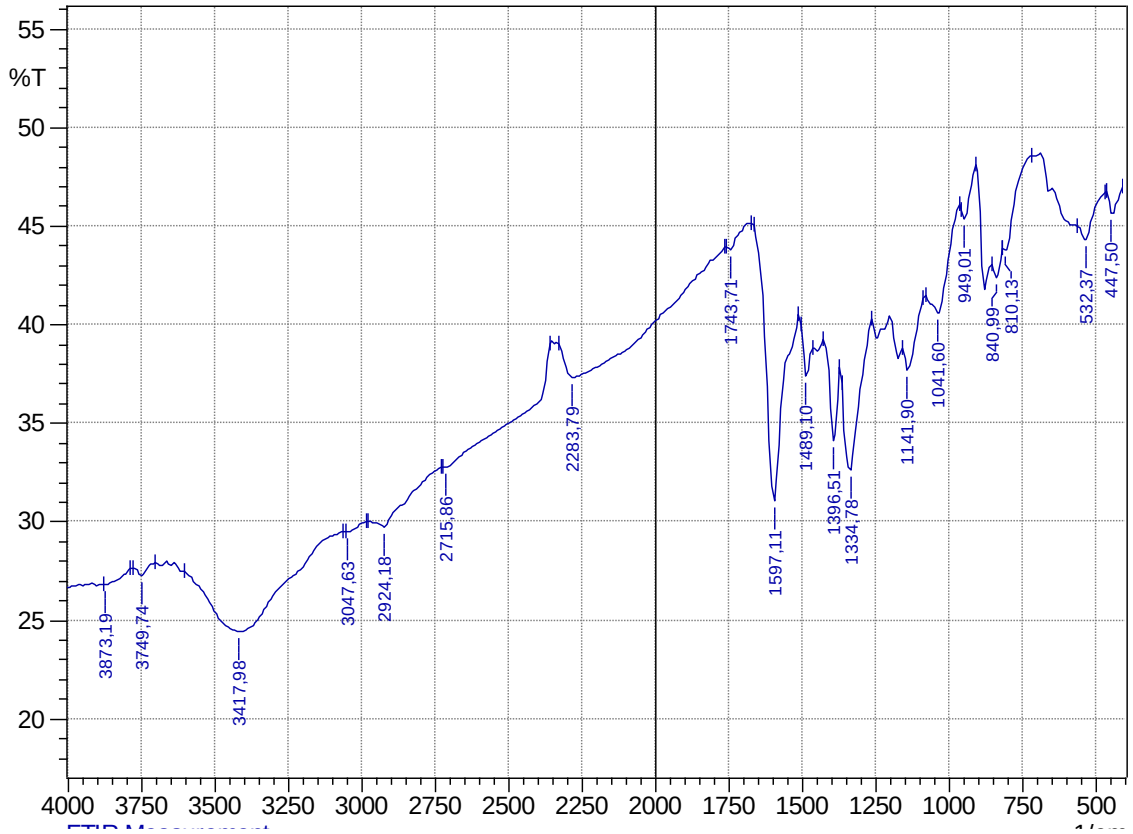


Figure (IV -1): Spectres infrarouge des échantillons BM

Bleu de méthylène+$BaTiO_3$

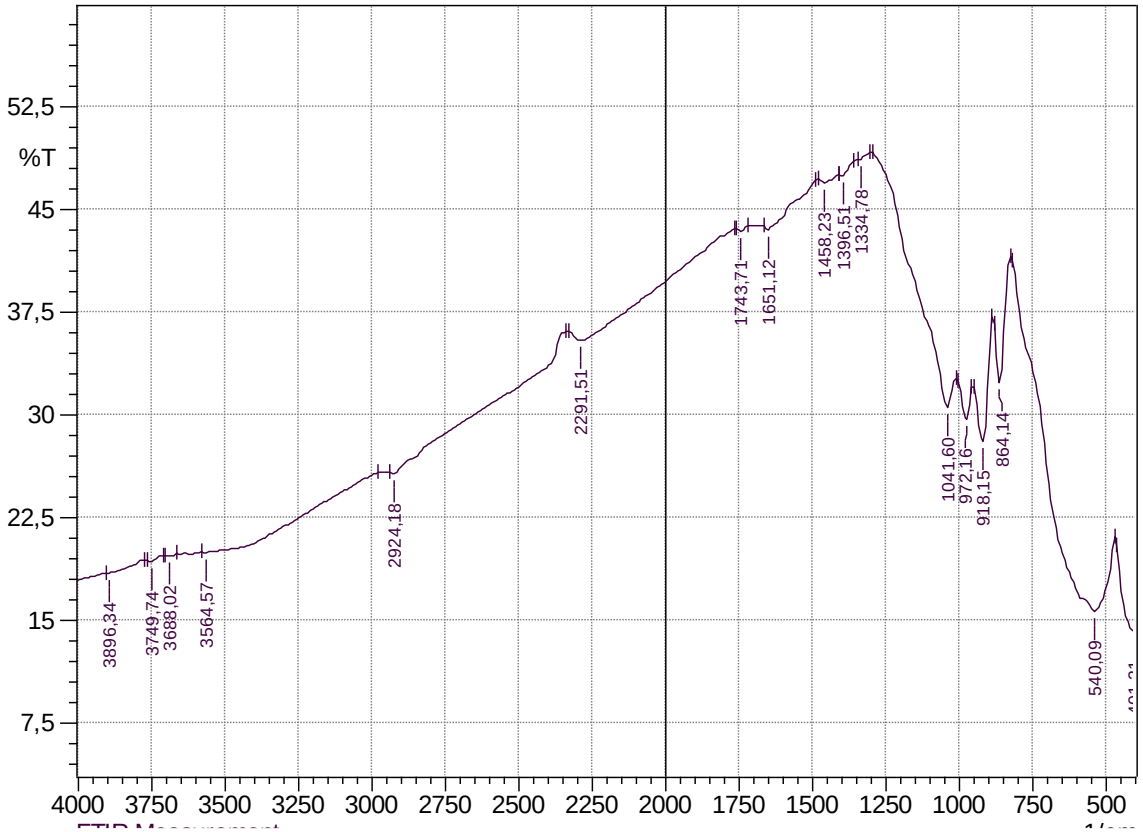


Figure (IV -2): Spectres infrarouge des échantillons **BM+ $BaTiO_3$**

$BaTiO_3$

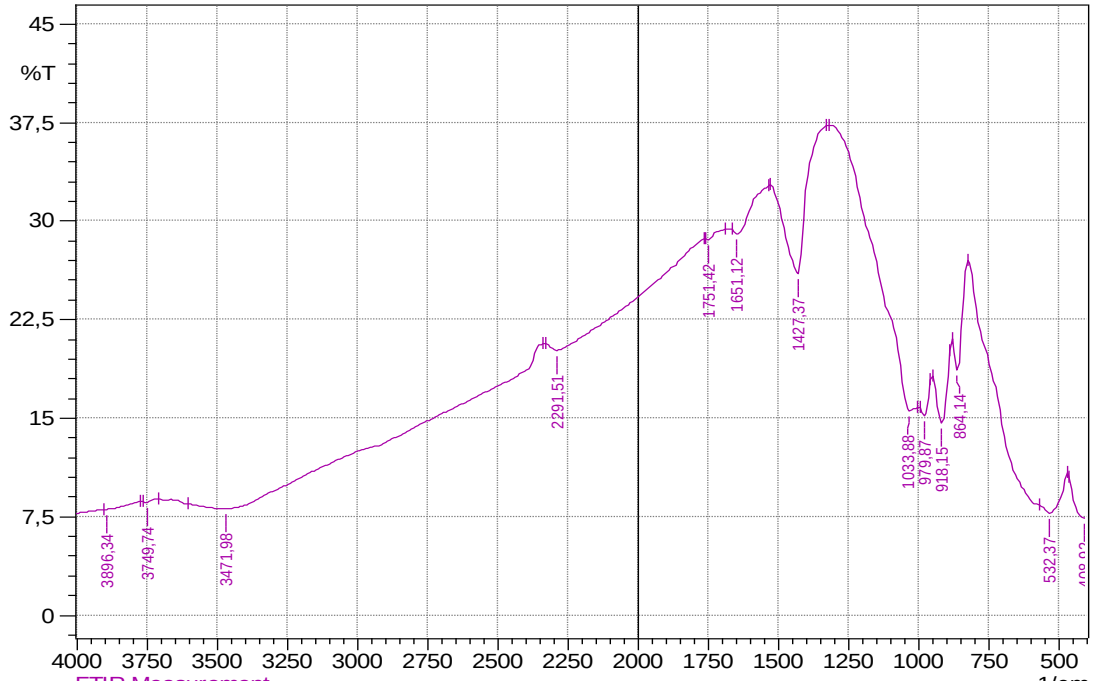


Figure (IV -3): Spectres infrarouge des échantillons **$BaTiO_3$**

TiO_2

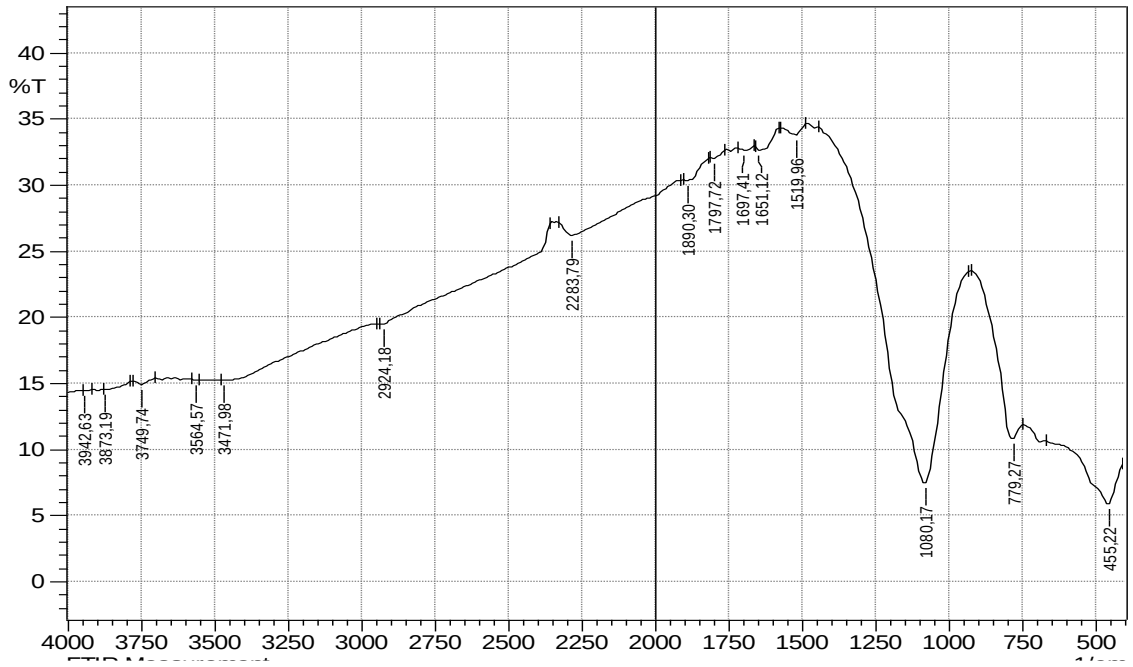


