

République Algérienne Démocratique Populaire

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
جامعة ابن خلدون - تيارت
Université Ibn Khaldoun – Tiaret



Faculté des Sciences de la Matière
كلية علوم المادة
Département de Chimie
قسم الكيمياء

Mémoire

Présenté par :

M^{elle}. NEHAR Wafaà Ferial

M^{elle}. ADJALI Khadidja

Pour obtenir le diplôme de

Master

Filière : Chimie

Spécialité: Chimie des Matériaux

Sujet :

**Effet de L'oxalate de Calcium sur la Dégradation
Photocatalytique de Bleu de Méthylène**

Soutenu le : 26/06/2018

Devant le jury:

Mr. KADARI Ahmed	Président	MCA à UNIV -Tiaret
M^{elle}. BOUMETHRED Torkia	Examineur	MCB a UNIV -Tiaret
Mr. BOUHADJAR Larbi	Examineur	MCB à UNIV -Tiaret
Mr. BADAOUI Mohamed	Encadreur	MCB à UNIV -Tiaret

Année Universitaire : 2017/2018



Dédicace

Je dédie ce modeste travail à ma chère « mère » et mon cher « père » pour leur irremplaçable et inconditionnel soutien, pour leur dévouement et leurs sacrifices. Ils ont été présents pour écarter mes doutes, soigner mes blessures et partager mes joies. Que dieu les récompense par le paradis éternel.

*A ma chère sœur « Djahida ».
Mon chère frère « Omar Farouk ».
Pour leurs soutiens inébranlables.*

*A mes fidèles amis : « Asma », « Djihad », « Nadhira », « Naïma »,
« Karima ».*

Pour leurs soutiens et leur joie.

*A tous mes amis qui sont toujours avec moi, ils me supportent
infiniment à tous moment.*

*Je prie mon grand Dieu de me faciliter le chemin pour que je puisse
Contribuer, par un travail sincère et utile à l'humanité.*

« NEHAR Wafaà Feriel »

Dédicace

A mes adorables parents: Ma mère et Mon père.

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

A mes frères : Khaled , Khair Eldine

A toute la famille « Adjali ».

Pour le personne la plus chère à moi « Khadidja ».

A ma chère « Nadia ».

A mes chères amies et mes camarades.

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

A toute la promotion « Chimie des matériaux ».

A tous les professeurs qui m'ont enseigné.

« Adjali khadidja »

Remerciement

Nous remercions dieu tout puissant de nous avoir donné le courage et la volonté pour pouvoir réaliser ce travail.

Nous exprimons nos profondes gratitudees a :

« Dr. Mohamed BADAOUI »

Qu'a dirigé ce travail, pour son aide Continue, sa disponibilités ses précieux conseils afin de réaliser ce travail.

« Dr : A. KADARI »

Monsieur le président du jury

*« Dr : T. BOUMETHRED » et « Dr : A. BOUHADJAR »
les examinateurs*

Nous expression de notre gratitude Pour accepter de juger ce travail.

Un spéciale remercié à Monsieur «Hadidi » et Monsieur « Larbi ».

Nous tenons à remercier à tous les enseignants du département de Chimie et les techniciens de laboratoire pour toute l'aide apportée à nous durant notre trajet scolaire.

Enfin, nous adressons nos remerciements à tous ceux qui nous ont Aidés de près ou de loin.

Sommaire :

Liste des abréviations	I
Liste des figures	II
Liste des tableaux	IV
Introduction générale	1

Partie bibliographique

Chapitre I : Pollution hydrique

I.1. Introduction	3
I.2. Pollution hydrique	3
I.3. L'origine de pollution hydrique	3
I.3.1. Pollution domestique et urbaine	3
I.3.2. Pollution industriel	4
I.3.3. Pollution d'origine agricole	4
I.3.4. pollution naturelle	4
I.3.5. Pollution d'origine atmosphérique	4
I.4. Principaux types de polluants dans les eaux	5
I.4.1. Matières organiques fermentescibles	5
I.4.2. Les hydrocarbures	5
I.4.3. Eléments minéraux nutritifs	5
I.4.4. Cations métalliques	6
I.4.5. Pollution d'eau par les composés organiques	6
I.5. Bleu de méthylène	7
I.5.1. Structure de bleu de méthylène	8
I.5.2. Toxicité de bleu de méthylène.....	8
I.6. Procédés de traitement des eaux (dépollution d'eau)	9
I.6.1. Procédés physiques	9
I.6.2. Procédés chimiques	10
I.6.2.1. Chloration	10

I.6.2.2. Ozonation	10
I.6.2.3. Procédé d'oxydation avancée (POA).....	11
I.6.3. Procédés biologiques	11

Chapitre II : Photocalalyse hétérogène

II.1. Introduction	12
II.2. Principe de la photocatalyse hétérogène	12
II.3. Les paramètres influençant sur la photocatalyse	13
II.3.1. Température	13
II.3.2. pH de solution.....	14
II.3.3. Intensité lumineuse	14
II.3.4. Oxygène	14
II.3.5. Surface spécifique.....	14
II.3.6. Structure cristalline	15
II.3.7. Concentration de catalyseur	15
II.3.8. Concentration initiale de polluants	15
II.4. L'oxalate de calcium	16
II.5. Avantages et inconvénients de photocatalyse hétérogène	17
II.5.1. Avantages	17
II.5.2. Inconvénients	17
II.6. Généralités sur les oxydes semi- conducteurs à propriétés photocatalytiques	17
II.6.1. Oxydes de titane	18
II.6.1.1. Structure de l'oxyde de titane	18
II.6.1.2. Propriétés optiques d'absorption dans UV	18
II.6.2. Oxydes de Zinc	19
II.6.2.1. Structure de d'oxyde de Zinc	19
II.6.2.2. Propriétés optiques d'absorption dans UV	20
II.7. Adsorption	20
II.7.1. Types d'adsorption	20
II.7.1.1. Adsorption physique (physisorption)	20
II.7.1.2. Adsorption chimique (chimisorption)	21
II.7.2. Isotherme d'adsorption	21

II.7.3. Modèles d'adsorption	22
II.7.3.1. Modèle de Langmuir	22
II.7.3.2. Modèle de Freundlich	23

Partie expérimentale

Chapitre III : Méthodes et matériels

III.1. Produits et Méthode d'analyse	24
III.1.1. Catalyseurs utilisés	24
III.1.1.1. Oxyde de titane	24
III.1.1.2. Oxyde d zinc	24
III.2. Préparation de l'oxalate de calcium	24
III.3. Colorant utilisé	24
III.4. Spectrométrie d'absorption UV-Visible	24
III.4.1. Détermination de la longueur d'onde maximale	25
III.4.2. Courbe d'étalonnage	25
III.2. Réacteur de photodégradation	26
III.3. Etudes de l'effet de l'oxalate de calcium sur la dégradation.....	26

Chapitre IV : Etude de l'Adsorption de BM

IV.1. Introduction	29
IV.2. Etude cinétique d'adsorption de bleu de méthylène	29
IV.3. Isotherme d'adsorption de bleu de méthylène	31
IV.4. Modélisation de la cinétique d'adsorption de bleu de méthylène	34
IV.4.1. Modèles de Langmuir	34
IV.4.2. Modèles de Freundlich	36

*Chapitre V : Etude de dégradation photocatalytique de
BM*

V.1. Introduction	40
V.2. Evaluation de l'activité photocatalytique des catalyseurs	40
V.3. Etude de la cinétique de dégradation de bleu de méthylène	42
V.4. Ordre cinétique de dégradation photocatalytique de BM	44
V.5. Conclusion	48
Conclusion générale	49
Référence bibliographique	

Liste des'abréviations :

ABS : Absorbance.

AHA : Acides haloacétiques.

BC : Bande de conduction.

BV : Bande de valence.

BM : Bleu de méthylène.

C° : Concentration initiale.

C : Concentration.

e⁻/h⁺ : Electron-trou.

eV : électron volt.

HAP : Hydrocarbures aromatiques polycycliques.

K_{app} : Constante apparente de dégradation (min⁻¹).

L-H : Langmuir-Hinshelwood.

MOF: Matières organiques fermentescibles.

MON : Matières organiques naturelles.

nm : nanomètre.

OMS : Organisation mondiale de la santé.

POA : Procédés d'Oxydation Avancée.

Q_{ads} : Quantité adsorbée au temps t (mg. g⁻¹).

Q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre (mg. g⁻¹).

Q_{max} : Quantité adsorbée maximale (mg. g⁻¹).

SC : Semi-conductor.

THM : Trihalométhanes.

TOAs : Techniques d'oxydations avancées.

ZnO : Oxyde de Zinc.

TiO₂ : Dioxyde de titane

Liste des figures :

Figure I.1 :	Structure de bleu de méthylène	8
Figure II.1:	Principe de photocatalyse hétérogène	13
Figure II.2 :	maille conventionnelle de ZnO (atomes de zinc en bleu et l'atomes d'oxygène en rouge)	19
Figure II.3 :	Allures des isothermes d'adsorption	21
Figure II.4 :	Modèle d'adsorption selon Langmuir	22
Figure II.5 :	Modèle d'adsorption selon Freundlich	23
Figure III.1:	Courbe d'étalonnage de bleu de méthylène	25
Figure III.2:	Réacteur de photodégradation	26
Figure III.3 :	Effet de l'oxalate de calcium sur l'activité photocatalytique de TiO ₂	27
Figure III.4 :	Effet de l'oxalate de calcium sur l'activité photocatalytique de ZnO	27
Figure IV.1 :	Temps d'adsorption de BM par TiO ₂ pure et TiO ₂ / 20 % l'oxalate de calcium	30
Figure IV.2 :	Temps d'adsorption de BM par ZnO pure et ZnO / 30 % l'oxalate de calcium	30
Figure IV.3:	Isotherme d'adsorption de BM par TiO ₂ et TiO ₂ / 20 % l'oxalate de calcium	33
Figure IV.4 :	Isotherme d'adsorption de BM par ZnO et ZnO / 30 % l'oxalate de calcium	33
Figure IV.5:	Isotherme d'adsorption de BM par TiO ₂ selon le modèle de Langmuir	34
Figure IV.6 :	Isotherme d'adsorption de BM par TiO ₂ / 20 % l'oxalate de calcium selon le modèle de Langmuir	35
Figure IV.7 :	Isotherme d'adsorption de BM par ZnO selon le modèle de Langmuir	35
Figure IV.8 :	Isotherme d'adsorption de BM par ZnO/ 30 % l'oxalate de calcium selon le modèle de Langmuir	36
Figure IV.9:	Isotherme d'adsorption de BM par TiO ₂ selon le modèle de Freundlich	36
Figure IV 10 :	Isotherme d'adsorption de BM par TiO ₂ / 20 % l'oxalate de calcium selon le modèle de Freundlich	37
Figure IV.11 :	Isotherme d'adsorption de BM par ZnO selon le modèle de Freundlich.	37
Figure IV.12:	Isotherme d'adsorption de BM par ZnO/ 30 % l'oxalate de calcium selon le modèle de Freundlich	38
Figure V.1 :	Activité photocatalytique de TiO ₂	41

Figure V.2 :	Activité photocatalytique de ZnO	41
Figure V.3 :	La cinétique de dégradation de BM par TiO ₂	42
Figure V.4 :	La cinétique de dégradation de BM par TiO ₂ /20% oxalate de calcium	43
Figure V.5:	La cinétique de dégradation de BM par ZnO	43
Figure V.6 :	La cinétique de dégradation de BM par ZnO /30% oxalate de calcium..	44
Figure V.7 :	Représentation de Ln (C ₀ /C) en fonction du temps d'irradiation de BM par TiO ₂ à différentes concentrations initiale	45
Figure V.8:	Représentation de Ln (C ₀ /C) en fonction du temps d'irradiation de BM par TiO ₂ /20% oxalate de calcium à différentes concentrations initiale ..	45
Figure V.9:	Représentation de Ln (C ₀ /C) en fonction du temps d'irradiation de BM par ZnO à différentes concentrations initiale	46
Figure V.10 :	Représentation de Ln (C ₀ /C) en fonction du temps d'irradiation de BM par ZnO/30% oxalate de calcium à différentes concentrations initiale ...	46

Liste des tableaux :

Tableau I.1 :	Propriétés physico-chimiques du bleu de méthylène	8
Tableau II.1 :	Les valeurs de gap de quelques oxydes métalliques à pH = 1	17
Tableau II.2 :	Caractérisation cristallographique des formes de TiO ₂	18
Tableau II.3 :	Les valeurs de gap de l'anatase, rutile et brookite	19
Tableau III.1 :	L'absorbance de différentes concentrations de (BM)	25
Tableau IV.1:	Valeurs d'adsorption de TiO ₂ sans oxalate de calcium.....	31
Tableau IV.2 :	Valeurs d'adsorption de TiO ₂ avec oxalate de calcium	31
Tableau IV.3:	Valeurs d'adsorption de ZnO sans oxalate de calcium	32
Tableau IV.4:	Valeurs d'adsorption de ZnO avec oxalate de calcium	32
Tableau IV.5 :	Isotherme d'adsorption de BM par TiO ₂ et TiO ₂ / 20 % l'oxalate de calcium selon de Langmuir et Freundlich	38
Tableau IV.6 :	Isotherme d'adsorption de BM par ZnO et ZnO/ 30 % l'oxalate de calcium selon le modèle de Langmuir et Freundlich	39
Tableau V.1 :	Valeurs de constantes apparentes de vitesse de dégradation du BM par TiO ₂ avec oxalate de calcium	47
Tableau V.2 :	Valeurs de constantes apparentes de vitesse de dégradation du BM par ZnO avec oxalate de calcium	47

Introduction générale

Introduction générale :

L'eau est l'élément vital, il est le constituant majeur de la matière vivants (humains) et aussi pour le reste de l'écosystème, a un teneur d'ordre de 70% ou plus, il est utilisé dans l'usage quotidienne domestique, industriel et agricole qui conduite à sa pollution et apport une diminution dans les ressources des eaux purs (potables).

La pollution hydrique par différente origines tel que l'utilisation domestique et ces rejet, l'agricole, industriel, atmosphérique et naturel due à la présence des produits chimiques ayant des effets nocifs comme les pesticides, les matières organiques comme les colorons dans ces origines qui minimise la pureté des eaux et influencé a la santé et l'environnement.

Des études sont menées afin de réduire cette pollution par l'utilisation des divers procédés de dépollution physiques (technique membranaire, charbon actif), chimiques (chloration, ozonation et TOA par photocatalyse hétérogène), biologiques.

La photocatalyse hétérogène est l'un des techniques d'oxydation avancées qui permet de traiter les eaux usées par l'oxydation des composés organiques dont l'avantage de l'efficacité de détruire les polluants.

Nous avons étudié cette technique par de dégradation photocatalytique de bleu de méthylène à la présence des catalyseurs TiO_2 et ZnO sans et avec l'agent sacrificiel l'oxalate de calcium sous l'irradiation visible.

Notre travail est pour but d'étudier l'effet de l'oxalate de calcium sur la dégradation photocatalytique de bleu de méthylène, qui constitue deux grandes parties

Une première partie qui porte une recherche bibliographique contient :

- **Chapitre I :** Généralités sur la pollution hydrique et les principaux procédés de traitement des eaux.
- **Chapitre II :** Présente le principe de photocatalyse hétérogène, les paramètres influençant et généralités sur les semi-conducteurs à des propriétés photocatalytiques.

Une deuxième partie qui présente l'étude expérimentale:

- **Chapitre III** : Méthodes et matériels utilisés.
- **Chapitre IV** : Etude de l'adsorption de BM par les catalyseurs (TiO_2 et ZnO) sans et avec l'oxalate de calcium, isothermes d'adsorption et leurs modélisation .
- **Chapitre V** : Etude de dégradation photocatalytique de BM par les catalyseurs (TiO_2 et ZnO) sans et avec l'oxalate de calcium.

Finalemment en termine par une conclusion générale qui rassemble nos résultats.

Partie bibliographique

Chapitre I :
Pollution hydrique

I.1. Introduction :

L'eau être indispensable a la survie de tout être vivants, mais l'augmentation de l'industrie et l'utilisation des produits chimiques dans différents domaines commencer à perdre sa naturalité et sa la pollution tels que l'utilisation domestique, industriel et agricole qui contient des nombreux polluants organique ou inorganique (composés organiques comme les colorants, hydrocarbures, éléments minéraux nutritifs....) provoque la pollution hydrique.

Plusieurs procédés physiques, chimiques et biologiques adopté pour les traitements des eaux usées pour garder sa naturalité.

Dans ce chapitre en met évidence sur :

- La pollution hydrique, leurs origines et les Principaux types de polluants dans les eaux.
- Les procédés de traitements des eaux.

I.2. Pollution hydrique :

La pollution hydrique se définit comme l'introduction de substances, élément extérieur (chimiques, des déchets industriels) provoquant sa dégradation « Modification physico-chimique ou biologique », qui peut créait des conséquences négatives et des nuisances voir un danger pour le milieu monde du vivant. », au en parle à la contamination (**André Brahic et al, 2000**).

L'élévation ou la diminution de caractère de pollution pour une même substance dépend à les quantités déversées dans le milieu et de la capacité de ce milieu à l'éliminer naturellement.

Concernant la pollution hydrique, les milieux aquatiques potentiellement toucher sont: les cours d'eau, les nappes souterraines et les mers, les lacs, les retenues d'eau, etc.

I.3. L'origine de pollution hydrique :

La pollution hydrique peut avoir différentes origines consécutives, permis-le :

I.3.1. Pollution domestique et urbaine :

Tout persons utilisent l'eaux, dont la quasi-totalité ils ont rejettent, permis ces rejet l'eaux de ménagères qui représente les deux tiers de l'ensemble des eaux usées domestiques contiennent des graisses, savons détergents matières en suspension, les eaux usées rejetées par les installations collectives et d'autres dissoutes organiques ou minérales, Des résultats montré la présence des polluants nocifs dans ces derniers (nitrates, nitrites détergents, les

huiles– graisses, les métaux lourds), Ces eaux polluées sont traitées et épurées dans des stations avant le rejet dans la nature (**Chouchane et al, 2005**).