Figure (IV -4): Spectres infrarouge des échantillons **TiO_2**

Fe_2O_3

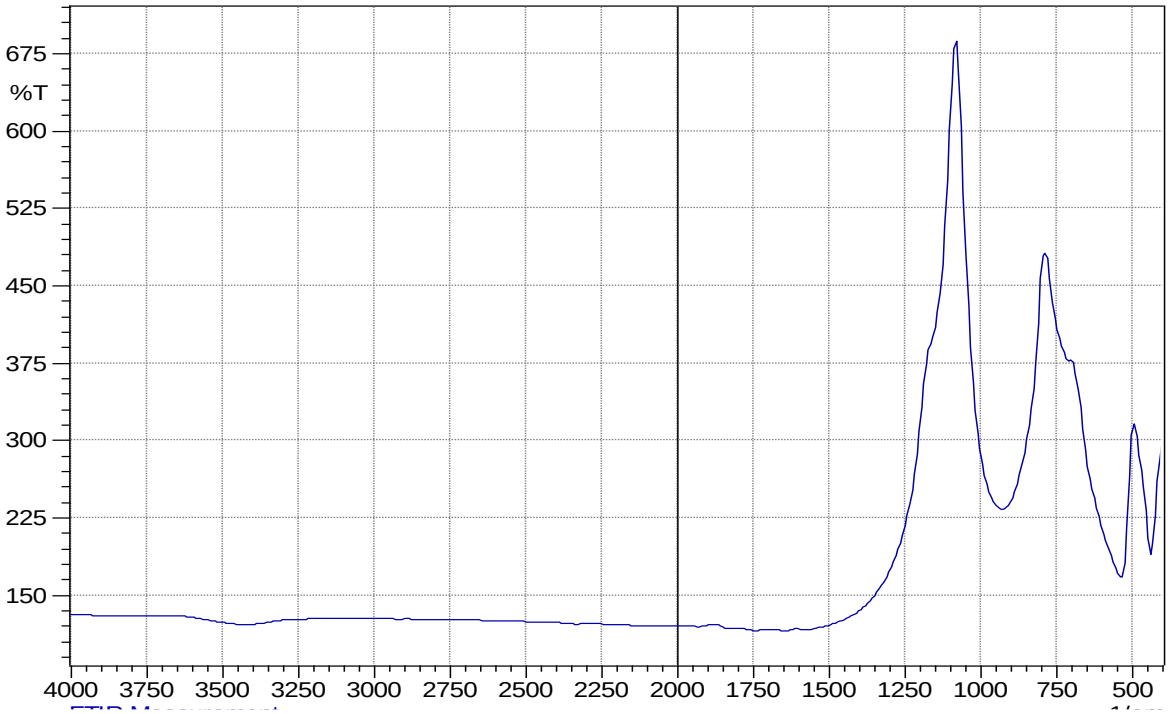


Figure (IV -5): Spectres infrarouge des échantillons **Fe_2O_3**

$BaTiO_3$ + Fe_2O_3

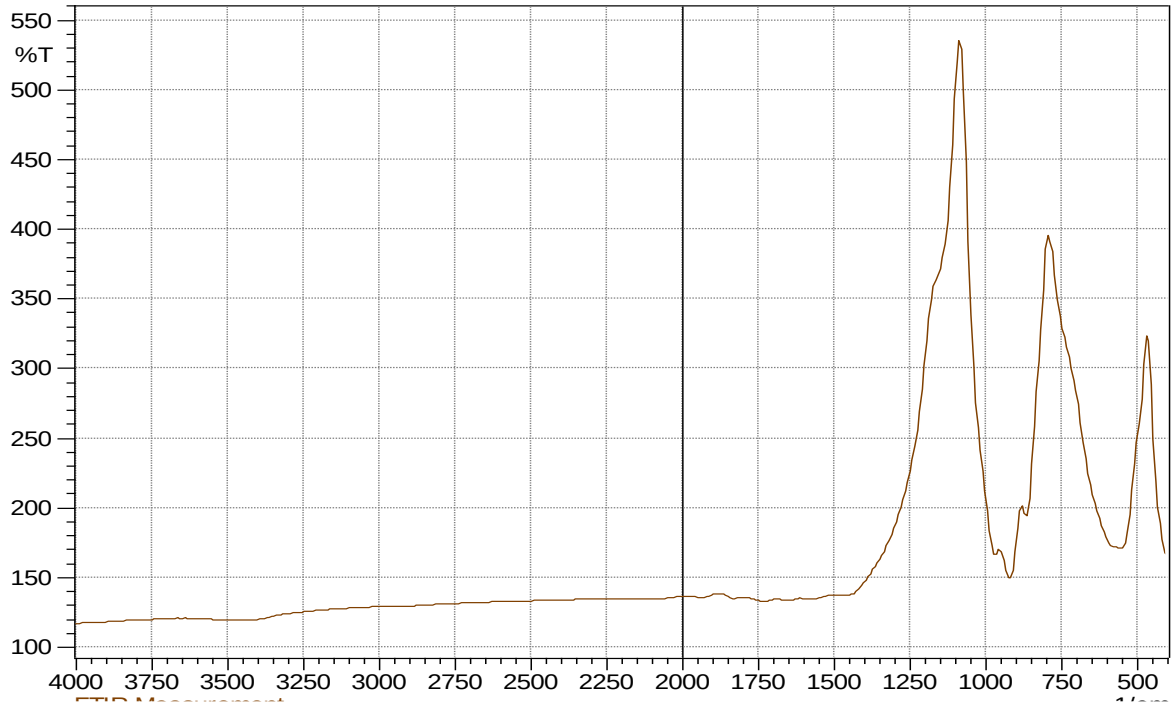


Figure (IV -6): Spectres infrarouge des échantillons Fe_2O_3+ $BaTiO_3$

TiO_2+ Fe_2O_3

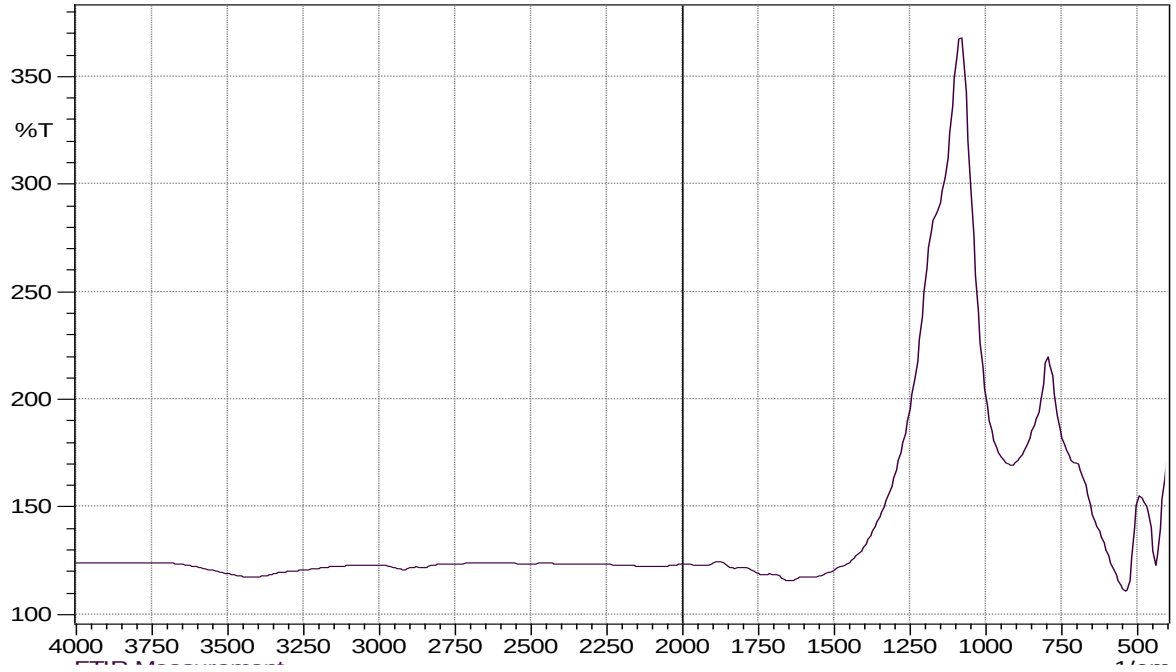


Figure (IV -7): Spectres infrarouge des échantillons après photocatalyse TiO_2+ Fe_2O_3

$BaTiO_3$/ Fe_2O_3

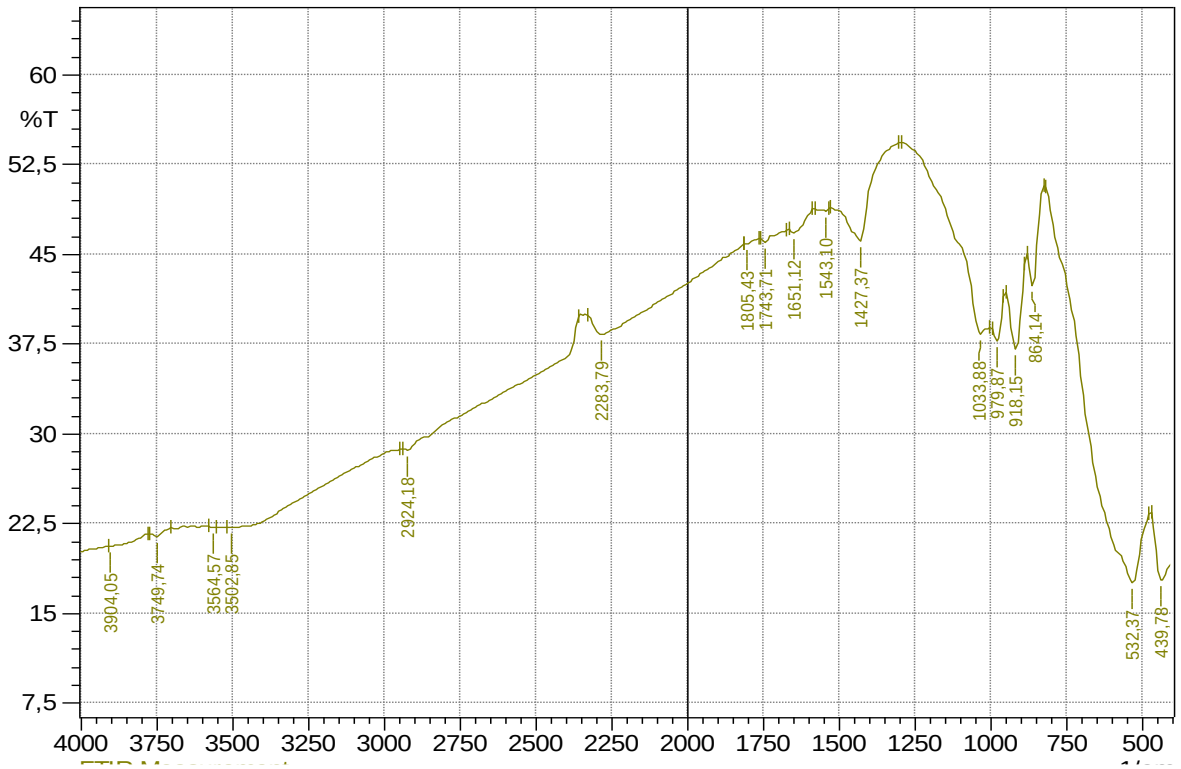


Figure (IV -8): Spectres infrarouge des échantillons après photocatalyse $BaTiO_3$/ Fe_2O_3

Fe_2O_3+ TIO2

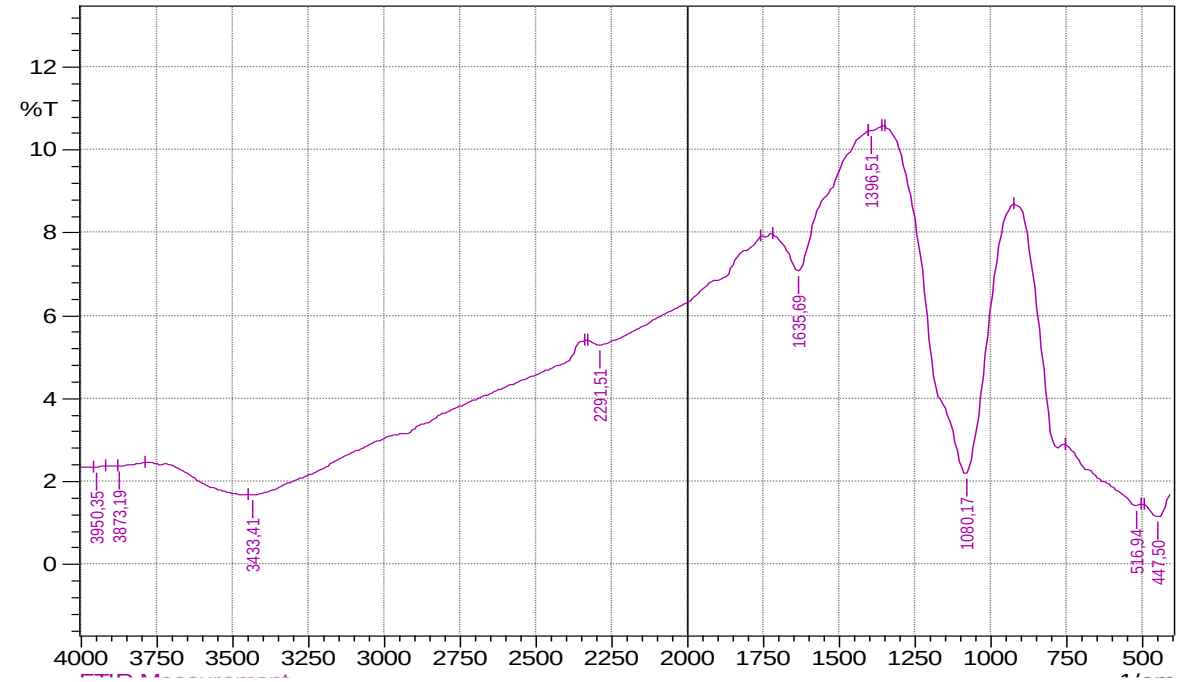


Figure (IV -9): Spectres infrarouge des échantillons après photocatalyse Fe_2O_3 + TiO_2

IV.2. Synthèse de catalyse :

IV.2.1. Détermination des longueurs d'ondes d'absorption maximale :

Avant d'entamer l'étude des équilibres d'adsorption du colorant, on a d'abord déterminé (λmax) pour laquelle l'absorbance est maximale.

Le spectre d'absorbance du bleu méthylène a été balayé entre 400 et 800 nm afin de suivre quantitativement sa concentration Le pic de notre colorant est obtenu à **663nm.**

Les différentes absorbances ont été déterminées et une courbe d'étalonnage a été tracée :



Figure (IV -10) : le Pic de longueur d'onde

Le pic d'absorption du bleu de méthylène se situe à 663 nm, les analyses seront réalisées à cette longueur d'onde.

IV.3. Influence des conditions opératoires de quelques paramètres sur la dégradation du bleu méthylène :

IV.3.1. Choix de catalyseur pour la meilleure dégradation :

IV.3.1. 1. Quantité du bleu de méthylène mg

La comparaison a été faite pour différence quantité du bleu de méthylène 10 20 30 40 mg et la même quantité du catalyseur (20 mg) le même temps de traitement. Nous avons présenté les résultats dans **le Tableau (IV -1)** et la variation de taux de dégradation de BM en fonction du catalyseur dans **la Figure (IV -11) :**

Tableau IV -1 : Taux de dégradation de bleu méthylène par catalyseurs

Quantité du bleu de méthylène ppm	Absorbance	Taux %
10	0.005	99.4
20	0.124	94
30	2.062	16
40	2.290	6.99

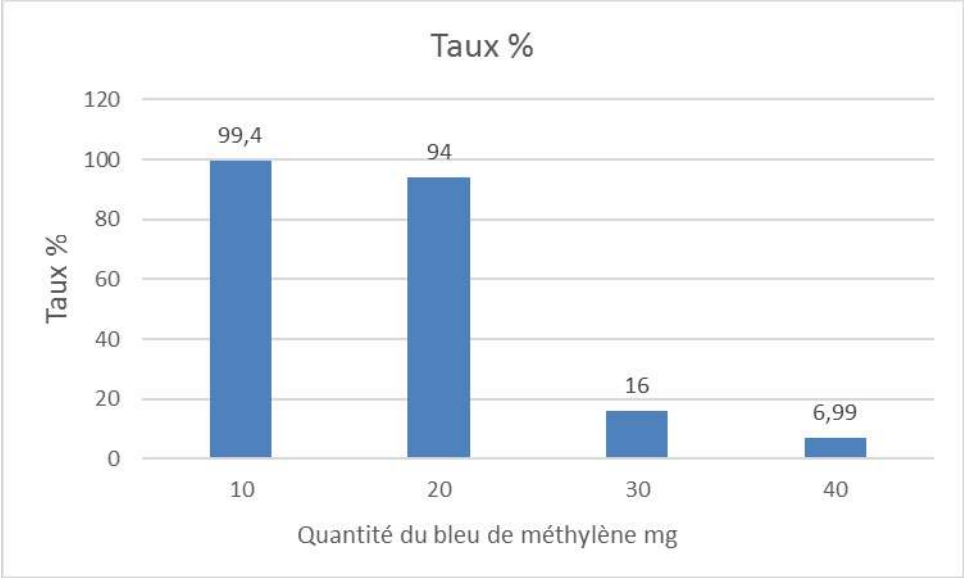


Figure (IV -11) : variation de taux de dégradation de BM en fonction du catalyseur