I.3.2. Pollution industriel :

La pollution industriel caractérise par leur très grande diversité suivant l'utilisation de l'eau au cour du procès industriel, permis les industries qui rejettent des matières polluants dans l'eau : les industries agro-alimentaires, la chimie, les traitements de surface et la sidérurgie (représente une pollution liquide, solide et atmosphérique).

En trouve dans l'industrie les polluants suivants :

- Matières organiques et de graisses (abattoirs, industries agroalimentaires...).
 - Hydrocarbures (industries pétrolières, transports).
 - Métaux (traitement de surface, métallurgie).
 - Acides, bases, produits chimiques divers (industries chimiques, tanneries...).
 - Eaux chaudes (circuit de refroidissement des centrales thermiques).
 - Matières radioactives (centrales nucléaires, traitement des déchets radioactifs...)
- (**Marzouki et al, 2005**).

I.3.3. Pollution d'origine agricole :

L'agriculture est la première cause des pollutions des ressources en eau, les activités agricoles sont utilise d'engrais chimiques « l'azote, les drivés de nitrates et nitrites » et des pesticides « produits phytosanitaires » qui peuvent causer des effets négatifs sur la santé et l'environnement (**Hafedh hamza et al, 2007**).

I.3.4. pollution naturelle :

L'être humaine n'est pas le seul contribuant sur la pollution d'eau, certains substances indésirables prestant dans l'eau due a l'existence des phénomènes naturels.

Le contact de l'eau avec les gisements minéraux peut produire une érosion ou dissolution engendre des quantités (concentration) inhabituelles des métaux lourdes, les irruptions volcaniques, la diminution du niveau d'eau qui provoque l'augmentation de taux de salinité dans les nappes et épanchement d'hydrocarbures sous-marins peuvent aussi être l'un des polluants.

I.3.5. Pollution d'origine atmosphérique :

la présence des quelques polluants dans l'atmosphère terrestre sous l'effet de la pluies, qui contamine le sol et par ruissellement ou infiltration puis leur migration vers les eaux (superficielles et souterraines) de tels exemples : les pluies acides qui provoque des néfastes sur la végétation (**Casado et al, 1989**) et la poussière de minerai de fer (le complexe

sidérurgique d'El-Hadjar est l'exemple parfait de la pollution des eaux par les poussières sidérurgiques) (Chouchane et al, 2008).

I.4. Principaux types de polluants dans les eaux :

I.4.1. Matières organiques fermentescibles :

Les matières organiques fermentescibles (MOF), ont la première cause de pollution des ressources en eau, ces matières (déjections animales, humaines, graisses...etc.), Permet les conséquences de ce type :

- L'appauvrissement en oxygène des milieux aquatiques.
- Effet sur la survie de la faune (Rodier, 2004).

D'après Serge H et al, la matière organique qui se trouve dans l'eau sont influencés par des différentes variables (l'oxygène, la température, pH) dont leur présence est très important dans les milieux aquatiques (Serge et al, 2007).

I.4.2. Les hydrocarbures :

Ce type de pollution présente un grand danger pour l'homme et l'environnement à cause de la toxicité des éléments qui appartient à cette famille d'hydrocarbures.

Exemple : l'énorme catastrophe environnementale dans la zone désertique du Koweït, par la formation des lacs de pétrole, Aussi M. Jarjoui et al (Jarjoui et al, 2000) ont montré que la présence des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), possédant une activité cancérigène dans les eaux souterraines au nord de la France.

I.4.3. Eléments minéraux nutritifs :

Les éléments minéraux nutritifs (nitrates et phosphates), provient essentiellement de l'agriculture et des effluents domestiques, ils causent des problèmes, tant au niveau de la dégradation de l'environnement qui résultant d'un envahissement par les végétaux. L'exemple le plus connue est l'ajoute d'engrais minéraux qui conduit automatiquement à une contamination des nappes phréatiques par les nitrates (Testud, 2004).

Les concentrations des substances suivantes dans l'eau du robinet doivent être inférieures ou égales aux valeurs indiquées ci-après (OMS) :

Nitrates 50 mg /l (NO ₃)	Phosphor 5 mg/l (P ₂ O ₅)
Nitrites 0.1 mg/l (NO ₂)	Magnesium 50 mg/l (Mg)
Ammonium 0.5 mg/l (NH ₄)	Sodium 150 mg/l (Na)
Sulphates 250 mg/l (SO ₄)	Potassium 12 mg/l (K)

I.4.4. Cations métalliques :

La contamination des eaux par des différents cations métalliques comme : le chrome, manganèse, l'aluminium, cuivre, cobalt, zinc nickel...etc. et aussi par des métaux lourdes qui sont plus toxique tels que : le cadmium, cobalt, mercure et le plomb, cette contamination est très intéressante permis les problèmes trouver par la pollution de l'environnement (**Bliefert et al, 2003**), elle provient :

- des rejets sidérurgiques (fer, manganèse, chrome,...).
- des rejets domestiques (nickel).
- du ruissellement des eaux de pluie sur les toitures et les routes (zinc, cuivre, plomb).

Les problèmes particulières qui présenter un danger par cette pollution car (**Keck et al, 2000**).

- Les métaux ne sont pas biodégradables.
- Certains se concentrent dans les organismes vivants.
- Ils peuvent ainsi atteindre des taux très élevés dans certaines espèces consommées par l'homme, comme les poissons.

Les concentrations des substances suivantes dans l'eau du robinet doivent être inférieures ou égales aux valeurs indiquées ci-après (OMS) :

Cadmium 5 µg/l (Cd)	Plomb 50 µg/l (Pb)
Mercure 1 µg/l (Hg)	Sélénium 10 µg/l (Se)
Nickel 50 µg/l (Ni)	Cuivre 1 mg/l (Cu)

I.4.5. Pollution d'eau par les composés organiques :

La pollution d'eau par les composés organiques est très courante due au développement de l'activité agricole. L'augmentation de concentration des pesticides dans certaines ressources complique comme les nitrates.

Le cas le plus fréquent dans la contamination des eaux par des substances organiques est la décharge non contrôlée (**Marzougui et al, 2006**) et les colorants qui ont été utilisés dans les divers domaines scientifique, industriel, médecine...etc. (**Winnacker et al, 1968**) Permis le :

- Teinture et impression sur fibre et tissus de tous genres.
- Teinture du bain de filage des fibres chimiques.
- Colorants pour toutes les techniques de la peinture.
- Colorants pour les emplois médicaux et cosmétiques.
- Carburants et huiles (industrie automobile).
- Colorants alimentaires (industrie agro-alimentaire).

L'utilisation des colorants peut causer des impacts sur la santé et l'environnement :

- Les rejets des produits colorants sans aucun traitement spécifique des constituants toxiques (**FGHIRE R et al, 2006**) contribuent comme des polluants présentent un caractère toxique dans les milieux aquatiques et l'écosystème car ils ont été produits à partir des produits chimiques.
- La présence des colorants dans les milieux aquatiques (**Bringmann et al, 1959**) et l'environnement provoque une influence sur l'être humaine due à son contact par l'air ou/et à partir de l'usage de l'eau (**Exp** : l'agriculture...), Permis ces colorants en cite le bleu de méthylène qui fait l'objet de notre travail.

I.5. Bleu de méthylène :

Le bleu de méthylène, ou chlorhydrate de tétraméthylthionine, dont la base est une base ammonium, colorant cationique existe sous forme poudre verte foncée utilisée comme un polluant organique en raison de sa structure stable dans la réaction de réduction sans aucune purification préalable, a des diverses utilisations :

- Colorant vital pour la coloration de certaines structures histologiques
- Coloration de coton, bois et papier ...etc. (**Mohd et al, 2010 ; Md. T. Uddin et al, 2009**).

I.5.1. Structure de bleu de méthylène :

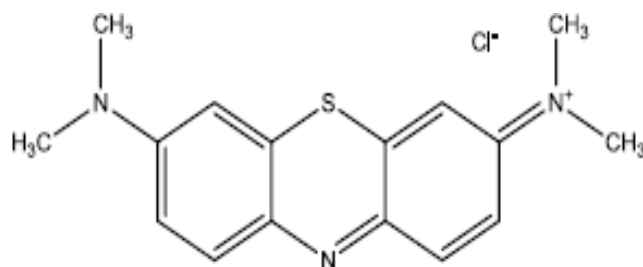


Figure I-1 : Structure de bleu de méthylène (Wilson. T. M, 1907).

Tableau I-1 : Propriétés physico-chimiques du bleu de méthylène (Boualla n et al, 2012 ; Dutta at al, 2001).

Propriétés	
Dénomination	Bleu de méthylène ou chlorure de tétraméthylthionine, Basic blue 9 (C.I.)
Appellation chimique	Chlorure de 3,7- bis (diméthylamino) Phénazathionium
Famille	Colorant cationique
Formule brute	C ₁₆ H ₁₈ N ₃ ClS
Solubilité dans l'eau (g/l) à 20°C	40
pH	5,9
λ _{max} (nm)	665 ou 662

I.5.2. La toxicité de bleu de méthylène :

Le bleu de méthylène n'est pas fortement danger, leur utilisation dans les médicaments (Lefrère. J.J, 2000) a des doses ne dépassent pas 7mg/kg ne présente pas de danger chez l'homme, Si la dose élève sa peut induite des effets nocif sur les organismes vivants (Gobi et al, 2011) et l'eau (Mohd. Rafatullaha et al, 2010), l'exposition forte à ce produit causera :

- Exposition externe : irritation de la peau et des dommages permanentes aux yeux (**Mohd. Rafatullaha et al, 2010 ; W.Low et all, (2013)**).

- Par l'inhalation : respiration rapide ou difficile (**Mohd. Rafatullaha et al, 2010**) et augmentation de la fréquence Cardiaque (**Md. T. Uddin et al, 2009**).

- Par l'ingestion : irritation de l'appareil gastro-intestinal (**Low. L. W et al, (2013)**), nausée, transpiration prodigieuse, confusions mentales, cyanose et nécrose des tissus humains (**Rafatullaha. M et al, 2010 ; Md. T. Uddin et al, 2009 ; M.S.U.Rahman et al, 2012**).

I.6. Procédés de traitement des eaux (dépollution d'eau) :

La pollution d'eau est un problème qu'il est important de le résoudre par la décontamination (dépollution), plusieurs procédés de traitement existent soit classiques ou avancés qui peuvent être classés en trois types physiques, chimiques et biologiques.

I.6.1. Procédés physiques :

- L'utilisation de charbon actif dans les traitements des eaux (dépollution des eaux) grâce à sa grande surface spécifique (de 750 à 1500 m²/g), par le piégeage des composés organiques ou inorganiques (**Gergova. K et al, 1982**), Aussi des études montrent que l'utilisation de ce matériau pour piéger des quelques ions métalliques comme le cuivre, zinc et le chrome... (**Utrera-Hidalgo E et al, 1992 ; Ferro-García M.A et al, 1988**).

Les deux principales limites de ces procédés de traitement sont :

- Lorsque les polluants ne dégradent pas, mais sont concentrés sur le charbon actif qui doit être traité ultérieurement pour être régénéré.
- Le coût relatif de charbon actif.

- Une membrane est une matière d'une couche mince (de 10 à quelques centaines de microns) permettant l'arrêt ou le passage sélectif des substances à l'action d'une force motrice de transfert, qui peut provenir de la convection ou la diffusion des molécules induites par un gradient de champ électrique, concentration, pression et de température (**Strelko V et al, 2002**).

La coagulation et la filtration servent principalement à éliminer les matières en suspension

- Les matières colloïdales sont coagulées.
- Les sels minéraux de Fer ou d'Aluminium éliminés sous forme de floes.

Des travaux de recherche sur le choix et la performance des coagulants pour l'amélioration de rendement d'élimination des composés organiques (**Min B et al, 2004 ;**

Butler et al, 2006), Apres l'ajoute d'un agent chimique insoluble pour la précipitation des espèces chimiques en solution afin de récupérer par la filtration.

I.6.2. Procédés chimiques :

Il existe plusieurs catégories des procédés des traitements chimiques : la chloration, l'ozonation et les techniques d'oxydation avancées.

I.6.2.1. Chloration :

Est une méthode à base de chlore utilisée pour la désinfection de l'eau potable et aussi pour le traitement tertiaire des effluents des eaux usées, cette dernière est en train de soulever des question car les études sur la formation des produits dangereux comme le chloro-organiques issus de la désinfection (**Sadiq R et al, 2004**), qui résultent par la réaction entre le chlore et la matière organique naturelles dans l'eau tels que les trihalométhanes (THM) et les acides haloacétiques (AHA) (**Dalrymple O.K et al, 2010 ; Chen W. J et al, 1998**).

D'autre préoccupation de la désinfection traditionnelle est que certains organismes ayant une tendance à développée une résistance au chlore ou nécessite une augmentation à la normale des doses pour l'inactivation complète (**Rice et al, 1982 ; Walter Q.Bet al, 2004**), donc le remplacement progressive de chlore par un oxydant plus puissant et plus efficace contre les microorganismes, à savoir l'ozone.

I.6.2.2. L'ozonation :

L'utilisation de l'ozone dans les techniques des traitements des eaux reçu beaucoup d'attention grâce à forte capacité d'oxydation et son potentiel de désinfection, l'application de cette technique peut limitées par leurs inconvénients :

- Le cout élève que la chloration.
- L'ozone est très instable.
- Leur production sur site qui nécessite des compétences techniques supplémentaires
- Des cas au l'ozone prend de temps de réagir avec certains composes organique.

(Les composes aromatiques inactivés) malgré à sa grande puissance de l'oxydant

- L'oxydation incomplète des composés organiques (exemple : les matières organiques naturelles(MON)) provoque une formation d'une matière organique biodégradable (acides carboxyliques, composes carbonyles) (**Barbara K.H et al, 2003**).
- Les réactions de l'ozone avec composants organiques peuvent former des sous-produits dangereux pour l'être humaine (**Huang W.J et al, 2005**).

I.6.2.3. Procédés d'Oxydation Avancée (POA) :

Méthodes d'oxydations avancées ou techniques d'oxydations avancées (TOAs) consistent l'utilisation d'une interface oxydante ou des radicaux (hydroxyles, peroxydes, superoxydes) pour la dégradation très efficace des polluants organiques en solution (**Piscopo Antoine, 2002**). Offrant l'avantage de détruire ces derniers par rapport ou techniques traditionnelles qui ne permettent que le déplacement du contaminant de polluant d'une phase à une autres (**Litter Marta I, 1999**), Permis ces techniques la photocatalyse hétérogène, qui fait l'objet de notre étude.

I.6.3. Procédés biologiques :

L'utilisation de cette procédé dans les traitements des eaux urbaines, qui est basé sur l'utilisation de microorganisme pour la conversion des contaminants organiques en composés moins toxiques (minéralisation en dioxyde de carbone, eau et sels inorganiques dans des bioréacteurs spécifiques, divers travaux concernant le traitement biologique des eaux contaminées par différents polluants chimiques (les perchlorates, les bromates...etc) (**Min B et al, 2004 ; Butler et al, 2006**).

Chapitre II :
Photocatalyse hétérogène

II.1. Introduction :

La photocatalyse est l'une des principales méthodes d'oxydation avancées (MOAs) ou techniques d'oxydation avancées (TOAs) consiste à générer des radicaux (hydroxydes, peroxydes, super oxydes) dont l'avantage de détruire les polluants organiques en solution (**Piscopo Antoine, 2002**), sous l'effet de la lumière la vitesse d'une réaction chimique augmente impliquant des réactifs adsorbés. (**Serpone et al, 2002**).

Les procédés photocatalytiques font appel aux propriétés des semi-conducteurs à base oxyde métallique par la présence de dioxygène, ils sont réalisés à température pression atmosphérique.

Dans ce chapitre en met évidence à :

- Le principe de la photocatalyse hétérogène et ces paramètres influençant.
- Généralité sur les catalyseurs TiO_2 et ZnO .
- L'adsorption, ces classification et modèles.

Photocatalyse hétérogène :

Ce procédé basé sur l'absorption d'une radiation UV par les semi-conducteur résulte l'excitation d'un électron de la BV à la BC formant une paire (e^- , h^+) sur la surface activée de catalyseur.

II.2. Principe de la photocatalyse hétérogène :

La photocatalyse est une procédé concerne le comportement photo électrochimique des semi-conducteurs des oxydes métalliques à large bande du gap, peut induire de nombreux types de réactions: oxydations partielles ou totales (**Herrmann et al, 1979**), déshydrogénations (**Herrmann, 1999**), transfert d'hydrogène (**Fujishima et al, 1972**), échanges isotopiques (**Herrmann et al, 1987**), déposition métalliques (**Herrmann et al, 1988**), destruction de polluants en phase aqueuse ou gazeuse (**Herrmann et al, 1993**) . Ces deux derniers points impliquent l'appartenance de la photocatalyse à l'ensemble des TOA employées en traitement d'eau ou d'air (**Huchon. R, 2006**).

Comme tout procédé incluant des réactions en phase hétérogène, le procédé photocatalytique peut être divisé en cinq étapes (**Herrmann et al, 1989**) .

1. Transfert des molécules réactives dispersées dans le fluide vers la surface du Catalyseur.
2. Adsorption des molécules réactives sur la surface du catalyseur.
3. Réaction sur la surface de la phase adsorbée.
4. Désorption des produits.

5. Éloignement des produits de l'interface fluide/catalyseur (Sarantopoulos. C, 2007).