A travers les résultats obtenus, on constate que L'efficacité de dégradation du colorant plus élevée obtenue à quantité du bleu de méthylène 10 mg est égale 99.4 % par rapport différence quantité BM 20 30 40 mg, ce qui montre que La meilleure valeur pour la dégradation de BM par le procédé d'oxydation avancée est à 10 mg,

La comparaison a été faite pour la même quantité du catalyseur (20 mg) et le même temps de traitement. Nous avons présenté les résultats dans **le Tableau (IV -2)** et la variation de taux de dégradation de BM en fonction du catalyseur dans **la Figure (IV -7) :**

Tableau IV -2 : Taux de dégradation de bleu méthylène par déférents catalyseurs

Catalyseurs	Absorbance	Taux %
Solution mer seul	2.058	0
S_M + TiO_2	0.180	91
S_M + Fe_2O_3	0.565	72
S_M + $BaTiO_3$	0,463	77,5
S_M + (Fe_2O_3 + TiO_2)	0.157	92,3
S_M + (Fe_2O_3 +$BaTiO_3$)	0.550	73,2

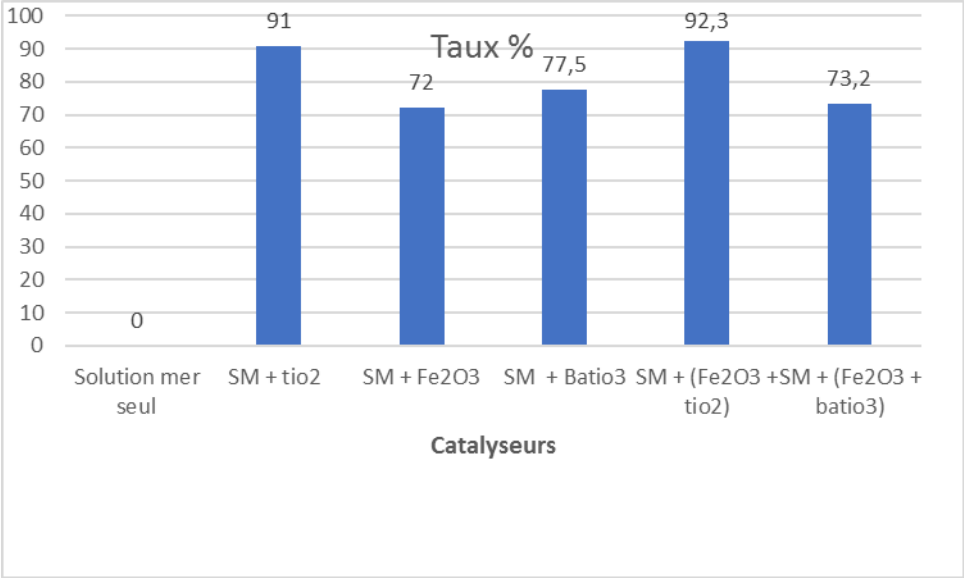


Figure (IV -12) : Le taux de dégradation de bleu méthylène en fonction de catalyseurs

(Fe_2O_3 ; $BaTiO_3$; TiO_2; Fe_2O_3/ $BaTiO_3$; Fe_2O_3 /TiO_2)

Les résultats obtenus dans la figure précédente montrent que le taux de dégradation du bleu de méthylène augmente de ; 91 % à 92.3 % ; 77.5% ; 7 3.5% ; 72% respectivement pour les catalyseurs TiO2 ; (Fe_2O_3 + TiO_2) ; $BaTiO_3$; (Fe_2O_3 + $BaTiO_3$) ; Fe_2O_3 ;

Donc on constate que l'évolution de taux de dégradation de Bleu méthylène en présence de de ; TiO_2 ; (Fe_2O_3 + TiO_2) ; $BaTiO_3$; (Fe_2O_3 + $BaTiO_3$) ; Fe_2O_3 ; TiO_2+ Fe_2O_3 est nettement le meilleur catalyseur. Ceci peut être expliqué par la faite que l'ajout d'une charge adéquate en augmente le taux de production des pairs électrons / trous ce qui

améliore le taux de dégradation. Par ce fait TiO_2 /Fe_2O_3 absorbe une quantité lumineuse plus importante donc il produit plus de radicaux OH° que le TiO_2et Fe_2O_3 seul.

Il ressort en effet de ces figures que, plus l'absorbance n'augmente, plus la dégradation n'augmente. Ce qui montre que la lumière solaire induit les modifications dans la structure du bleu méthylène (formation des radicaux hydroxyles capables de réagir sur le polluant).

Donc si on veut dégrader le polluant il faut travailler avec le catalyseur Fe_2O_3/ TiO_2 en soleil

IV.3.2. Etablissement de la courbe d'étalonnage :

Tableau IV -3 : Absorbance des solutions du bleu de méthylène en fonction de leurs concentrations

Solution N°	1	2	3	4
Concentration en BM (ppm)	2.5	5	7.5	10
Absorbance pour λ=662 nm	0.048	0.087	0.126	0.162

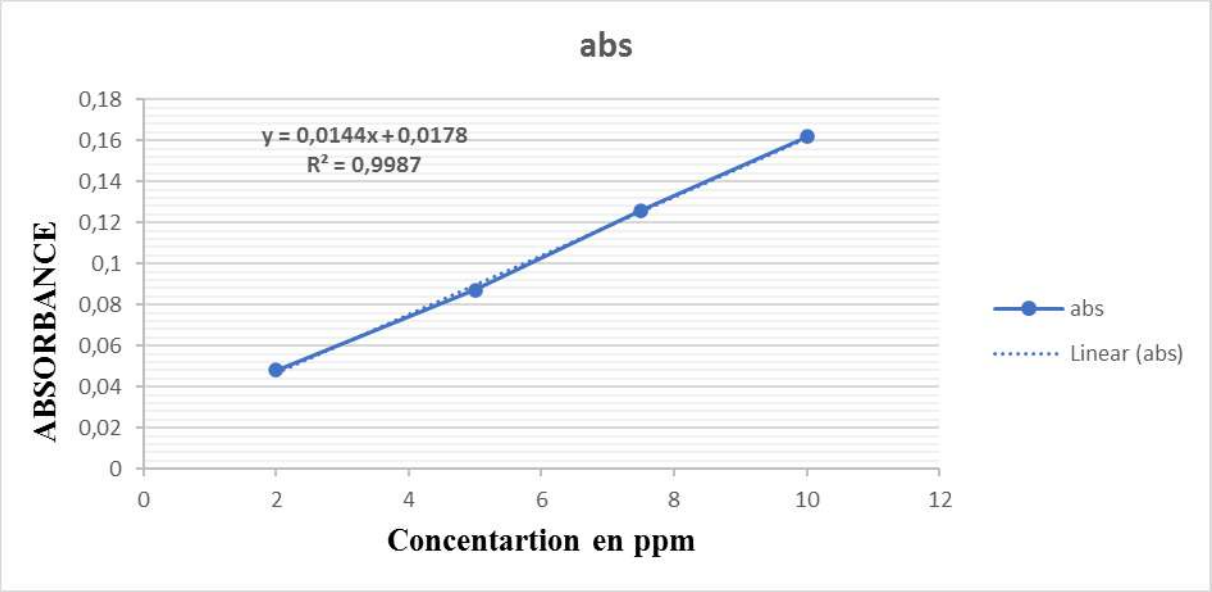
La courbe d'étalonnage du colorant BM est tracée à partir de ces mesures **(tableau IV -3)** en portant l'Absorbance (A) en fonction de la Concentration(C). Elle a été établie pour déterminer les concentrations résiduelles.

La courbe est linéaire sur l'intervalle de concentrations choisies, donc la loi de Beer - Lambert est vérifiée dans ce domaine de concentrations. Et l'absorbance de la solution est proportionnelle à la concentration .

$A = \varepsilon.l.\ C$

Où

- ε ; est le coefficient d'atténuation molaire ou d'absorptivité propre à l'entité chimique (constante) ;
- l : est la longueur du trajet parcouru par la lumière dans le milieu considéré ;
- C : est la concentration de l'entité chimique.