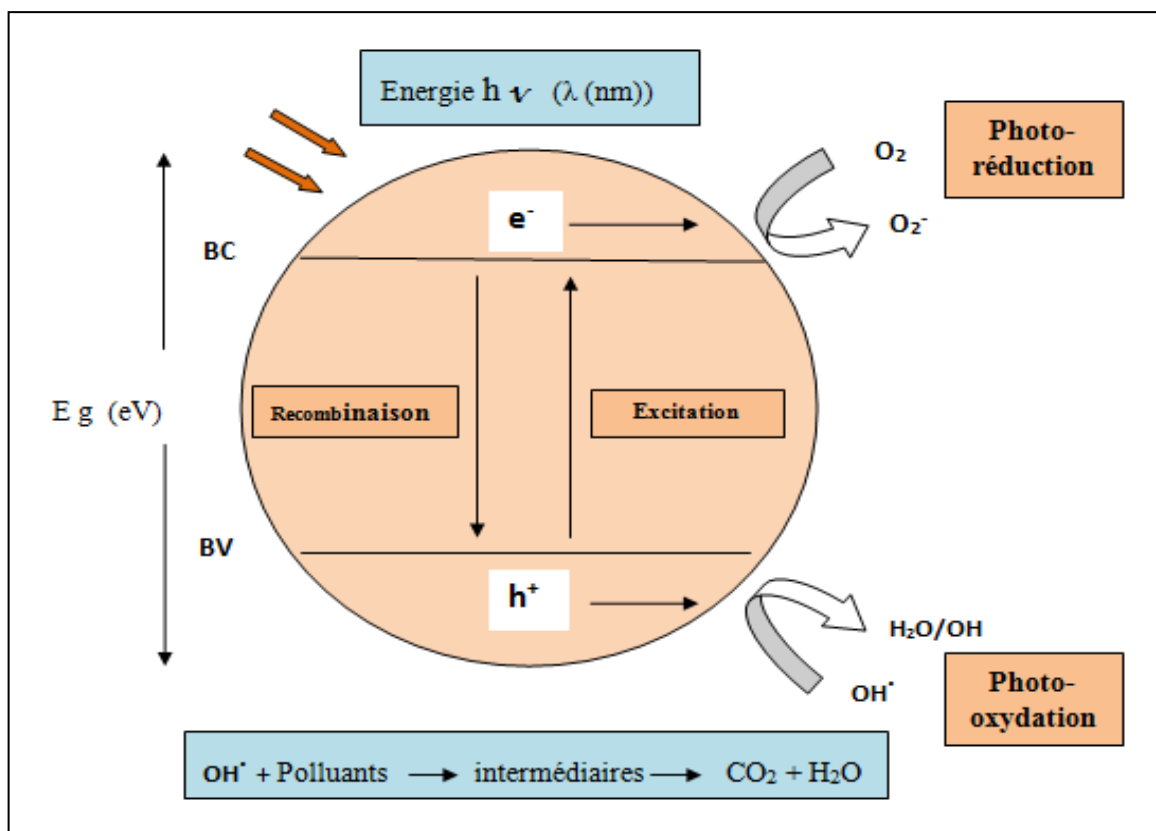


Figure II-1: Principe de photocatalyse hétérogène.

II.3. Les paramètres influençant sur la photocatalyse hétérogène :

II.3.1. Température :

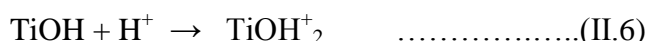
Le système photocatalytique n'exige pas la chaleur, il peut se produire à température ambiante car il s'agit d'un processus d'activation photonique, l'énergie d'activation vrai est nulle, bien que l'énergie d'activation apparente est très faible (quelques $KJ \cdot mol^{-1}$), pour un gamme de température moyenne 20 – 80 °C (Herrmann, 1999) .Donc les faibles température favorise l'adsorption, qui est une phénomène exothermique.

II.3.2. pH de solution :

Le pH de solution est important en photocatalyse, il définit la charge de la surface qui désigne un caractère amphotère (**Fernandez et al, 2000**), le pH pour lequel la charge de surface de l'oxyde est nulle appelé point de zéro charge (pH_{PZC}).

Exemple : TiO_2 la charge de surface est nulle à pH autour de 6,3 (**Augugliaro et al, 1991**).

Si $pH < 6,3$ la charge de surface est positive



Si $pH > 6,3$ la charge de surface est négative



La dégradation photocatalytique des composés organiques ionisés ou chargés est affectée par le pH (**Chu et Wong, 2004**), les molécules de substrat peut rapprocher ou s'éloigner au catalyseur sous l'action des forces électrostatiques.

Pour les polluants neutres, dans le cas de catalyseur TiO_2 le procédé est peu sensible au pH entre 3,5 et 8,5 (**Pichat, 1994; Haque et Muneer, 2003; Wong et Chu, 2003**).

II.3.3. Intensité lumineuse :

L'intensité de flux diminue l'ordre de réaction de 1 vers l'ordre 0,5, cette dernière peut être reliée à la formation d'un excès d'espèces photogénérées (e^-, h^+ et OH^\cdot), Pour les flux plus importants on peut obtenir des vitesses à l'ordre 0, qui indique que la réaction photocatalytique est indépendante à la radiation incidente, mais essentiellement du transfert de masse, qui peut être expliquée par la recombinaison rapide des e^-/h^+ vis-à-vis l'oxydation des polluants (**BOSC.F, 2004**).

II.3.4. Oxygène :

Le problème de la photocatalyse est la recombinaison électron/trou qui minimise l'efficacité de la dégradation des polluants.

Dans la réaction photocatalytique hétérogène, l'oxygène (de l'air) joue le rôle d'un accepteur des électrons et minimise la recombinaison électron/trou qui favorise la formation de l'anion superoxyde (O_2^-), (**Kashif et al, 2009**), des études ont montré que l'arrêt de ce processus due à la consommation totale de l'oxygène.

II.3.5. Surface spécifique :

Dans nombreux réactions photocatalytiques, on peut trouver une relation linéaire entre la vitesse de dégradation et les quantités de substrat adsorbé par la surface de photocatalyse, lorsque la surface spécifique augmente sans changement des propriétés de la surface la vitesse

de réaction entre les photogénérés (e^- , h^+) et le substrat devient plus rapide ; donc une surface importante indique une grande activité photocatalytique (BOSC. F, 2004).

II.3.6. Structure cristallin de catalyseur :

Des paramètres physico-chimie prend en considération dans la variation de la dégradation photocatalytique tels que la cristallinité (la forme cristalline), dans le cas de l'oxyde de titane TiO_2 entre l'Anatase et le Rutile (deux formes cristalline) en à l'Anatase est plus active (BOSC.F, 2004).

II.3.7. Concentration de catalyseur :

Dans un photoréacteur (statistique ou dynamique) la vitesse de réaction initiale est liée directement à la quantité (masse) de catalyse engagé qui implique l'hétérogénéité de système catalytique, mais dans certains cas « a partir des certains quantités, condition de travail du photoréacteur et la géométrie » qui nécessite de connaître la surface effective irradiée, la vitesse devient indépendante (Dionysiou et al, 2000 ; Herrmann, 1999 ; Parra et al , 2003), lorsque la concentration et la taille de particule augmente la vitesse est diminuée à cause de l'opacité de solution (effet d'écran).

II.3.8. Concentration initiale de polluants :

Des nombreux travaux affirment que l'expression de la vitesse de la dégradation des polluants organiques suit le modèle de Langmir-Hinshelwood (L-H) (Djebbar et Sehili, 1998, Pramauro et al, 1993; Parra et al, 2003 ; Amine Khodja, 2003 ; Chu et Wong, 2004 ; Lhomme et al, 2005).

Les données sont traitées à partir de modèle de L-H qu'il accepte que les réactions sont produites à la surface du catalyseur, deux cas extrêmement sont définies pour illustrer l'adsorption à la surface de catalyseur :

- a- Le substrat et l'eau sont en compétition d'adsorption sur les sites actifs du catalyseur.
- b- Le réactant et le solvant sont adsorbés à la surface sans compétition sur les mêmes sites actifs du catalyseur.

Par l'application de modèle de L-H, la vitesse de réaction « v » et la fraction de surface ouverte par le polluant « θ_x » sont proportionnelles, expression s'écrit par :

$$\text{Cas (a)} \quad v = -\frac{dC}{dt} = K_r \theta_x = \frac{K_r K C}{1 + K C + K_s + C_s} \quad \dots\dots\dots \text{(II.8)}$$

$$\text{Cas (b)} \quad v = -\frac{dC}{dt} = K_t \theta_x = \frac{K_r K C}{1 + K C} \quad \dots\dots\dots \text{(II.9)}$$

K_r : constant de la vitesse de réaction

K : constante d'adsorption du réactant

C : concentration au temps t

K_s : constant d'adsorption du solvant

C_s : concentration en solvant (dans l'eau $C_s \approx 55,5$ M) $C_s \gg C$ et C_s pratiquement constante.

En intégrant l'équation précédent on obtient :

$$\text{Cas (a)} \quad \ln \left(\frac{C}{C_0} \right) + \frac{K}{1+K_s C_s} (C_0 - C) = \frac{K_r K}{1+K_s C_s} \dots\dots\dots(\text{II.10})$$

$$\text{Cas (b)} \quad \ln \left(\frac{C}{C_0} \right) + K (C_0 - C) = K_r K t$$

Quand C_0 est très faible, l'équation réduite à une autre équation cinétique de 1^{er} ordre :

$$\ln \left(\frac{C}{C_0} \right) = K' t \dots\dots\dots(\text{II.11})$$

Avec K' : constant de vitesse apparente l'énergie d'activation vrai est nulle

Le trace de $\ln \left(\frac{C}{C_0} \right)$, si la dégradation selon le mécanisme de L-H, donne une droite, la pente de cette droite permis de déterminer K' , le connaitre de K_r et K nécessite la dégradation de substrat à différents concentration C_0 .

❖ Il existe d'autres paramètres (facteurs) influe sur le procédé photocatalyse et qui limite (contrôler), tel que la recombinaison rapide des paires électron-trou, des études sont réaliser pour donner des solutions permit le :

- Le couplage par l'ajoute à notre catalyseur (oxydes) un autre semi-conducteur (oxydes) approprié (**Robert, 2007 ; Helaili et al, 2010**).
- Le dopage chimique par l'insertion d'autres atomes comme l'azote (**Gole et al, 2004**), carbon (**Sakhtivel et Kisch, 2003**).
- L'ajout des accepteurs des électrons tels que l'oxygène dissous (**Laisheng et al, 2003**)
- L'ajout des agents sacrificiels organiques solubles tels que le méthanol (**Patsouras et al. 2007**). ou l'oxalate de calcium (**Bassaid et al. 2009**).

II.4. L'oxalate de calcium :

L'ajoute de l'oxalate de calcium comme un agent sacrificiel insoluble dans l'eau avec le catalyseur (l'oxydes) est pour réagir avec les trous photogénérés pour limités la recombinaison entre ces dernières et les électrons photogénérés pour augmenter le rendement photocatalytique (l' élimination des polluants organiques).

Par une autre méthode l'oxalate de calcium oxydé par le trou et donné une radicale de l'oxalate de calcium. Comme la réaction suivante (**Farouzan et al, 1996**) :



II.5. Avantages et inconvénients de photocatalyse hétérogène :

II.5.1. Avantages :

La photocatalyse hétérogène a plusieurs avantages, permis le:

- ✓ Dégradation efficace des polluants organique.
- ✓ Processus fonctionné a T et P ambiantes.
- ✓ Efficacité sur de nombreux COV.
- ✓ Durables dans le temps.
- ✓ Procédé utilise les rayonnements solaire, économique. (Herrmann et al, 1999)

II.5.2. Inconvénients :

Comme tous les procédés la photocatalyse ayant des inconvénients :

- ✓ Récupération des photocatalyses après la réaction.
- ✓ Limitation par le transfert de masse. (Schindler et al, 1990).

II.6. Généralités sur les oxydes semi- conducteurs à propriétés photocatalytiques :

Les oxydes métalliques représentent une grande partie des semi-conducteurs utilisés pour leurs propriétés photocatalytiques. Ayant des potentiels de leurs bandes interdites entre la BV et BC « énergie du gap », cette énergie permettre l'activation de catalyseur (Bosc.f, 2004), Le tableau suivant représente les valeurs du gap de quelques semi-conducteurs.

Tableau II-1 : Les valeurs de gap de quelques oxydes métalliques à pH = 1 (Bosc. f , 2004)

Semi-conducteur	Gap (eV)	λ (nm)
CeO ₂	3,19	389
TiO ₂	3,2	387
ZnO	3,37	387
SnO ₂	3,9	318
WO ₃	2,8	443

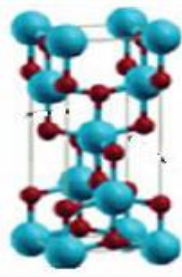
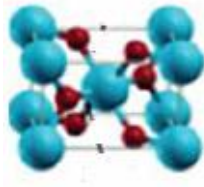
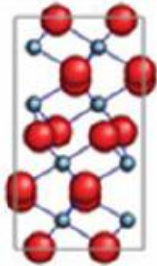
II.6.1. Oxydes de titane (TiO₂) :

Le titane [Z= 22] est un métal appartient à famille métaux de transition leur structure électronique [Ar] : 3d² 4S² avec un degré d'oxydation +II.

II.6.1.1. Structure de l'oxyde de titane :

L'oxyde de titane possède trois formes cristallographiques, selon l'ordre d'abondance : rutile, l'anatase et brookite chacune à des caractéristique cristallographique situé dans le tableau suivant :

Tableau II-2: Caractérisation cristallographique des formes de TiO₂ (Pardis, 2011 ; Diariatou, 2002).

	Anatas	Rutile	Brookite
Structure	Tétragonale	Tétragonale	Orthorhombique
Groupe d'espace	I4 ₁ /amd	P4 ₂ /mm	Pbca
Paramètre de maille (Å)	a=3,7852 c=9,5139	a=4,5930 b=2,9590	a=5,4558 b=9,1819 c=5,1421
Maille élémentaire			

II.6.1.2. Propriétés optiques d'absorption dans UV :

Le dioxyde de titane est le semi-conducteur de type N (Emmanuel, 2010 ; Rahim et al, 2011), avec une large bande interdite indirect (gap indirect) c.à.d « le maximum de la bande de valence (BV) et le minimum de la bande de conduction (BC) sont pas situées à une valeur identique, à chaque formes cristallographique en à une valeur de gap [(Pardis, 2011 ; Srimalaet al, 2011).

Tableau II-3 : les valeurs de gap de l'anatase, rutile et brookite.

La forme cristallographique	Gap (eV)	λ (nm)
Anatase	3,2	384
Rutile	3,0	411
Brookite	3,10	400

Il est plus utilisé en photocatalyse grâce à leur activité élevée pour la dégradation de polluants dont les avantages : non toxique, stable, peu coûteux, l'utilisation d'additifs n'est pas nécessaire, il favorise la photodégradation d'une large gamme de polluants d'intérieur à température ambiante c'est le plus efficace. (Thomas, 2009 ; Pardis, 2011).

II.6.2. Oxydes de Zinc (ZnO) :

Le Zinc (Zn= 30) est un métal de couleur bleu-gris appartient à la famille des métaux de transition (groupe II colonne 12 dans le tableau périodique) a une configuration électronique [Ar] : $4s^2 3d^{10}$ avec un degré d'oxydation +II (ion zincique) pour formé l'oxyde de Zinc (ZnO).

II.6.2.1. Structure de d'oxyde de Zinc :

L'oxyde de zinc est ayant trois forme cristallographique : cubique (Rocksalt), la forme blende, et la forme hexagonale (Würtzite) (Joussot-Dubien, 1962), la structure hexagonale compact est la plus stable thermodynamiquement, appelée zincite, avec les paramètres de maille :

$$a = 3.25 \text{ \AA} \quad c = 5.12 \text{ \AA}$$

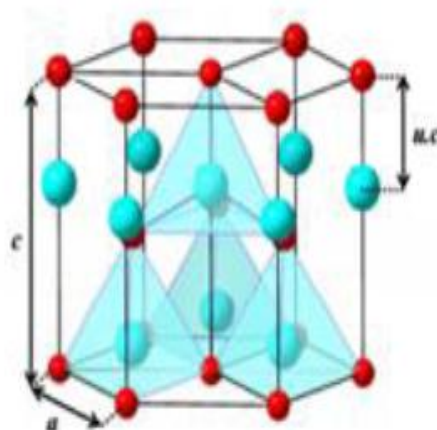


Figure II-2 : maille conventionnelle de ZnO (atomes de zinc en bleu et l'atomes d'oxygène en rouge) (Joussot-Dubien, 1962).

II.6.2.2. Propriétés optiques d'absorption dans UV :

L'oxyde de zinc est un semi-conducteur binaire de type N, à un grand gap direct, leur écart entre la **BV** et la **BC** égale à 3,37 eV à Temperature ambiante. Correspond à un seuil d'absorption dans le proche ultra violet environ 380 nm (**Li et al, 2010**)

L'irradiation par une source ultraviolette conduit le passage d'électron de la **BV** à la **BC** et laissant un trou dans la **BV**

La recombinaison de ses paire (électron-trous) peut faire directement par émission d'énergie (émission d'un photon 380 nm), aussi peut faire par un intermédiaire des niveaux de moins d'énergie donc l'écart devient moins grand, l'énergie émis sera faible et la longueur d'onde augmente (cas de la présence des défaut) car les solides cristallins sont jamais idéale, due à la présence des défaut (impuretés) qui sont remarquable dans le diagramme des bandes.

II.7. Adsorption :

L'adsorption est un procédé de traitement, utilisé dans la dépollution (traitement) des eaux et air pour l'élimination des grandes diversité des composés toxiques dans notre environnement, ce procédé définit la propriétés de certains matériaux de fixer à leurs surface des molécules (gaz, ions métalliques, molécules organiques, etc.) d'une manière réversible

Au cours de processus de l'adsorption, les molécules d'un fluide (gaz ou liquide), appelé « adsorbat » viennent se fixer à la surface d'un solide appelé « adsorbant » (**Desjardins, 1990 ; Arias et al, 2002**).

II.7.1. Types d'adsorption :

La nature des liaison et l'énergie dégager lors de la rétention d'une molécule à la surface d'un solide permettre d'obtenir deux types de l'adsorption : physique et chimique (**Rachidi, 1994 ; Mechrafi, 2002**).

II.7.1.1. Adsorption physique (physisorption) :

Ce type d'adsorption résulte par la présence d'un échange de forces de faible énergie entre la surface d'un solide et des molécules a proximité de cette surface, Dans ce cas, la rétention est le résultat des liaisons de nature électrostatique de type Van Der Walls (**Desjardins R, 1990**).

Du point de vue énergétique, la physisorption se produit aux basses températures avec des énergies de l'ordre de 10 Kcal. mol⁻¹ au maximum. Elle correspond a un processus réversible et ne conduit pas a une modification de l'identité chimique de la molécule adsorbée.

Dans le cas d'une telle adsorption, le temps de rétention de la substance adsorbée

est court et la surface adsorbant peut être recouverte de multiples couches moléculaires de produit adsorbé (El Azzouzi M, 1999).

II.7.1.2. Adsorption chimique (chimisorption) :

Dans ce cas, l'adsorption est due à la formation d'une liaison chimique, covalente plus permanente, entre l'adsorbât et la surface de l'adsorbant. Par rapport au premier, ce type d'adsorption se distingue par des énergies d'adsorption plus élevées (2 à 100 Kcal mol⁻¹ contre quelques Kcal mol⁻¹) et par une fixation irréversible de l'adsorbât sur des sites d'adsorption très spécifiques. Elle est aussi favorisée à température élevée.

Dans ce type d'adsorption, le temps de rétention est long et seule la première couche liée à la surface adsorbant est chimiquement adsorbée, les autres couches, dans le cas où elles existent, sont retenues par physisorption (Mekaoui M, 2001).

II.7.2. Isotherme d'adsorption :

Les systèmes adsorbant/adsorbât ne se comportent pas de la même manière. La relation existante à l'équilibre d'adsorption entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant donné à une température constante d'écrivent les courbes d'isothermes.

Expérimentalement, il existe quatre classes principales : **S** (Sigmoide), **L** (Langmuir), **H** (Haute affinité) et **C** (partition Constante) (Omlin J et al, 2010).

- **Classe L :**

Type L, montre l'affinité relativement élevée entre l'adsorbât et l'adsorbant.

- **Classe S :**

Type S, indique une croissance de l'adsorption avec la concentration de l'adsorbât.

- **Classe H :**

Type H, indique une très grande affinité entre le substrat et le support.

- **Classe C :**

Type C, est signe d'une partition constante entre l'adsorbât et l'adsorbant. L'adsorption est proportionnelle à la concentration.

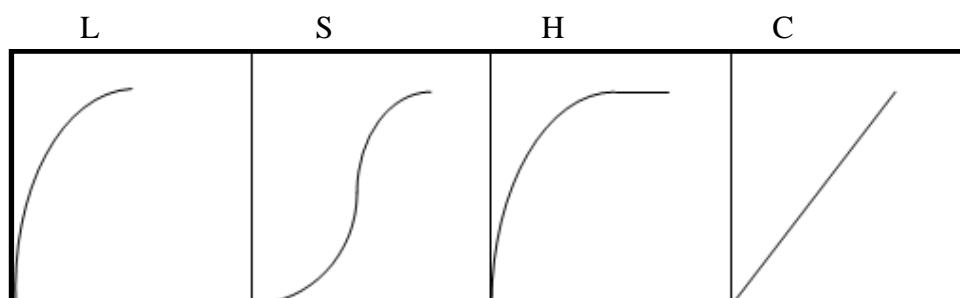


Figure II-3 : Allures des isothermes d'adsorption selon (Gilles et col, 1960).

II.7.3. Modèles d'adsorption :

La proposition de modèles théoriques est pour but de décrire la relation entre la masse d'adsorbat fixée à l'équilibre et la concentration sous laquelle elle a lieu, permis ces modèles on a :

II.7.3.1. Modèle de Langmuir :

C'est un modèle édité par Langmuir en 1916 permet de calculer la quantité adsorbée maximale et le constante d'adsorption (**Beckman et al, 1999**), selon ce modèle l'adsorption à lieu sur les sites de même énergie qu'il n'y'a pas des interactions entre les molécules adsorbées (monocouche), son équation est comme suite :

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_{max}K} + \frac{C_e}{Q_{max}} \quad \dots \dots \dots (II.14)$$

Avec :

C_e : Concentration en adsorbat à l'équilibre (mol.l⁻¹) ou (mg.l⁻¹).

Q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre (mol.g⁻¹) ou (mg.g⁻¹).

Q_{max} : Quantité maximale adsorbable par le catalyseur (mol.g⁻¹) ou (mg.g⁻¹).

K : Constante cinétique d'adsorption de Langmuir (l.mg⁻¹. min⁻¹), (**Nait et al, 2013**).

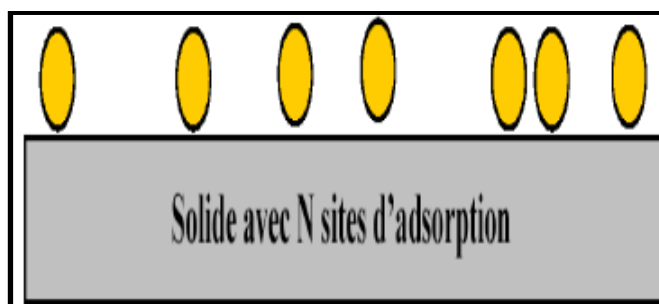


Figure II-4 : Modèle d'adsorption selon Langmuir (**Nait et al, 2013**).

II.7.3.2. Modèle de Freundlich :

Edité par Freundlich en 1906, basé sur la distribution exponentielle des énergies des sites adsorbés (multicouches) et caractérisé par le facteur d'hétérogénéité $1/n$, exprimé par la relation suivante (Vinod *et al*, 2006 ; Özcan *et al*, 2004 ; Beckman,1999) :

$$Q_e = K \cdot C_e^{\frac{1}{n}} \quad \dots\dots\dots (II.15)$$

Avec :

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

C_e : la concentration en colorant d'équilibre en solution (mg/L).

K: la constante de Freundlich (L/g) qui indique la capacité de sorption d'adsorbant.

1/n : le facteur d'hétérogénéité.

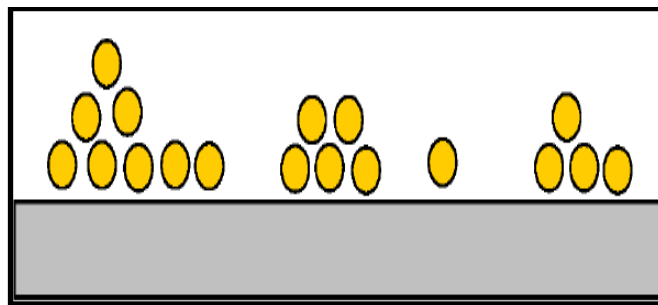


Figure II-5 : Modèle d'adsorption selon Freundlich (Nait *et al*, 2013).

Partie expérimentale

Chapitre III :
Méthodes et matériels

III.1. Produits et Méthode d'analyse :

III.1.1. Catalyseurs utilisés :

Dans notre étude on a utilisé les oxydes métalliques (TiO_2 et ZnO) comme catalyseurs.

III.1.1.1. Oxyde de titane :

Le dioxyde de titane TiO_2 est le photocatalyseur le plus utilisé grâce à sa grande diverse propriété et ca grande efficacité. Nous avons utilisé TiO_2 commercialisé sous forme de poudre blanche, qui provient de Coopération Pharmaceutique Française 77000 Melun.

III.1.1.2. Oxyde d zinc :

L'oxyde de zinc est un bon catalyseur pour la décontamination des polluants, dans notre travail on a utilisé ZnO commercialisé , en suspension de couleur blanche par la firme Riedel-dehaen(réf : AG-D-3016), avec une pureté de 99.95 %.

III.1.2. Préparation de l'oxalate de calcium :

L'oxalate de calcium « $\text{Ca}(\text{COO})_2$ » est une solution insoluble dans l'eau à été préparé a partir de :

➤ 0.5 M de Chlorure de calcium « CaCl_2 », mélange avec 0.33 M d'oxalate d'Ammonium « $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$, H_2O », on a obtenu un précipité blanc qui en suite filtrer et lever avec l'eau distillé a plusieurs fois, puis sécher pendant 24 h à ($T= 110\text{ C}^\circ$).

III.1.3. Colorant utilisé :

Bleu de méthylène : On a préparé une solution mère BM de 50mg/l avec l'eau distillé, comme polluant organique utiliser dans ce travail.

III.1.4. Spectrométrie d'absorption UV-Visible :

La spectrométrie est une méthode analytique plutôt adaptée à l'analyse quantitative qui permet de mesurer l'absorbance des composés chimiques en solution absorbées dans l'UV-visible, elle basé sur la mesure de la différence entre la lumière incidente et la lumière transmise par la solution, la valeur d'absorbance mesure est sans unité et positif.

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

III.1.4.1. Détermination de la longueur d'onde maximale:

L'analyse de la solution préparé de bleu de méthylène avec l'UV-visible par la variation de l'absorbance en fonction de λ ; $ABS = f(\lambda)$ a abouti à une longueur d'onde maximale $\lambda = 664 \text{ nm}$, (figure III.1).

III.1.4.2. Courbe d'étalonnage :

L'obtention de la courbes d'é talonnage par la spectrométrie UV-visible, en analyse des divers solutions diluées successivement à des concentrations bien déterminer pour une longueur d'onde maximale de BM ($\lambda = 664 \text{ nm}$) comme représente le tableau III-1 et figure III.1

Tableau III.1 : l'absorbance de différentes concentrations de (BM)

C (mg/l)	2	4	6	8	10
ABS	0.301	0.64	0.94	1.16	1.5

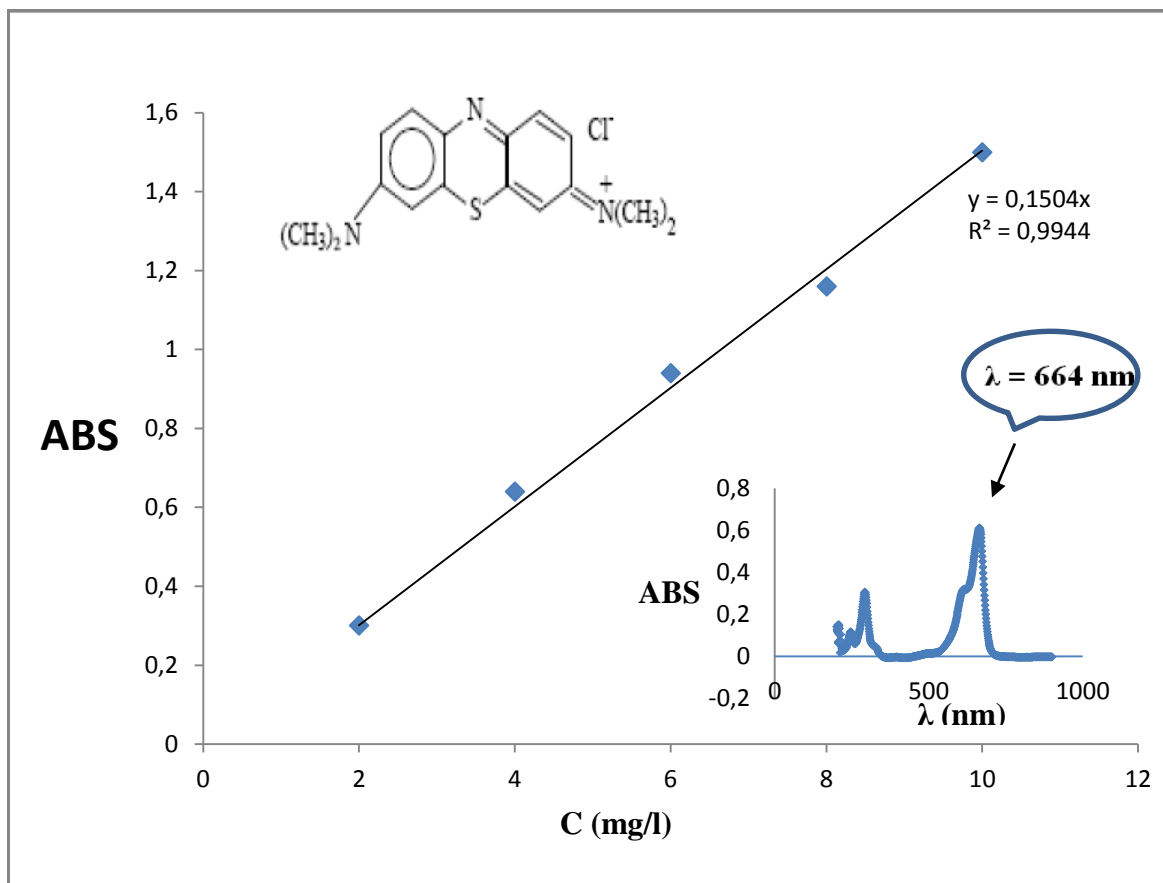


Figure III.1: Courbe d'étalonnage de bleu de méthylène.

III.2. Réacteur de photodégradation :

Le montage utilisé pour la dégradation photocatalytique de BM en phase aqueuse et le catalyseur en suspension est composé de flacon de 1L contient en milieu une lampe comme source d'irradiation visible et agitateur magnétique placé en bas de réacteur pour assurer l'agitation de solution comme montre la figure III-2

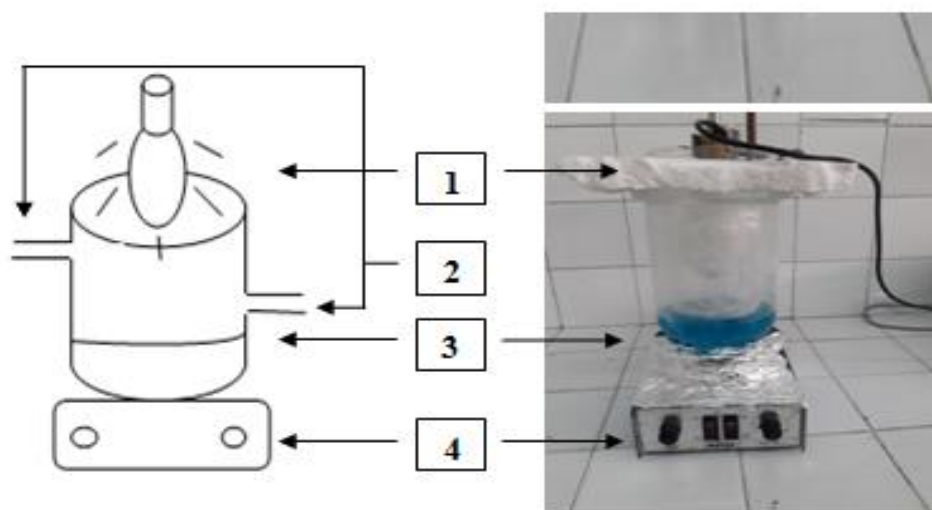


Figure III.2: Réacteur de photodégradation

1 : Lampe visible

2 : Système de refroidissement

3 : Suspension

4 : Agitateur magnétique

III.3. Etudes de l'effet de l'oxalate de calcium sur la dégradation:

l'effet d'un agent sacrificiel sur la dégradation de bleu méthylène a été étudié par l'influence de remplacement partielle de l'oxyde (TiO_2 et ZnO) par l'oxalate de calcium ($\text{Ca}(\text{COO})_2$) sous l'irradiation visible, le taux de l'oxalate de calcium pris est de 0 à 40% pour une concentration totale égale 0.2g/L. Comme montrent les figures III-3 et III-4 :

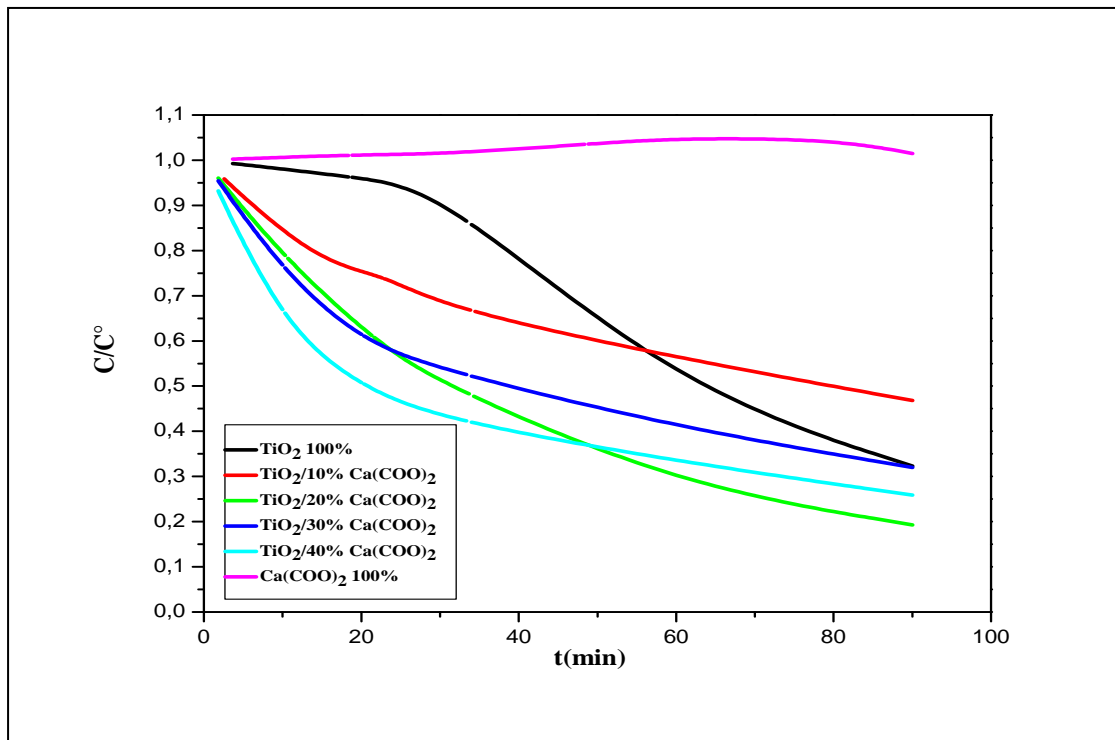


Figure III.3 : Effet de l'oxalate de calcium sur l'activité photocatalytique de TiO_2