La figure (IV -13) : Courbe d'étalonnage obtenu par spectrophotométrie UV-visible

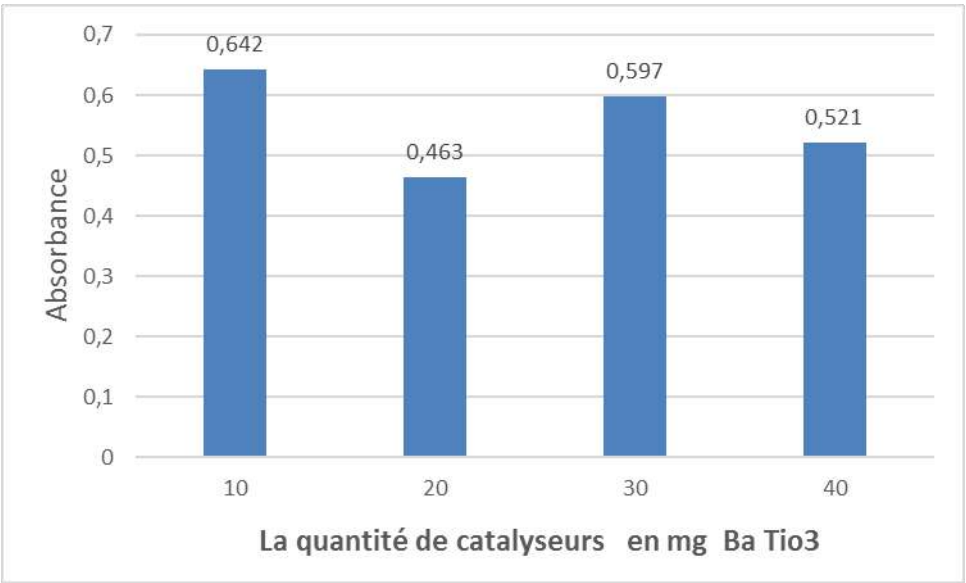
IV.3.3. Effet de la masse de photo catalyseur

Cas $BaTiO_3$

Le tableau (IV -4) et la **figure (IV -14)** représentent l'Absorbance en fonction de différentes masses de catalyseur

Tableau IV -4 : La quantité des catalyseurs et leur absorbance

La quantité de catalyseurs en mg Ba Tio3	Absorbance
10	0,642
20	0,463
30	0,597
40	0,521



La Figure (IV -14) : Effet de la masse du catalyseur sur la photo dégradation du BM

Les résultats illustrés sur **la Figure (IV -14)** montrent que la présence de catalyseur était très importante pour la dégradation du colorant.

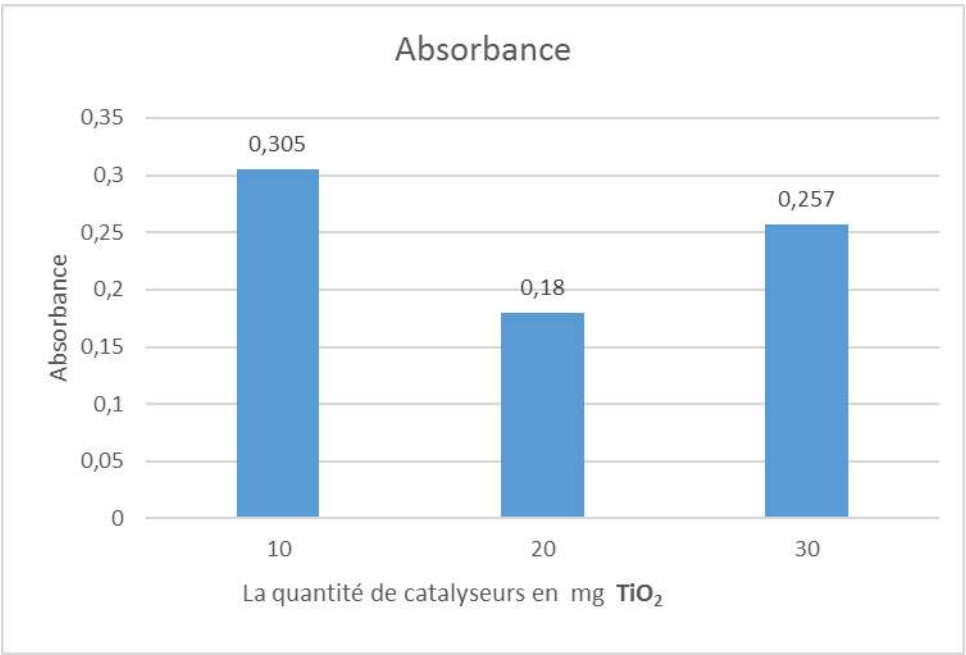
D'après La figure précédent, nous avons remarqué que la masse favorable pour la dégradation du bleu de méthylène par le procédé d'oxydation avancée est m = 20 mg ce qui implique qu'on va travailler nos expériences à cette masse.

Cas TiO_2

Le tableau (IV -9) et la **figure (IV -5)** représentent l'Absorbance en fonction de différentes masses de catalyseur

Tableau IV -5 : La quantité des catalyseurs et leur absorbance

La quantité de catalyseurs en mg TiO_2	**Absorbance**
10	0,305
20	0,180
30	0,257



La Figure (IV -15) : Effet de la masse du catalyseur sur la photo dégradation du BM

Les résultats illustrés sur **la Figure (IV -15)** montrent que la présence de catalyseur était très importante pour la dégradation du colorant.

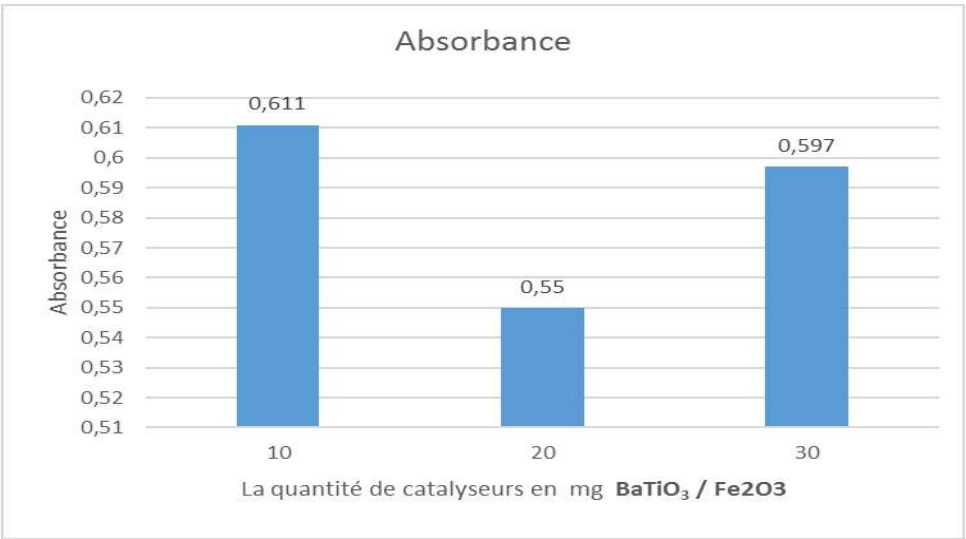
D'après La figure précédent, nous avons remarqué que la masse favorable pour la dégradation du bleu de méthylène par le procédé d'oxydation avancée est m = 20 mg ce qui implique qu'on va travailler nos expériences à cette masse

***Cas* $BaTiO_3$/ Fe_2O_3**

Le tableau (IV -6) et la **figure (IV -16)** représentent l'Absorbance en fonction de différentes masses de catalyseur

Tableau IV -6 : La quantité des catalyseurs et leur absorbance

La quantité de catalyseurs en mg $BaTiO_3$ **/** Fe_2O_3 **à 20%**	**Absorbance**
10	0,11
20	0,550
30	0,597



La Figure (IV -16) : Effet de la masse du catalyseur sur la photo dégradation du BM

Les résultats illustrés sur **la Figure (IV -16)** montrent que la présence de catalyseur était très importante pour la dégradation du colorant.

D'après La figure précédent, nous avons remarqué que la masse favorable pour la dégradation du bleu de méthylène par le procédé d'oxydation avancée est m = 20 mg ce qui implique qu'on va travailler nos expériences à cette masse.

Cas* TiO_2 / Fe_2O_3*:

Le tableau (IV -7) et la **figure (IV -12)** représentent l'Absorbance en fonction de différentes masses de catalyseur

Tableau IV -7: La quantité des catalyseurs et leur absorbance

La quantité de catalyseurs en mg TiO_2 / Fe_2O_3 20	**Absorbance**
10	0,201
20	0,157
30	0,298

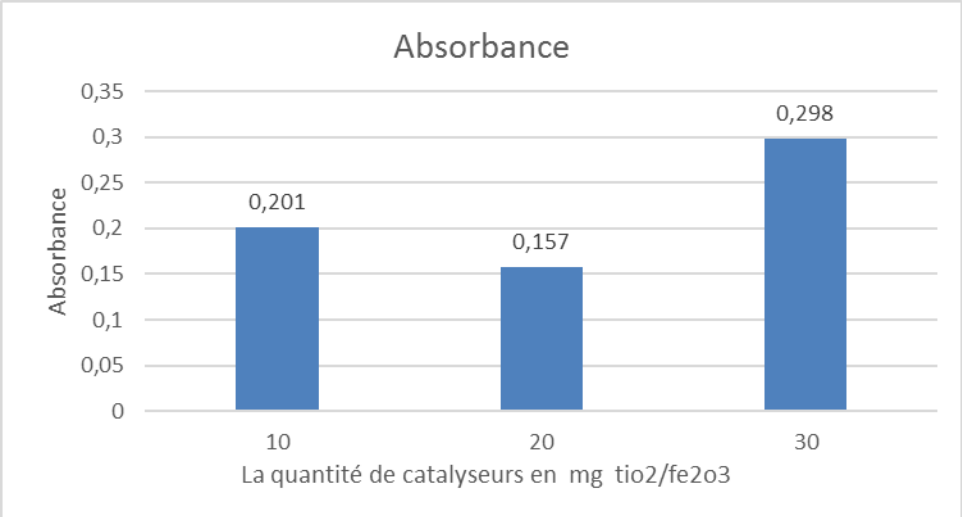


Figure (IV -17) Effet de la masse du catalyseur sur la photo dégradation du BM

IV.3.4. Effet de variation de pH pour la dégradation du colorant :