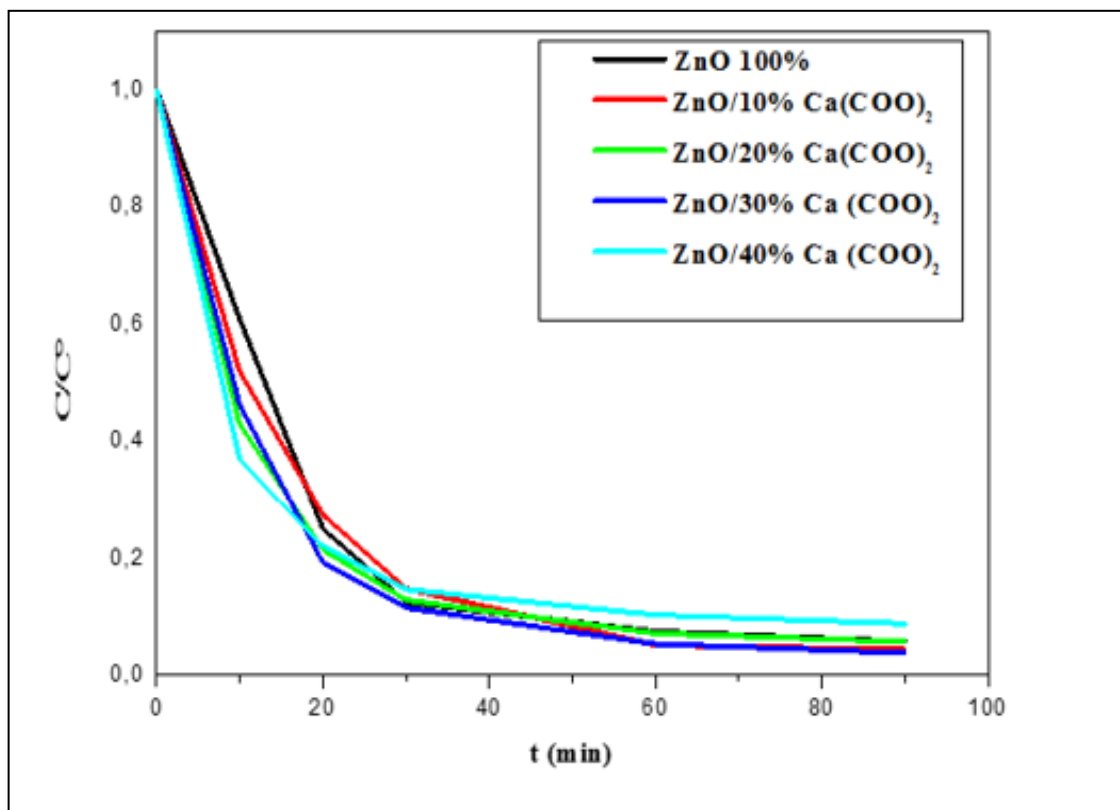


Figure III.4 : Effet de l'oxalate de calcium sur l'activité photocatalytique de ZnO .

Les figures III-3 et III-4 montrent que :

- La présence de l'oxalate de calcium seul dans notre solution n'est pas actif.
- La présence des catalyseurs sont actifs.
- Une bonne dégradation de BM par l'ajoute de l'oxalate de calcium à notre catalyseurs (TiO₂ et ZnO).

Pour le dioxyde de titane une meilleur résultat donné par le pourcentage **20%**, et celle de l'oxyde de zinc est par **30%**.

Nous avons opté ce pourcentage de l'oxalate de calcium dans la suite de notre travail.

Chapitre IV :
Etude de l'adsorption de BM

IV.1. Introduction :

L'adsorption est un phénomène qui concerne la surface, peut définir comme les interactions des molécules de polluant (adsorbat) et la surface de solide ou le catalyseur (adsorbant), elle représente l'étape initiale avant le processus photocatalytique qui contrôle la vitesse de disparition des molécules adsorbées, elle dépend à plusieurs paramètres physico-chimiques (concentration des réactifs, pH du milieu...).

Nous avons étudié l'adsorption du bleu de méthylène par les deux catalyseurs « TiO₂ et ZnO » sans et avec la présence de l'oxalate de calcium pour avoir l'effet de l'ajoute de cet agent sacrificiel sur le taux d'adsorption de BM sur la surface des catalyseurs. Dans cette partie on a étudié :

- La cinétique d'adsorption pour déterminer le temps d'équilibre
- Les isothermes d'adsorptions de bleu de méthylène
- La modélisation des isothermes par les modèles Langmuir et Freundlich.

IV.2. Etude cinétique d'adsorption de bleu de méthylène:

La cinétique d'adsorption de Bleu de méthylène par les deux catalyseurs (TiO₂ et ZnO) sans et avec la présence de l'oxalate de calcium (20% et 30% respectivement) avec une masse totale égale 0.2 g/l d'une solution de BM (10 mg/l) à Température ambiante sous agitation, dans un intervalle de temps régulier (10,20,30...90 min) et les prélèvement sans filtré par centrifugation et analysé par la spectrométrie UV-visible.

Les figures IV-1 et IV-2, représentent la quantité adsorption de BM par les catalyseurs sans et avec la présence de l'oxalate de calcium en fonction de temps, qui montrent une meilleur quantité adsorption a l'équilibre en présence de l'oxalate de calcium pour les deux catalyseurs :

- ✓ Pour le TiO₂ environ **0.45** mg/g sans oxalate de calcium et **2.45** mg/g avec oxalate de calcium
- ✓ Pour le ZnO environ **0.85** mg/g sans oxalate de calcium et **3.6** mg/g avec avec oxalate de calcium

Cette quantité d'adsorption était importante au début processus (pendant 30 minutes), puis elle devient lente jusqu'à l'apparition de palier de saturation, Ceci implique la saturation de la surface d'adsorption des catalyseurs (les sites actifs libres a la surface des adsorbants devient faible au cours de temps).

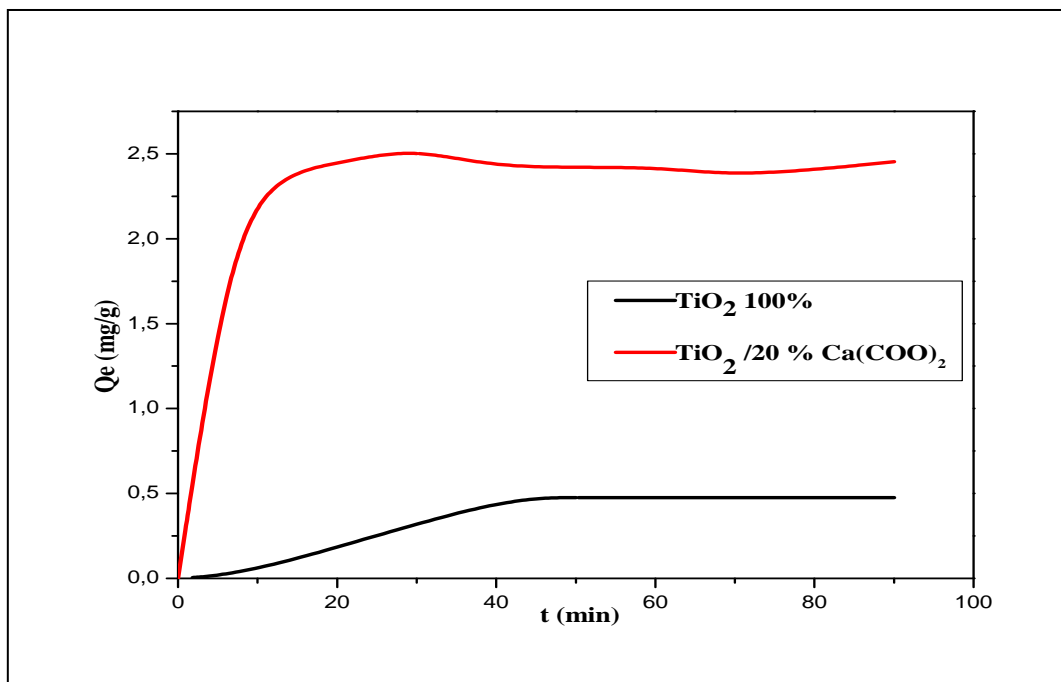


Figure IV-1 : Temps d'adsorption de BM par TiO_2 pure et TiO_2 / 20 % l'oxalate de calcium

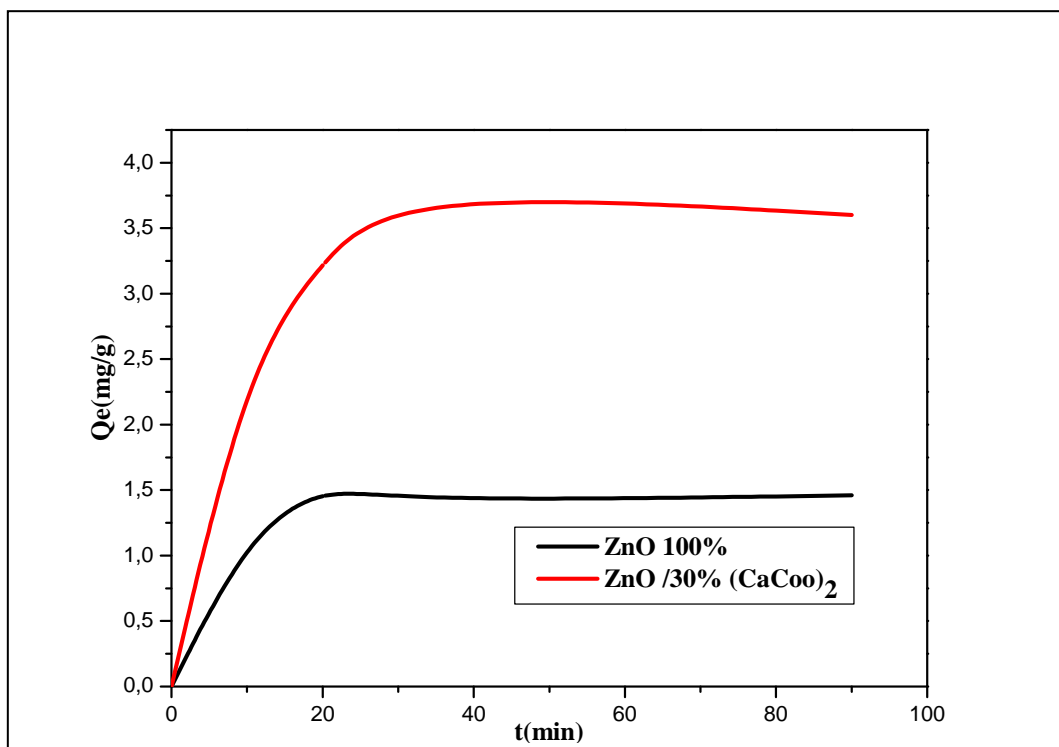


Figure IV-2 : Temps d'adsorption de BM par ZnO pure et ZnO / 30 % l'oxalate de calcium

IV.3. Isothermes d'adsorption de bleu de méthylène :

L'isotherme d'adsorption de Bleu de méthylène par les catalyseurs (TiO_2 et ZnO) sans et avec l'oxalate de calcium (20% et 30% respectivement) pour une masse totale égale 0.2 g/l de BM, dans un intervalle de concentration de 5 à 25 mg/L.

Les résultats obtenus sont illustrées dans les tableaux IV-1 et VI-2 suivants :

Tableau IV-1: Valeurs d'adsorption de TiO_2 sans oxalate de calcium.

V (l)	0.2							
m (mg)	0.2							
Ci (mg/l)	5.88	10.746	14.44	15.60	19.58	22.4	28.50	
Ce (mg/l)	5.66	9.466	13.4	15.28	18.41	21.2	27.17	
Qe (mg/g)	0.22	1.25	1.046	0.32	1.17	1.2	1.33	
Ce /Qe	25.727	7.572	12.810	47.75	15.73	17.66	20.42	
Ln Ce	1.73	2.726	2.595	2.726	2.9128	3.054	3.302	
Ln Qe	-1.514	0.223	0.0449	-1.139	2.755	0.182	0.285	

Tableau IV-2 : Valeurs d'adsorption de TiO_2 avec oxalate de calcium

V (l)	0.2							
m (mg)	0.2							
Ci (mg/l)	6.38	10.11	14.79	17.09	20.26	27.38	25.58	29.2
Ce (mg/l)	5.71	9.9	14.08	16.22	18.08	26.32	23.82	27.28
Qe (mg/g)	0.67	0.21	0.71	0.87	2.18	1.06	1.76	1.92
Ce /Qe	8.52	47.14	19.83	18.64	8.29	24.83	13.53	14.208
Ln Ce	1.74	2.29	2.644	2.78	2.89	3.270	3.17	3.306
Ln Qe	-0.40	-1.56	-0.342	-0.139	0.779	0.058	0.565	0.625

Tableau IV-3: Valeurs d'adsorption de ZnO sans oxalate de calcium

V (l)	0.2				
m (mg)	0.2				
Ci (mg/l)	6.76	11.68	15.94	20	24.26
Ce (mg/l)	3.66	10.53	14.4	18.59	22.8
Qe (mg/g)	3.1	1.15	1.54	1.41	1.46
Ce /Qe	1.18	9.15	9.35	13.18	15.61
Ln Ce	1.29	2.35	2.67	2.92	3.12
Ln Qe	1.13	0.13	0.43	0.34	2.74

Tableau IV-4: Valeurs d'adsorption de ZnO avec oxalate de calcium

V (l)	0.2				
m (mg)	0.2				
Ci (mg/l)	8.66	10.46	18.46	23.8	28.66
Ce (mg/l)	6.20	10.2	15.2	20	25.06
Qe (mg/g)	2.46	0.26	3.26	3.8	3.6
Ce /Qe	2.52	39.23	4.66	5.26	6.96
Ln Ce	1.82	2.32	2.72	2.99	3.24
Ln Qe	0.90	-1.34	1.18	1.33	1.38

Les Figures IV-3 et IV-4 représentent la variation de la quantité adsorbée de BM en fonction de concentration à l'équilibre par les catalyseurs sans et avec l'oxalate de calcium :

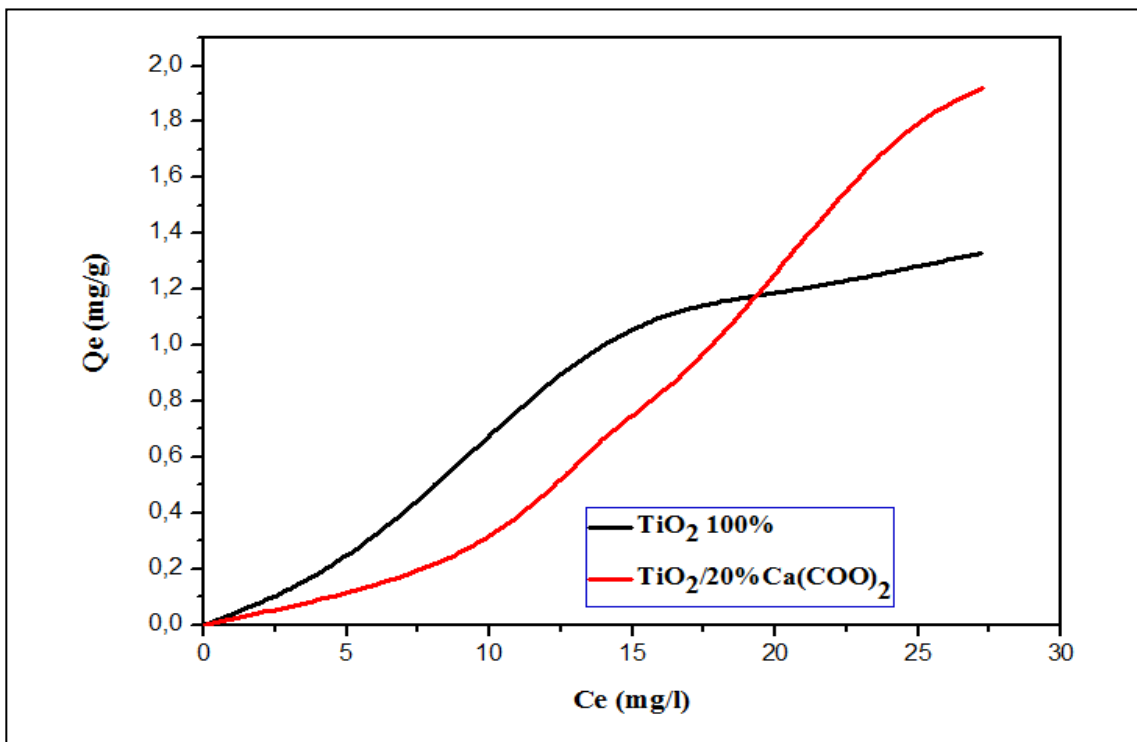


Figure IV-3: Isotherme d'adsorption de BM par TiO₂ et TiO₂ / 20 % l'oxalate de calcium

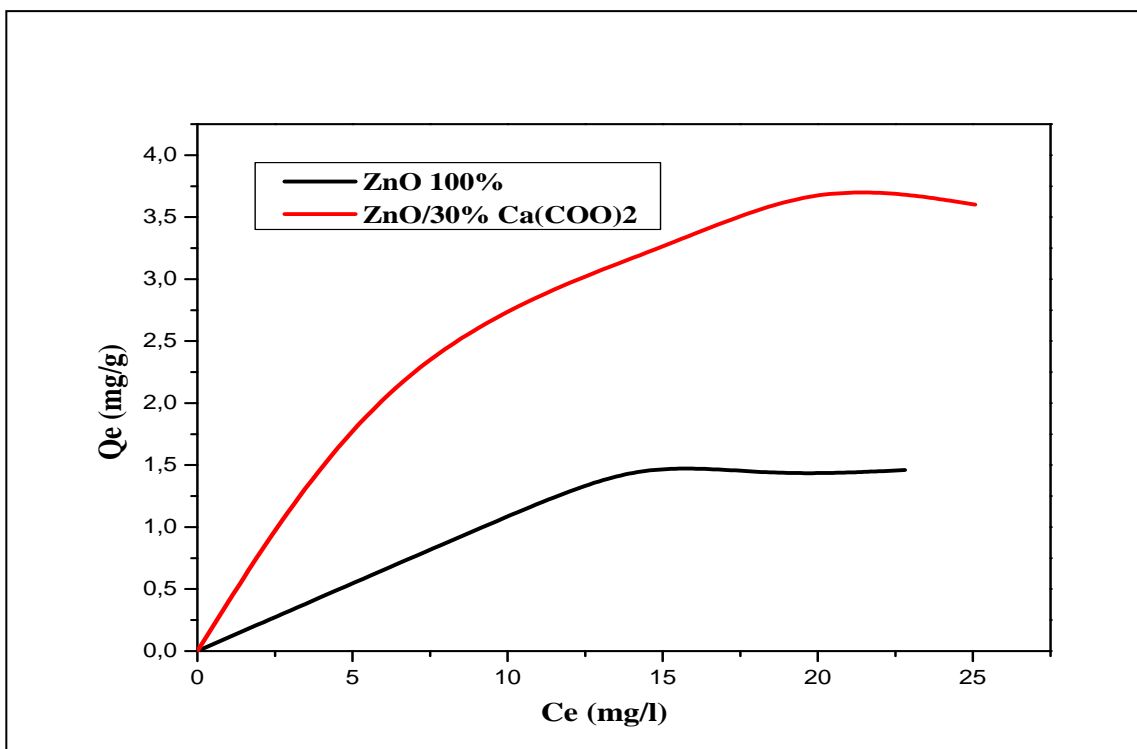


Figure IV-4 : Isotherme d'adsorption de BM par ZnO et ZnO / 30 % l'oxalate de calcium

Les isothermes d'adsorption des catalyseurs donnent la quantité adsorbée en fonction de la concentration de BM à l'équilibre sans et avec de l'oxalate de calcium.

✓ L'isotherme d'adsorption TiO_2 sans oxalate est de type **L** qui indique la formation d'une seule couche (**monocouche**) au cours d'adsorption et avec l'oxalate de calcium on a un isotherme d'adsorption de type **S** qui indique la formation de plusieurs couches (**multicouches**).

✓ Pour le ZnO sans et avec l'oxalate de calcium, les deux isothermes sont de types **L** et la formation d'une seule couche (**monocouche**).

Après les résultats obtenus on a remarqué le rôle de l'oxalate de calcium dans l'amélioration de performance de processus d'adsorption de BM pour les deux catalyseurs.

IV.4. Modélisation de la cinétique d'adsorption de bleu de méthylène :

De nombreux modèles ont été proposés pour la modélisation des isothermes d'adsorption, dans notre étude on a appliqué les transformations linéaires des modèles de Langmuir et Freundlich à la cinétique d'adsorption de BM par les catalyseurs (TiO_2 et ZnO) sans et avec l'oxalate de calcium.

IV.4.1. Modèle de Langmuir :

L'application de linéarisation de modèle de Langmuir à l'adsorption de BM par les catalyseurs sans et avec l'oxalate de calcium a été présentée dans les figures suivantes :

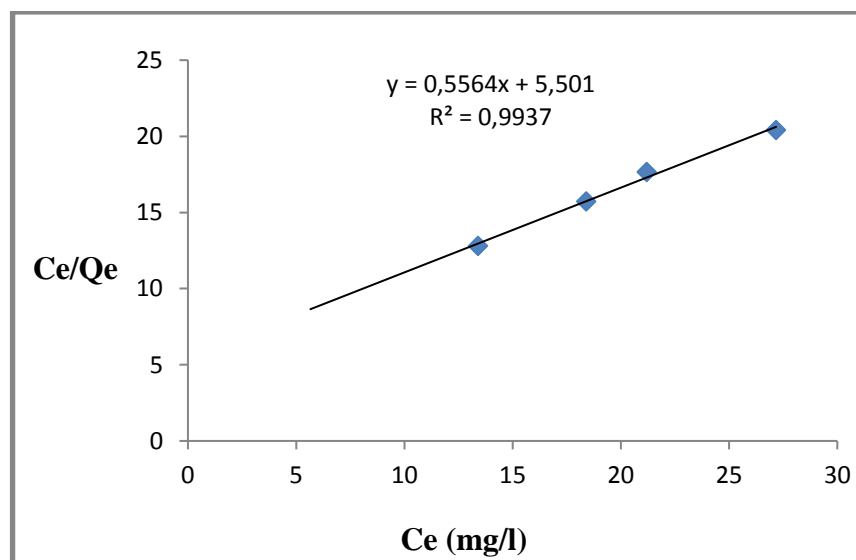


Figure IV-5: Isotherme d'adsorption de BM par TiO_2 selon le modèle de Langmuir

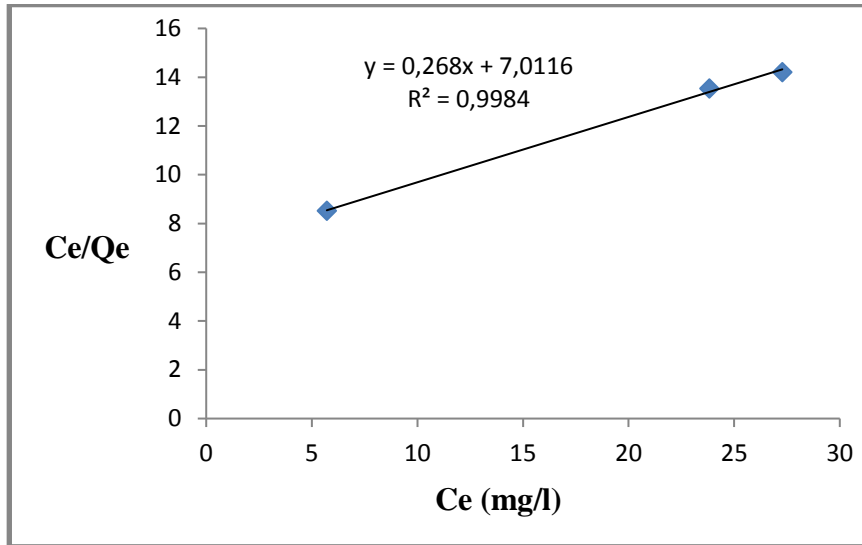


Figure IV-6 : Isotherme d'adsorption de BM par TiO₂/ 20 % l'oxalate de calcium selon le modèle de Langmuir

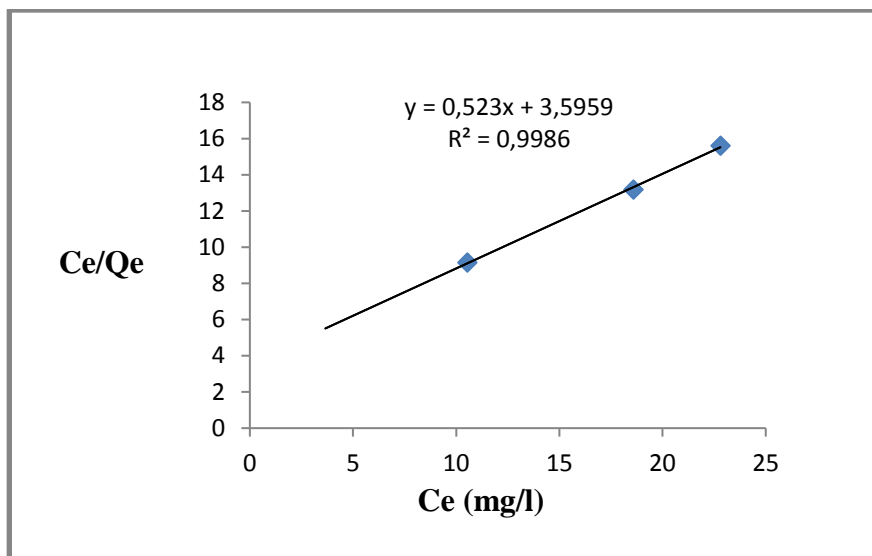


Figure IV-7 : Isotherme d'adsorption de BM par ZnO selon le modèle de Langmuir

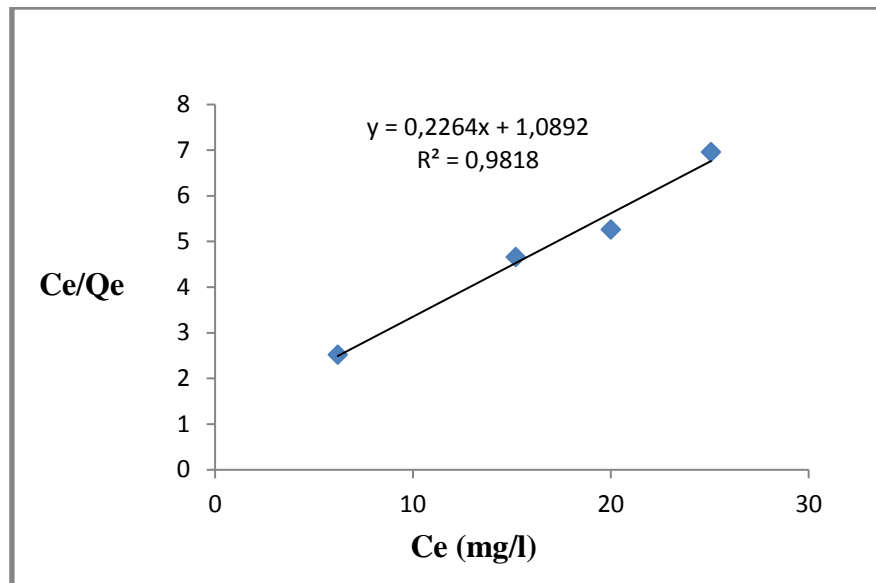


Figure IV-8 : Isotherme d'adsorption de BM par ZnO/ 30 % l'oxalate de calcium selon le modèle de Langmuir

IV.4.2. Modèle de Freundlich :

Linéarisation des isothermes d'adsorption de BM selon le modèle Freundlich par les catalyseurs sans et avec l'oxalate de calcium a été montré dans les figures ci-dessus :

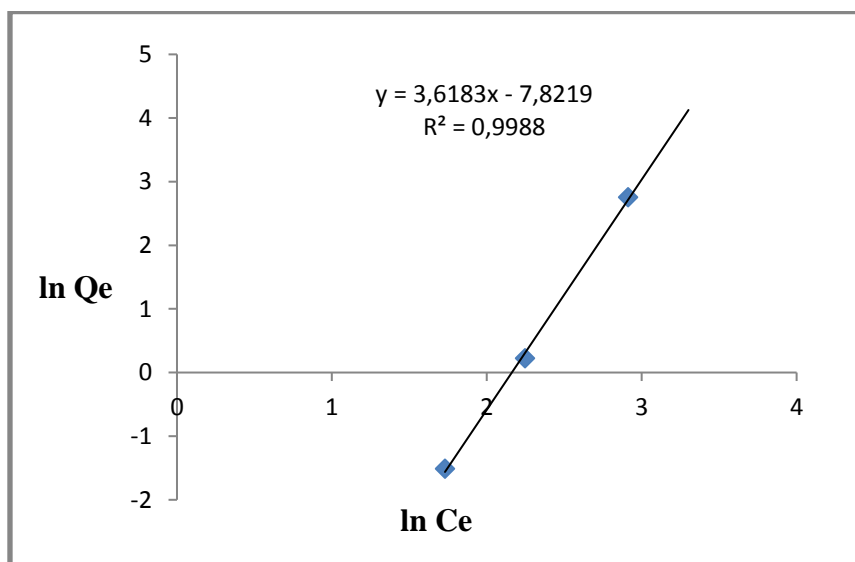


Figure IV-9: Isotherme d'adsorption de BM par TiO₂ selon le modèle de Freundlich

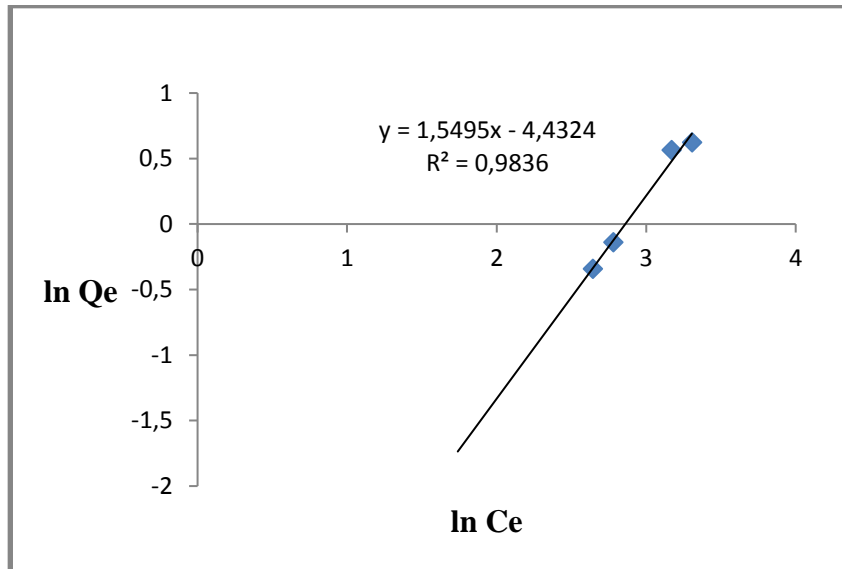


Figure IV-10 : Isotherme d'adsorption de BM par TiO₂/ 20 % l'oxalate de calcium selon le modèle de Freundlich.

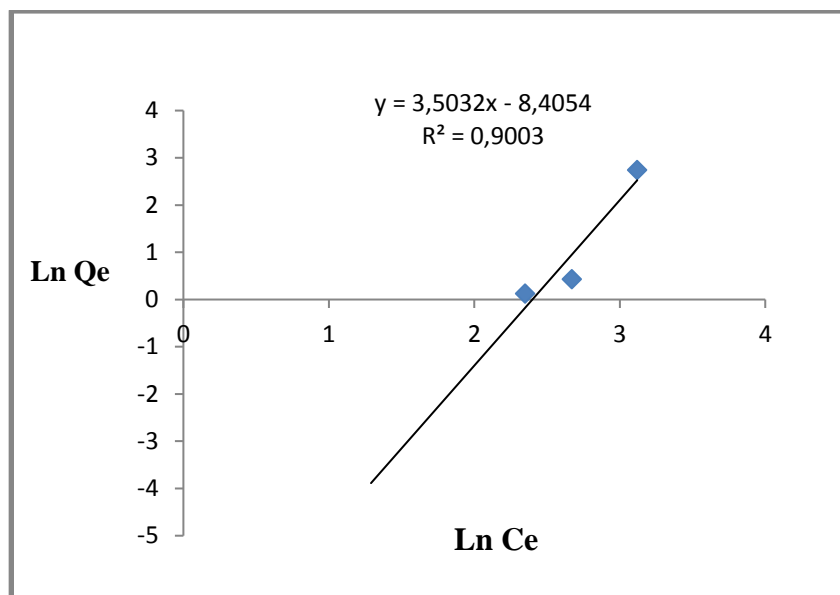


Figure IV-11 : Isotherme d'adsorption de BM par ZnO selon le modèle de Freundlich.

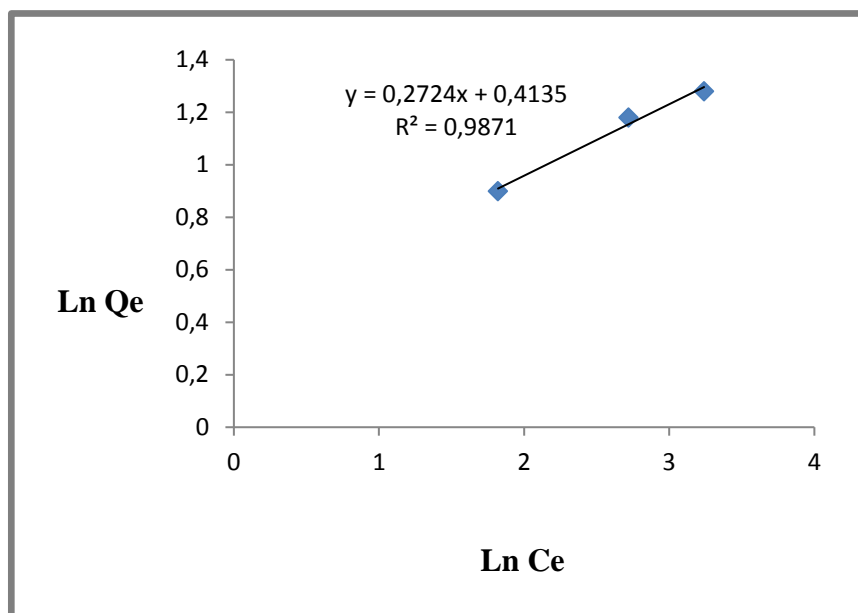


Figure IV-12: Isotherme d'adsorption de BM par ZnO/ 30 % l'oxalate de calcium selon le modèle de Freundlich.

✓ Les paramètres et les coefficients de corrélation des modèles de Langmuir et Freundlich sont illustré d'après les figures précédentes et classer dans les tableaux IV-5 et IV-6 :

Tableau IV-5 : Isotherme d'adsorption de BM par TiO₂ et TiO₂/ 20 % l'oxalate de calcium selon de Langmuir et Freundlich.

Les modèles Les catalyseurs	Modèle de Langmuir $Q_e = Q_{max} \cdot \frac{k \cdot C_e}{1 + K \cdot C_e}$			Modèle de Freundlich $Q_e = K_F C_e^{1/n}$		
	Q _{max} (mg/g)	K _L (l/mg)	R ² Coefficient de corrélation	n	K _F (mg/l) ^{1/n} ou (mg/g)	R ² Coefficient de corrélation
TiO ₂ 100%	1.797	0.101	0.9937	0.276	0.00040	0.9988
TiO ₂ /20% Ca(COO) ₂	3.731	0.038	0.9984	0.645	0.0118	0.9836

Tableau IV-6 : Isotherme d'adsorption de BM par ZnO et ZnO/ 30 % l'oxalate de calcium selon le modèle de Langmuir et Freundlich.