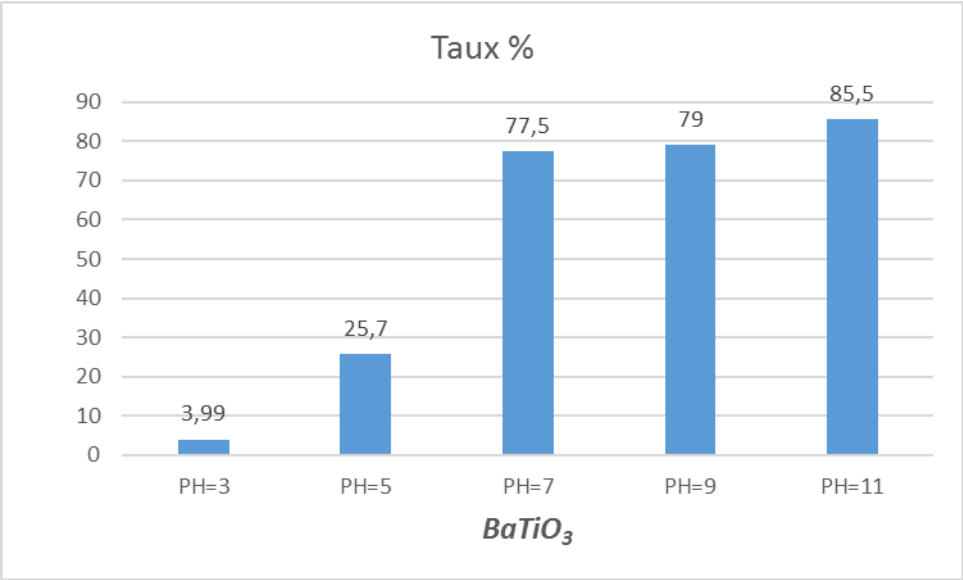
Il nous est paru nécessaire de commencer l'étude par la détermination du pH optimale pour le procédé. L'influence du pH initial des solutions sur la dégradation a été étudiée dans L'intervalle de 3-11 ; Les expériences sont réalisées à un volume de solution 200 ml (10ppm), la masse est fixée à 20 mg.

$BaTiO_3$

Les résultats obtenus sont représentés sur **la figure (IV -18)** et le **tableau (IV -8).**

Tableau IV -8 : Taux de dégradation selon la variation de PH

pH	**Taux %**
pH=3	3.99
pH=5	25.7
pH=7	77,5
pH=9	79
pH=11	85,5



la figure (IV -18) Le taux de dégradation de bleu méthylène en fonction de PH (m = 20 mg

V = 200 ml ; Temps de contact = 3h ; lumière solaire).

TiO_2 Les résultats obtenus sont représentés sur **la figure (IV -19)** et le **tableau (IV -9).**

Tableau IV -9 : Taux de dégradation selon la variation de PH

pH	**Taux %**
pH=3	5
pH=5	21
pH=7	91
pH=9	93
pH=11	94,1

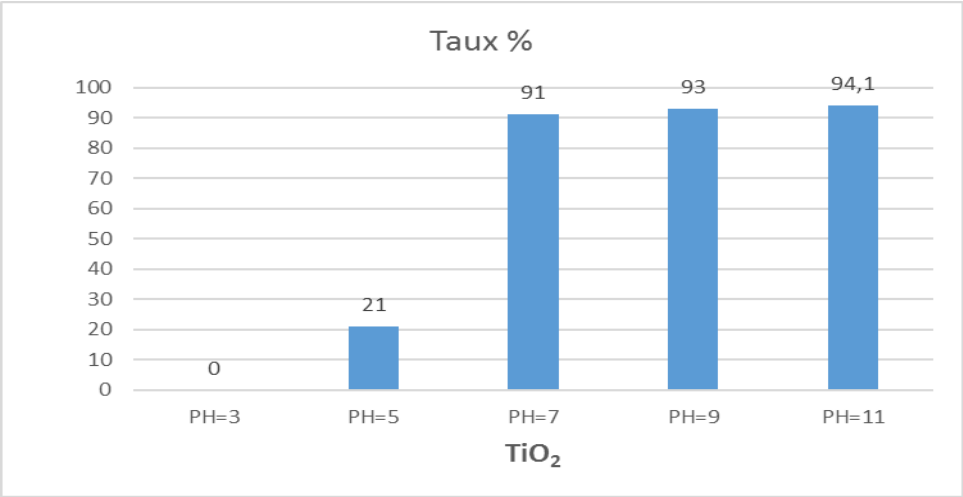


Figure (IV -19) : Le taux de dégradation de bleu méthylène en fonction de PH (m = 20 mg V = 200 ml ; Temps de contact = 3h ; lumière solaire).

$BaTiO_3$ /Fe_2O_3 :

Les résultats obtenus sont représentés sur **la figure (IV -20)** et le **tableau (IV -10).**

Tableau IV -10 : Taux de dégradation selon la variation de PH

PH	**Taux %**
PH=3	0
PH=5	0
PH=7	73
PH=9	75,5
PH=11	83,03

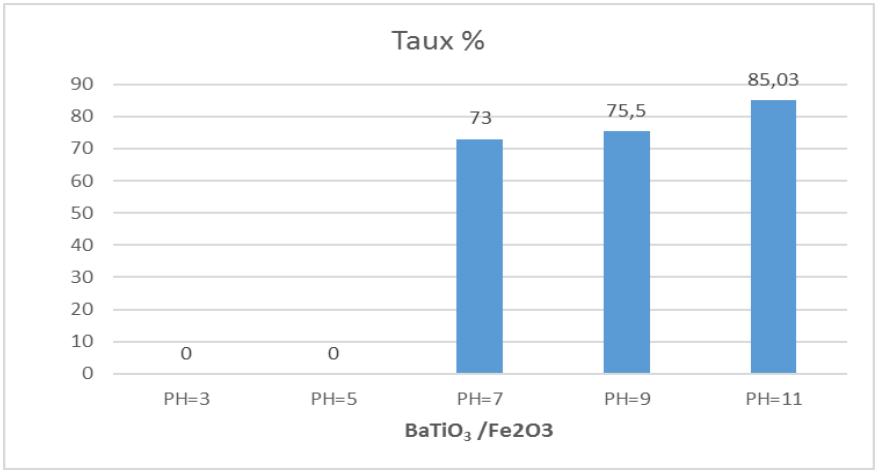


Figure (IV -20) : Le taux de dégradation de bleu méthylène en fonction de PH (m = 20 mg V = 200 ml ; Temps de contact = 3h ; lumière solaire).

TiO_2/Fe_2O_3 :

Les résultats obtenus sont représentés sur **la figure (IV -21)** et le **tableau (IV.11)**

Tableau IV -11 : Taux de dégradation selon la variation de PH

pH	**Taux %**
pH=3	/
pH=5	/
pH=7	92,3
pH=9	/
pH=11	96,1

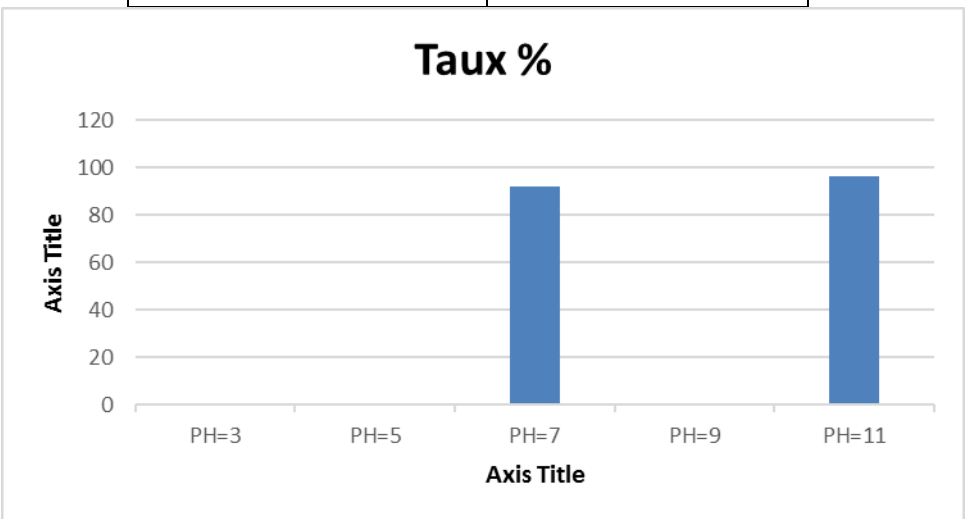


Figure (IV -21) : Le taux de dégradation de bleu méthylène en fonction de pH (m = 20 mg

V = 200 ml ; Temps de contact = 3h ; lumière solaire).

A travers les résultats obtenus, on constate que L'efficacité de dégradation du colorant plus élevée obtenue à pH alcalin (pH = 11) est égale 85.5 % 83,03% 94.1% 96.1% respectivement $BaTiO_3$; $BaTiO_3$+Fe_2O_3; TiO_2 ; TiO_2+fe2tio3

par rapport au milieu acide n'est pas importante du fait de la force de répulsion entre la surface du catalyseur et le colorant.

Ce qui montrent que La meilleure valeur pour la dégradation de BM par le procédé d'oxydation avancée est à pH= 11,

Est attribuée à l'interaction électrostatique attractive entre la surface négative du catalyseur et les groupes positifs du colorant cationique, La présence d'un grand nombre d'ions OH° à la surface du catalyseur et du milieu réactionnel favorise la formation de radicaux libres OH°.

Conclusion

Cette étude nous a permis de déterminer les conditions optimales dont le pH= 11, et les catalyseur $BaTiO_3$

Zno TiO_2 avec une masse m = 20mg.