Les modèles Les catalyseurs	Modèle de Langmuir $Q_e = Q_{max} \cdot \frac{k \cdot C_e}{1 + K \cdot C_e}$			Modèle de Freundlich $Q_e = K_F \cdot C_e^{1/n}$		
	Q_{max} (mg/g)	K_L (l/mg)	R^2 Coefficient de corrélation	n	K_F (mg/l) ^{1/n} ou (mg/g)	R^2 Coefficient de corrélation
ZnO 100%	1.91	81.71	0.998	1.459	1.239	0.90
ZnO /30% Ca(COO) ₂	4.427	0.207	0.981	3.67	1.511	0.987

Les tableaux IV-5 et IV-6 montrent les données expérimentales de modélisation Langmuir et Freundlich pour les deux catalyseurs sans et avec l'oxalate de calcium, d'après ces résultats on a remarqué que la quantité adsorbée de bleu de méthylène par les catalyseurs a la présence de l'oxalate (TiO₂/ 20 % Ca(COO)₂ et ZnO/ 30% Ca(COO)₂) est meilleurs par rapport au catalyseur seul :

- ✓ La quantité adsorbée maximale de BM par TiO₂ seul est de **1.797** mg/g et **3.731** mg/g par TiO₂ avec 20 % de l'oxalate de calcium.
- ✓ La quantité adsorbée maximale de BM par ZnO seul est de **1.91** mg/g et de **4.427** mg/g par ZnO avec 30% de l'oxalate de calcium.

Les coefficients de corrélation est proche de **1** qui signifie une bonne corrélation avec ces modèles d'adsorption .

Chapitre V :
Etude de dégradation
photocatalytique de BM

V.1. Introduction :

La dégradation des composés organiques par la photocatalyse hétérogène est l'un des procédés des traitements des eaux, elle est basée sur l'irradiation des catalyseurs (semi-conducteurs), qui en résulte des radicaux des hydroxydes HO• qui permettent l'oxydation complète de la matière organique.

Les radicaux réagissent avec les composés organiques (polluants) pour but de détruire ces derniers en donnant l'eau, dioxyde de carbone et des produits secondaires dans certains cas selon l'équation :



Dans ce chapitre on a étudié :

- L'évolution de l'activité photocatalytique des catalyseurs les dioxydes de titane et l'oxyde de zinc sans et avec la présence de l'oxalate de calcium.
- La cinétique de dégradation de bleu de méthylène par les deux catalyseurs sans et avec l'oxalate de calcium.
- Détermination de l'ordre de la vitesse de dégradation de BM par les catalyseurs.

V.2. Evaluation de l'activité photocatalytique des catalyseurs :

L'activité photocatalytique c'est la capacité de dégrader une molécule organique, cette activité a été évaluée vis-à-vis la dégradation de BM dans les conditions suivantes (Figures V-1 et V-2) :

- Photolyse directe par l'irradiation d'une solution de bleu de méthylène avec l'absence des catalyseurs sans et avec l'oxalate de calcium.
- A la présence des catalyseurs (sans et avec l'oxalate de calcium) dans une solution de BM à l'obscurité.
- Sous l'irradiation visible à la présence des catalyseurs (sans et avec l'oxalate de calcium) dans une solution de BM.

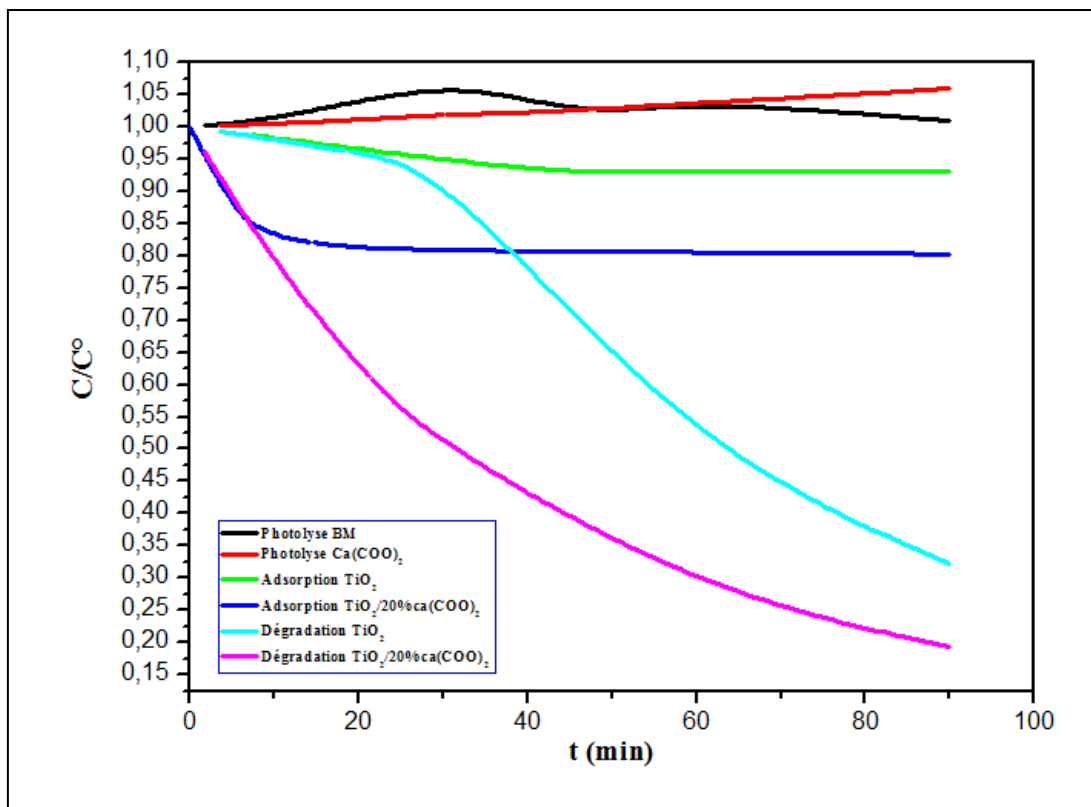


Figure V-1 : Activité photocatalytique de TiO_2

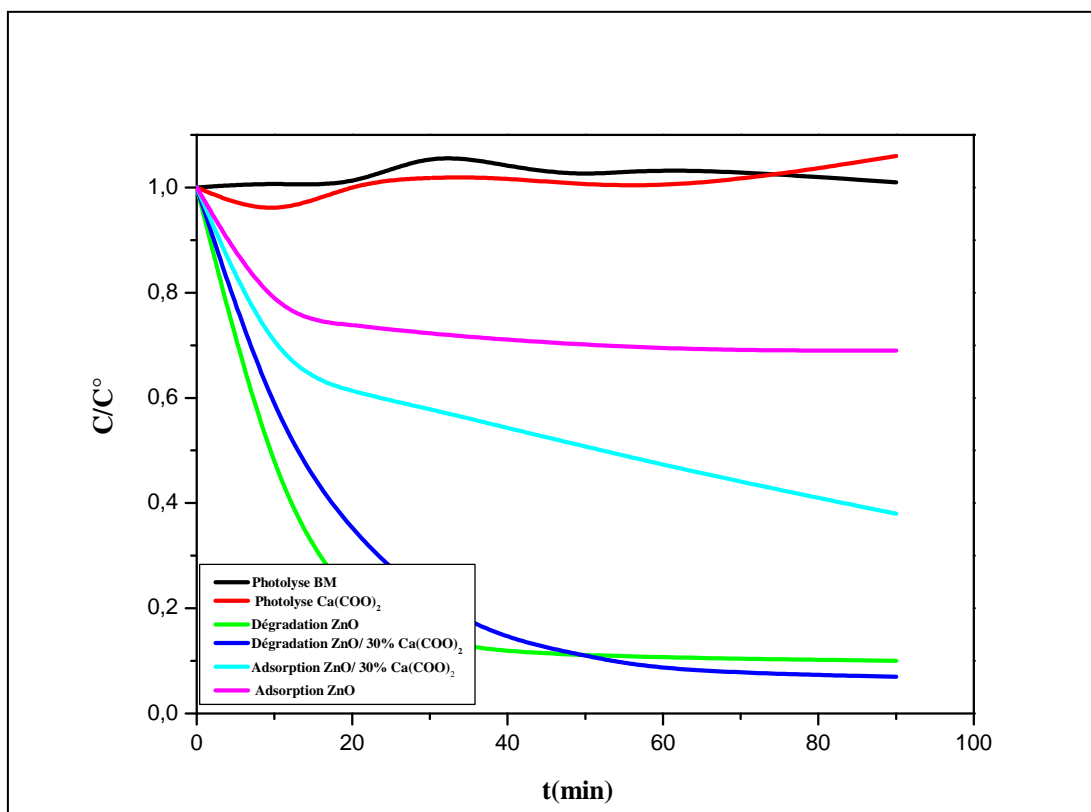


Figure V-2 : Activité photocatalytique de ZnO .

Les figures V.1 –V.2 montrent :

✓ Aucun changement de concentration de BM dans le cas de photolyse même aussi à la présence de l'oxalate de calcium seul.

✓ Une faible diminution de concentration de BM a la présence de catalyseur (sans et avec) a l'obscurité due au phénomène adsorption.

✓ Un fort abaissement dans la concentration de BM par les deux catalyseurs avec l'oxalate de calcium qui exprime la dégradation.

V.3. Etude de la cinétique de dégradation de bleu de méthylène :

La cinétique de dégradation de BM a été étudiée dans l'intervalle de concentration de 5 à 25 mg/l par les catalyseurs sans et avec l'oxalate de calcium sont présenter dans les figures V-3, 4, 5, 6.

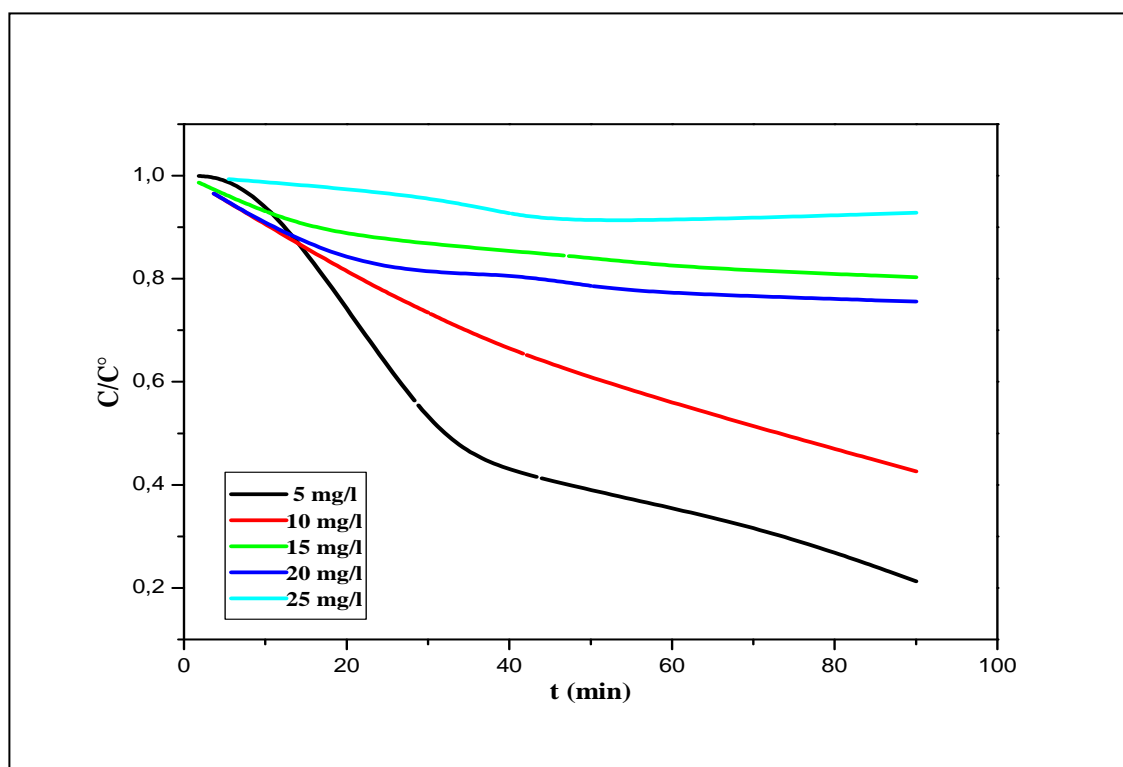


Figure V-3 : La cinétique de dégradation de BM par TiO₂.

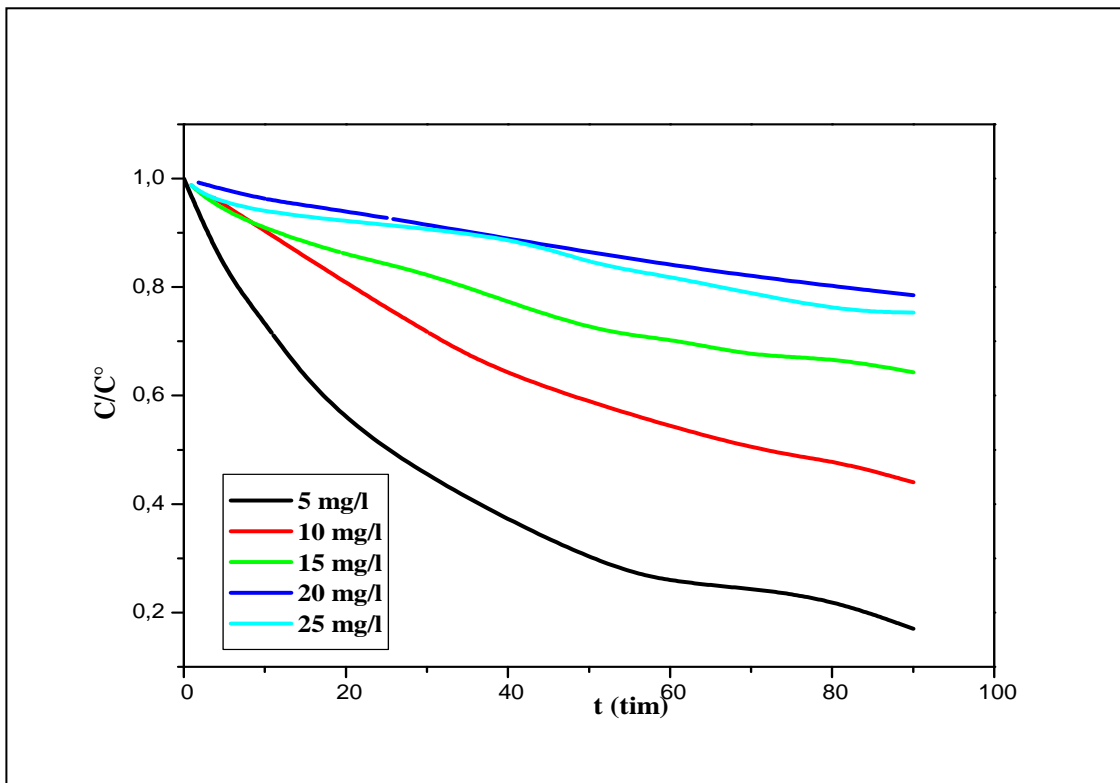


Figure V-4 : La cinétique de dégradation de MB par TiO₂ /20% oxalate de calcium.

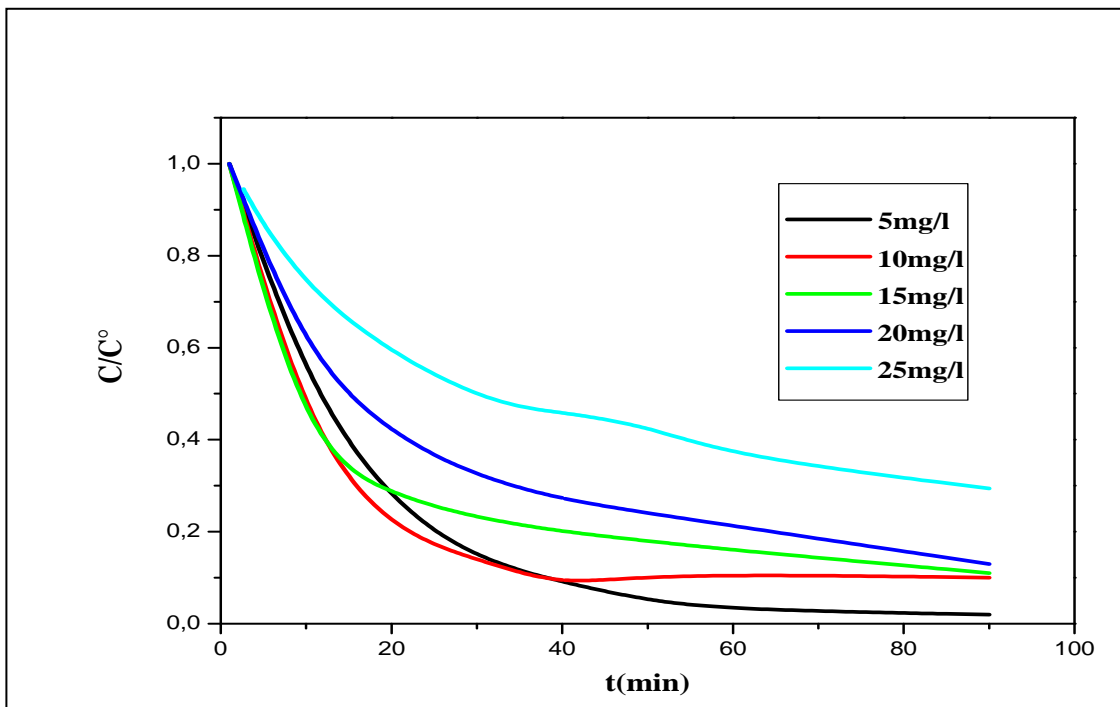


Figure V-5: La cinétique de dégradation de MB par ZnO.