- Pour élucider le rôle de la charge nette portée par la surface de l'adsorbant dans la

Fixation de polluant, nous avons procédé à la détermination du point de charge zéro ou pH PZC :

IV.3.5. Détermination de point de charge nulle :

Le pH joue un rôle majeur dans le phénomène d'adsorption, particulièrement quand celui-ci est un semi-conducteur comme le $BaTiO_3$

. La forme moléculaire ou ionique la charge de la surface du catalyseur jouent un grand rôle dans le phénomène d'adsorption. Ces deux états sont liés directement à la valeur du pH. Il est donc nécessaire d'examiner l'influence du pH de la solution sur l'adsorption.

Le pH_{PZC} correspond alors au pH de la solution pour laquelle la courbe traverse la première bissectrice (Y=X) (pH final = pH initial).

Tableau IV -12 : Les Valeurs de PZC

PH initial de la solution de (50ml de Catalyseur de 20mg $BaTiO_3$ **)**	**pH final de la solution Eau distillée (50ml de Catalyseur de 20 mg)**
pH=3	pH = 7
pH=5	pH= 7.54
pH=7	pH= 7.11
pH=9	pH = 8.49
pH=11	pH = 10.24

montre une légère augmentation de la quantité adsorbée de Eau distillée par Catalyseur de 20mg $BaTiO_3$ avec le pH de la solution.

Le PZC de $BaTiO_3$ étant 7.68 ce comportement peut être dû au fait que la surface de semi-conducteur $BaTiO_3$ est chargée positivement aux pH > PZC, ce qui favorise l'adsorption cationique.

La représentation du pH final en fonction du pH initial nous a permis de déterminer le pH de charge nulle (pH pzc). La (Figure dessous) montre que le H_{PZC} du catalyseur est égal 7.68. Et le pH de milieu =11

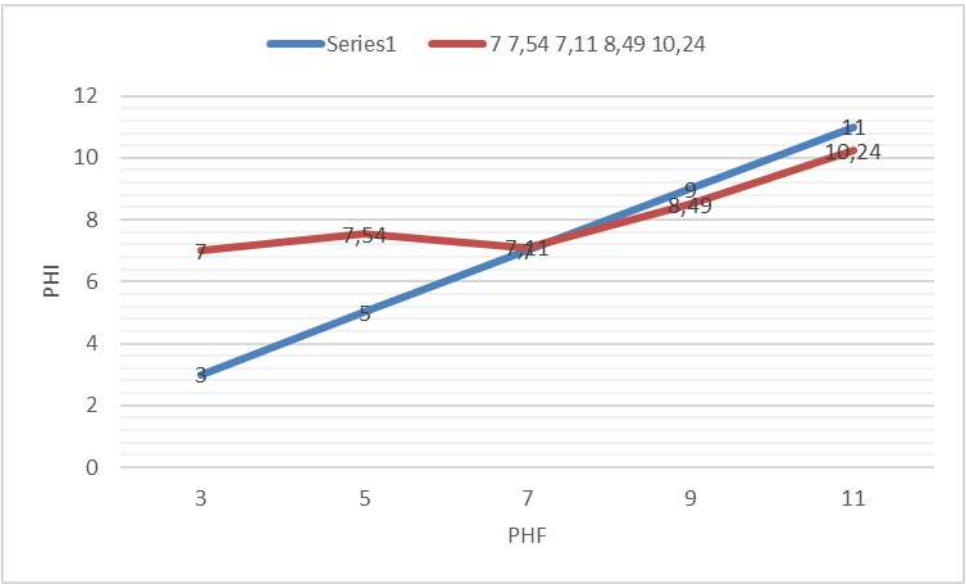


Figure (IV -22) : Détermination de point de charge nulle de $BaTiO_3$

L'évolution des pH initiale reportée sur **la Figure (IV -22)** en fonction du pH finale indique que le pH est directement à corréler avec l'état électrique de la surface du catalyseur :

- pH = pH PZC = 7.65 : la surface est macroscopiquement neutre
- pH > 7.65 : la surface du catalyseur est chargée positivement
- pH < 7.65 : la surface du catalyseur est chargée négativement

D'après nos expériences.nous avons conclu ce de point de charge nulle des catalyseurs TiO_2 et $BaTiO_3/Fe_2O_3$ TiO_2/Fe_2O_3

coincé entre 7 et 8

IV.6. Etude comparative catalyseur de $BaTiO_3$ et le catalyseur TiO_2, $BaTiO_3/Fe_2O_3$ et TiO_2/Fe_2O_3

Notre étude comparative serra baser sur efficacité de chaque catalyseur (le taux de Dégradation). D'après les expériences on a déduit que le taux de dégradation du catalyseur de TiO_2/Fe_2O_3 est supérieur à celui de catalyseur de TiO_2 le taux de dégradation est atteint 91%, 92.3% respectivement. Le taux de dégradation du catalyseur de $BaTiO_3$ est supérieur à celui de catalyseurn de $BaTiO_3/Fe_2O_3$ le taux de dégradation est atteint 77.5%, 73% respectivement.

Alors il est plus efficace que les catalyseurs de comme il est montré dans la figure dessous tableau comparative entre les deux catalyseurs.

Catalyseurs	Solution mère	Catalyseur TiO_2	Catalyse $TiO_2+Fe_2O_3$	Catalyseur $BaTiO_3$	Catalyseur $BaTiO_3+Fe_2O_3$
Absorbance	2.058	0.180	0.157	0.463	0.550
Taux %		91	92.3	77.5	73

Tableau IV -13 : Le taux de dégradation pour des catalyseurs

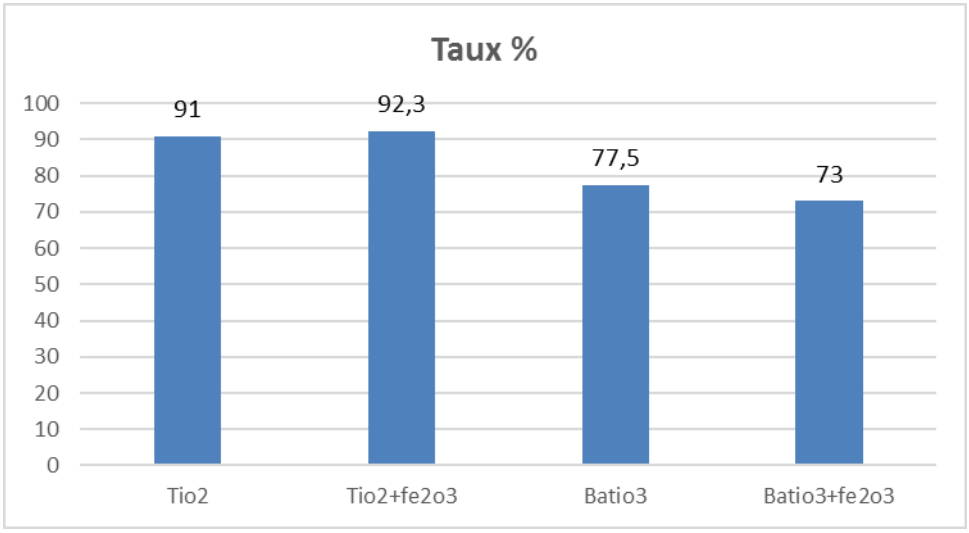


Figure (IV -23) : le taux de dégradation du bleu méthylène pour les catalyseurs

Conclusion *:*

Dans cette étude, nous avons démontré l'évolution de la capacité de dégradation du BM avec Fe_2O_3

/ TiO_2 de source lumineuse naturelles (soleil).

Les résultats obtenus ont montré que :

- Les valeurs optimales pour cette étude est PH=11 et m=20 mg
- Le catalyseur Fe_2O_3

/ TiO_2 et plus efficace que de $BaTiO_3$/ Fe_2O_3et $BaTiO_3$et TiO_2

- L'effet du pH sur le taux de dégradation montre que le processus est plus efficace dans les milieux basiques (pH=11)
- La meilleure dégradation du BM est la dégradation UV (solaire) avec un taux de dégradation de 96.1% dans un temps de 3h.

Conclusion Générale

Conclusion Générale

Secteur industriel a connu une révolution dans le coté de dégradation et récupération des polluants, en tant qu'étudiants de génie des procèdes d'environnements on est concerné au premier degré parce sujet c'est pour cela on a décidé d'entamer ce projet ; dégradations d'un polluant pharmaceutique travers l'oxydation avancée

pour former un catalyseur capable a dégradé les polluants pharmaceutiques dans notre cas le bleu de méthylène.

Dans ce travail, nous cherchons à comparer entre les catalyseurs ($BaTiO_3$/Fe_2O_3 TiO_2)

Dans un premier temps Ont ajouté le Fe_2O_3 au TiO_2 et $BaTiO_3$au TiO_2 car l'énergie de gap de TiO_2 est trop élevée et on a fabriqué ce catalyseur

ce catalyseur est utiliser dans le lumière solaire (photocatalyse) Et pour améliorer les performances on a fait une série expériences.

Dans un second temps, la dégradation phot catalytique de bleu méthylène a été effectuée afin d'évaluer l'activité phot catalytique des catalyseurs. Les catalyseurs testés sont : l'oxyde de titan, l'oxyde de fer et le mélange Fe_2O_3/ TiO_2 .et Barium titanate et le mélange Fe_2O_3/ $BaTiO_3$

Les résultats obtenus dans le cas de l'étude de la dégradation phot catalytique de bleu méthylène montre que le catalyseur Fe_2O_3/ TiO_2 présente une grande efficacité à celle du TiO_2 et Fe_2O_3/ $BaTiO_3$ et TiO_2 seul. Ce catalyseur s'est avéré être le plus efficace pour la dégradation photo catalytique de BM.

Au cours du traitement phot catalytique, les résultats obtenus sont les suivants :

Test de pH on déduit que le pH alcalin permet une meilleure dégradation dans notre colorant 96.1 % est un pH=11

Et on a déduit que 20 mg est la quantité optimale qui donne les meilleurs résultats avec le minimum de masse et pour éviter la sur saturation avec le catalyseur.

La dégradation est efficace et qu'elle donne un résultat dans la lumière naturelle du soleil durant les 3 heures.

Les résultats obtenus montrent que la dégradation du bleu de méthylène par le procédé d'oxydation avancée augmente avec l'augmentation de l'adsorption

Références Bibliographique

References Bibliographique

[1] R. Andreozzi, V. Caprio, A. Insola and R. Marotta, "Advanced Oxidation Process (AOP) for Water Purification and Recovery," Cata. Today, Vol. 53, pp. 51 – 59, 1999.

[2] C. VAGNER, "CARACTERISATION DE SURFACE D'ADSORBANTS CARBONES ET ETUDE DES EQUILIBRES ET CINETIQUES D'ADSORPTION EN PHASE GAZEUSE," 2013.

[3] W. Zegaoula and N. Khellaf, "Evaluation du degré de pollution des rejets liquides et atmosphériques du complexe fertial-Annaba (Algérie)," LARHYSS J. P-ISSN 1112-3680/E-ISSN 2602-7828, no. 18, 2014.

[4] A. R. GARCIA, "ETUDE DE LA CONGELATION COMME TECHNIQUE DE TRAITEMENT DES EAUX : APPLICATIONS SPECIFIQUES," 2004.

[5] M, E. Loubna, M, and E. Meriem, "Elimination de polluants d'origine pharmaceutique par adsorption sur des adsorbants préparés à partir de grignons d'olives. Adsorption seule et en mélange.," 2018.

[6] H. W Wesley Eckenfelder, Gestion des eaux usées urbaines et industrielles : caractérisation, techniques d'épuration, aspects économiques. 1982.

[7] R. THOMAZEAU, Station d'épuration eaux potables - eaux usées, Précis

théorique et technologique. 1981.

[8] Dégréement/Mémento technique de l'eau. 1978.

[9] J. C. F.BERNE, Industrial water treatment. 1995.

[10] S. Verlay, Technologie des eaux résiduaires. 1990.

[11] M. Miquel, Les effets des métaux lourds sur l'environnement et santé. 2001.

[12] G. G. Claude, L'eau usage et polluants. 1999.

[13] C. R, La pollution des eaux. 1977.

[14] M. J, La pratique de l'eau, le Moniteur. 1994.

[15] F. Edeline, La pollution des eaux. 1993.

[16] Encyclopedia of Industrial chemistry. 1995.

[17] T. Deblonde, "évaluation des risques sanitaires de la consommation d'eaux potentiellement chargées en résidus de médicaments anticancéreux," 2013.

[18] Différents procédés pour limiter la pollution olfactive », Pollution atmosphérique. 1998.

[19]. S. Dalhaton, Application des techniques d'oxydation avancée pour la dépollution des effluents organiques dans les eaux de rejet industriels : cas des savonneries. Thèse de doctorat. 2014. Université de Grenoble,Français.

[20]. S. Rajgopalan. Water pollution problem in the textile industry and control. Trivedy RK Eds pollution Karad, India , 1995 , 21-44.

[21]. T. Routh. Anaerobic Treatment of vegetable tannery waste-water by UASB process. Journal of Environmental Protection, 1998, 115-123.

[22]. M. Ali, T. Sreekrishnan, Aquatic toxicity from pulp and paper mill efluents - a review. Advances in Environmental Research, 2001, 175-196.

[23]. D. Koplin, W. al. Pharmaceuticals, hormones and other organic wastewater contaminants in US streams. A national reconnaissance - Environmental Science & Technology, 1999-2000, 1202-1211.

[24]. E. Bizani, K. Fytianos, I. Poulios,V. Tsiridis. Photocatalyticdecolorization and degradation of dye solutions and wastewaters in the presence of TiO2. Journal of Hazardous Materials, 2006, 85-94.

[25]. C. Raghavacharya, Colour Removal from Industrial effluents - A comparative review. Chemical Engineering World 32, 1997, 53-54.

[26]. J. Swamy, The biodecoloration of textile dyes by the white rot fungus trametes versicolor. Thèse de Doctorat. 1998. University Kingston, Ontario, Canada March.

[27]. C. Laoubi, La dégradation du blue méthylène par photocatalyse hétérogène (TiO2/Ultraviolet). Mémoire de master. 2017. Université Larbi Ben M'hidi Oum EL Bouaghi, Algérie.

[28]. H. Desoille, J. Scherrer, R.Truhauter. Précis de médecine du travail. 5èmeEd. Masson, 1987, 838-845.

[29]. L. Rehn, A. Klin Chir. Blasengeschwülste bei Fuchsin-arbeiterm. 1895, 588-600.

[30]. R. Comes, B. Haveland-Smith. A review of the genotoxicity of food, drug and cosmetic coulours and other azo, triphenylmethane and xanthrne dyes. Mutation Research/Reviews in Genetic Toxicology, 1982, 101-243.

[31]. C. Fernandes, V. Lalitha, K. Rao. Enhancing effect of malachite green on the development of hepatic pre-neoplastic lesions induced by N-nitrosodiethylamine in rats. Carcinogenesis, 1991, 839-845.

[32]. S. Srivastava,R. Sinha,D. Roy. Toxicological effects of malachite green. Aquatic toxicology, 2004, 319-329.

[33]. C. Jenkins. Textile dyes are potential hazards. Arch. Environ. Health, 1978, 7-12.

[34]. J. Broome, M. Callaham, J. Heitz. Xanthene dye-sensitized photooxidation in the black imported fire ant. solenopsis richteri, Environ. Entomol, 1978, 83-886.

[35]. M. Haddou, Dégradation de dérivés de l'acide benzoïque par les procédés d'oxydation avancée en phase homogène et hétérogène : procédés Fenton, photo-fenton et photocatalyse. Thèse de Doctorat. 2010. Université de Toulouse, Paul Sabatier.

De Master. 2005. Université Mouhamed Boudiaf M'sila, Algérie.

[36] S.E. Chitour, Chimie des surface, introduction à la catalyse ; 2ème édition avec

Complément (1981).

[37]. N. Fessi, Intensification de la dégradation de polluants organiques par photocatalyse dans des émulsions de Pickering. Chimie organique. Thèse de doctorat. 2018. Université de Lyon, Université de Gabès Tunisie, Français.

[38]. R. Huchon, Activité photocatalytique de catalyseurs déposés sur différents supports (médias) application a la conception d'un photo-réacteur pilote. Thèse de Doctorat. 2006. Université Claude Bernard - Lyon, France.

[39]. A. Mills, S. Le Hente. Au over view of semi-conducteur photo-catalysis. J. Photobiol, A. Chem, 1997, 1-35.

[40]. C. Joseph, G. Puma, A. Bono, D. Krishnaiah. Sonophotocatalysis in advanced oxidation process: A short review. Ultrasonics Sono-chemistry, 2009, 583-589.

[41]. M. Nan, B. Jin, K. Chow, C. Saint. Recent developments in photocatalytique water treatment technology.

A review. Water Research, 2010, 2997-3027.

[42]. C. Minero, D.Vione. A quantitative evaluation of the photocatalytic performance of TiO2 slurries. Appl. Catal. B. Environ, 2006, 257-269.

[43]. N. Barka, L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO2 supporté. Thèse de Doctorant. 2008, Université Ibn Zohr, Agadir.

[44]. H. Lêvinh, Comparaison des rendements énergétiques de dégradation de trois composés organiques par plusieurs procédés d'oxydation avancés en milieu aqueux. Thèse de Doctorat. 2009. Université de poitiers, France.

[45]. D. Alexandre, Traitement des eaux huileuses par photocatalyse hétérogène: Application à la pollution des eaux de cals. Thèse de doctorat. 2011. Université Claude Bernard-Lyon I, Français.

[46]. Chovet, A., & Masson, P. (2004). Physique des semi-conducteurs. Ecole Polytechnique– université de Marseille.

[47]. Fornazéro, J., & Mesnard, G. (1970). Bandes d'énergies électroniques dans des liquides à une dimension. Journal de Physique, 31(4), 377-385.

[48]. LIPPMANN, G. les iodures d'amyle et d'isobutyle se comportent comme l'iodure d'éthyle; ces corps, isolants quand ils sont purs, augmentent la.

[49]. Duboz, J. Y. (1999). Matériaux semi-conducteurs à grand gap III-V à

base de GaN. Ed. Techniques Ingénieur.

[50].Nguyen, N., Studer, F., &Raveau, B. (1983). Oxydes ternaires de cuivre à

valence mixte de type K2NiF4 deficitaires en oxygene: Evolution progressive

d'un etat semi-conducteur vers un etatsemi-metallique des oxydes La2−

xSrxCuO4− x2+ δ. Journal of physics and chemistry of solids, 44(5), 389-400.

[51]. Chovet, A., & Masson, P. (2007). Cours de physique des semi-conducteurs. École Polytechnique Universitaire de Marseille, IMT, Technopole de ChâteauGombert, 13451.

[52] M. Ebelmen, Ann. Chim. Phys. 16, pp.129-166 (1846) « Recherches sur les combinaisons des acides borique et silicique avec les éthers »

[53] H. Schmidt, J. Sol-Gel Sci. Techn. 40, pp.115-130 (2006) « Considerations about the solgel process : from the classical sol-gel route to the advanced chemical nanotechnologies »

[54] C.J. Brinker & G.W. Scherer, Sol-gel Science: the Physics and Chemistry of Sol-gel processing, Academic Press, San Diego, 1990.