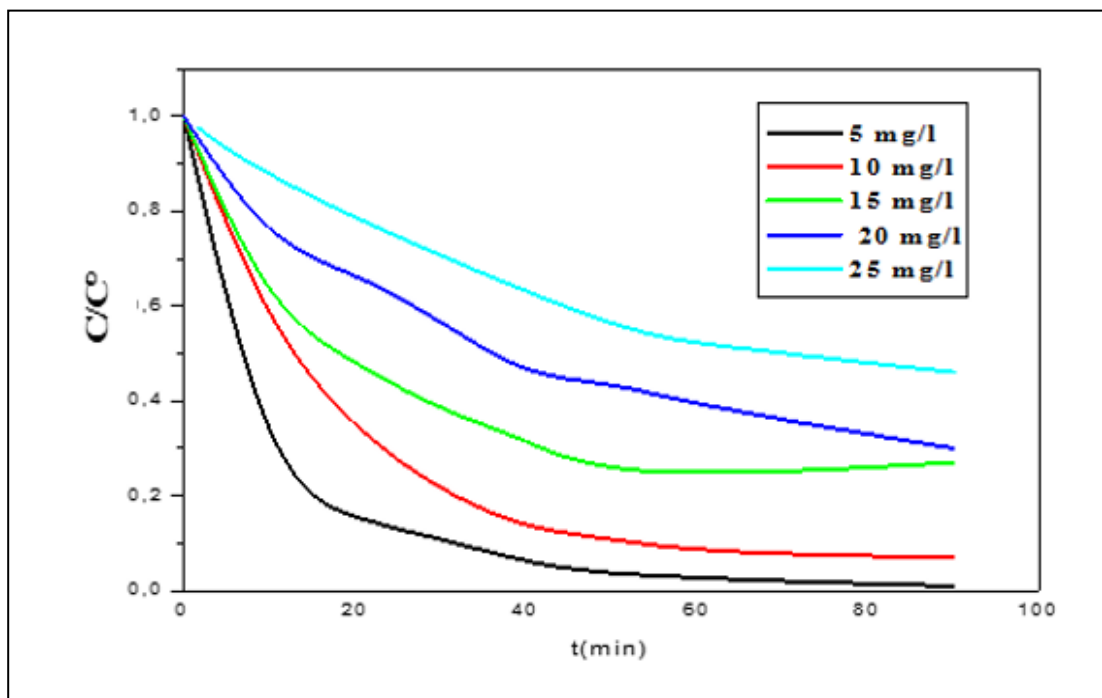


Figure V-6 : La cinétique de dégradation de MB par ZnO/30% oxalate de calcium.

D’après les figures V-3, 4, 5, 6, la vitesse de dégradation de MB par les catalyseurs est importante a la présence de l’oxalate de calcium par rapport aux catalyseurs seul diminue en fonction de l’augmentation de ca concentration qui due à l’opacité de la solution dans les cas des concentrations élevées (effet d’écran).

V.4. Ordre cinétique de dégradation photocatalytique de MB :

L’ordre cinétique de dégradation photocatalytique de MB par les catalyseurs a été étudié par l’équation (V-1), (Guettai et al, 2005 ; Lair et al, 2007).

$$v_0 = - \frac{dC}{dt} = K_{app} \cdot C \dots\dots\dots (V.2)$$

Avec :

v_0 : vitesse de dégradation photocatalytique (mg/l.min⁻¹).

K_{app} : constante apparente de dégradation (min⁻¹).

C : constante apparente de dégradation (min⁻¹).

t : temps d’irradiation (min).

Par l’intégration de l’équation V-1 avec la limitation : C = C0 quand t = 0 on obtient l’équation ci-après :

$$\ln \left(\frac{C^0}{C} \right) = K_{app} \cdot t \dots\dots\dots (V.3)$$

On trace $(\ln C^0/C)$ en fonction de temps (min), les figures donnent des lignes droites avec les pentes qui signifient K_{app} .

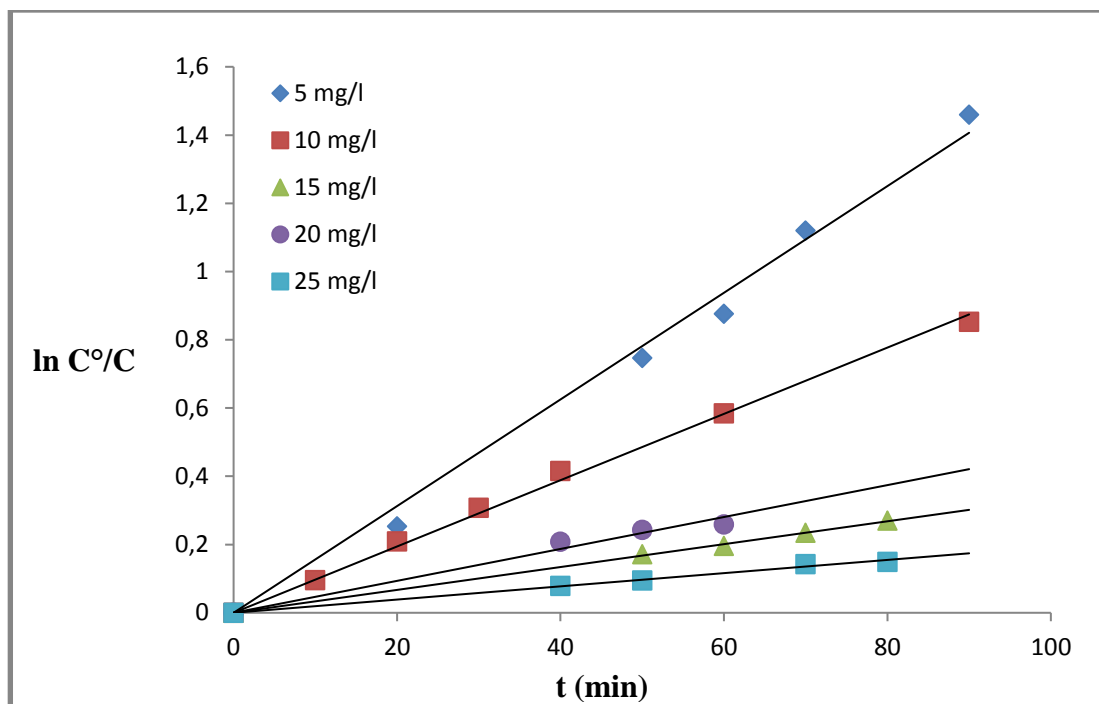


Figure V-7 : Représentation de $\ln(C^0/C)$ en fonction du temps d'irradiation de MB par TiO_2 à différentes concentrations initiales.

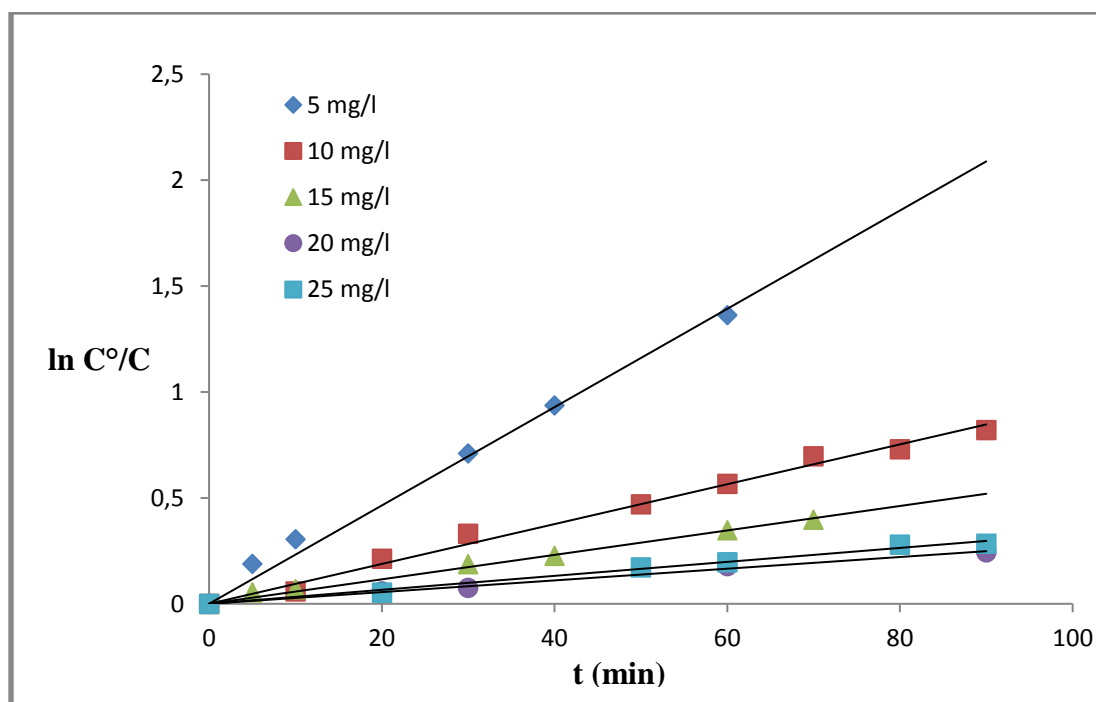


Figure V-8: Représentation de $\ln(C^0/C)$ en fonction du temps d'irradiation de MB par $TiO_2/20\%$ oxalate de calcium à différentes concentrations initiales.

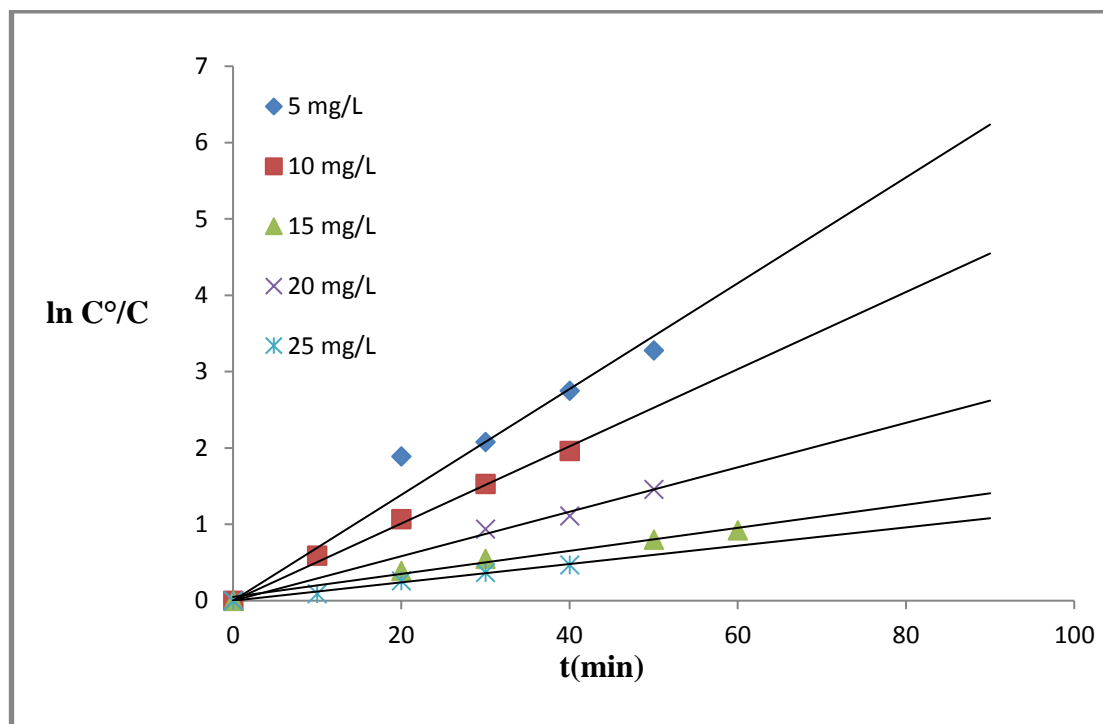


Figure V-9: Représentation de $\ln(C_0/C)$ en fonction du temps d'irradiation de MB par ZnO à différentes concentrations initiale.

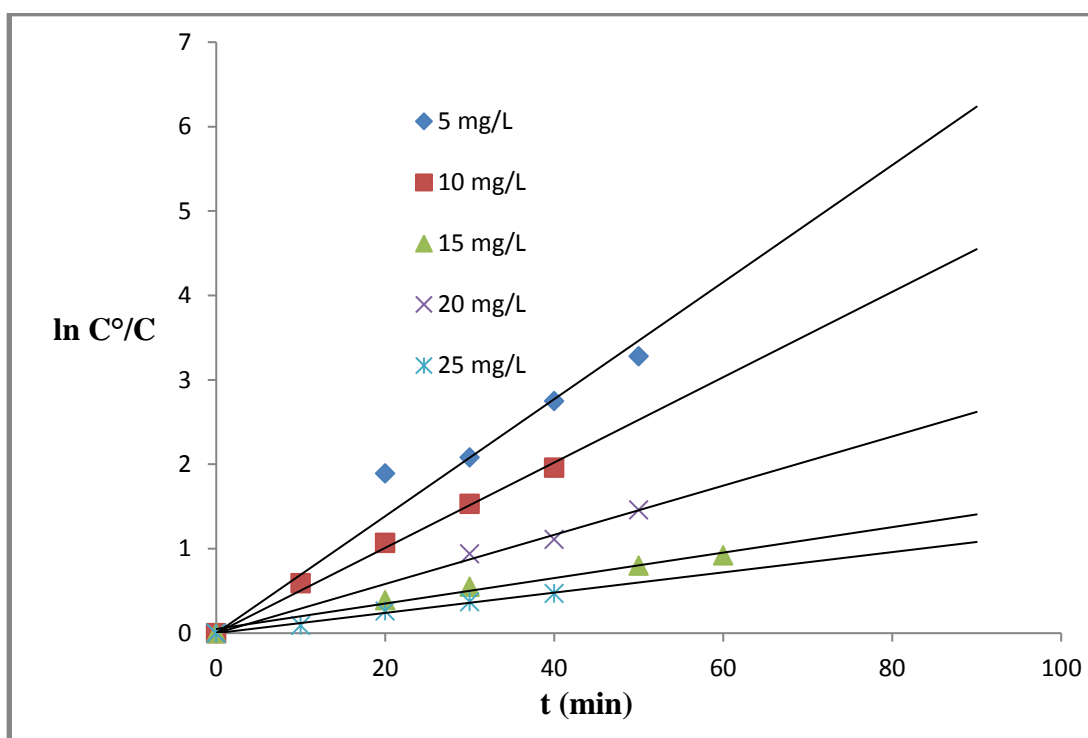


Figure V-10 : Représentation de $\ln(C_0/C)$ en fonction du temps d'irradiation de MB par ZnO/30% oxalate de calcium à différentes concentrations initiale.

Les tableaux V-1 et V-2 illustrent les constantes apparentes et les vitesses de dégradation initiale avec leurs coefficients de corrélation de BM dégradé par les deux catalyseurs (TiO₂ et ZnO) avec l'oxalate de calcium :

Tableau V-1 : Valeurs de constantes apparentes de vitesse de dégradation du BM par TiO₂ avec oxalate de calcium.

C (mg)	TiO ₂ 100%			TiO ₂ /20% Ca(COO) ₂		
	K _{app} (min ⁻¹)	V (mg/l.min ¹)	R ²	K _{app} (min ⁻¹)	V (mg/l.min ¹)	R ²
5	0.0156	0.078	0.9918	0.0232	0.116	0.9911
10	0.0097	0.097	0.9968	0.0094	0.094	0.9902
15	0.0034	0.051	0.9988	0.0058	0.087	0.9927
20	0.0047	0.094	0.9772	0.0028	0.056	0.9929
25	0.0019	0.0475	0.9936	0.0033	0.0825	0.9904

Tableau V-2 : Valeurs de constantes apparentes de vitesse de dégradation du BM par ZnO avec oxalate de calcium.

C (mg)	ZnO 100%			ZnO /30% Ca(COO) ₂		
	K _{app} (min ⁻¹)	V (mg/l.min ¹)	R ²	K _{app} (min ⁻¹)	V (mg/l.min ¹)	R ²
5	0.046	0.23	0.833	0.069	0.0345	0.953
10	0.05	0.5	0.984	0.05	0.45	0.993
15	0.057	0.855	0.991	0.016	0.24	0.978
20	0.026	0.52	0.988	0.029	0.58	0.993
25	0.019	0.475	0.975	0.012	0.3	0.99

D'après les résultats des tableaux V-1 et V-1 la linéarisation des graphes donne des lignes droites avec un coefficient de corrélation proche de 1 qui montre la cinétique de dégradation de bleu de méthylène est de ordre 1.

V.5. Conclusion :

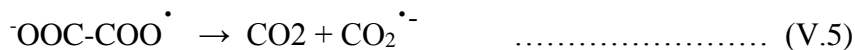
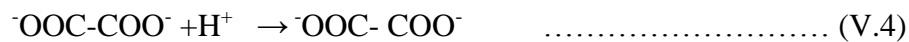
D'après les résultats obtenus on conclut que :

✓ Une meilleure vitesse de dégradation de BM par les catalyseurs avec l'oxalate de calcium par rapport les catalyseurs seul.

- La vitesse de dégradation de TiO₂ est de **0.051 mg/l. min⁻¹** sans oxalate de calcium et de **0.087 mg/l. min⁻¹** avec **20%** de l'oxalate de calcium.

- La vitesse de dégradation de ZnO est de **0.58 mg/l. min⁻¹** sans oxalate de calcium et de **0.52 mg/l. min⁻¹** avec **30%** de l'oxalate de calcium.

Le remplacement partiel des catalyseurs par l'oxalate de calcium provoque l'oxydation de cette dernière par le trou qui se trouve dans la BV pour donné un radical d'oxalate et produire de dioxyde de carbone (**Farouzan et al, 1996**).



Les radicaux d'oxalate réagissent avec l'oxygène moléculaire fournissent le O₂⁻ et le H₂O qui sont considèrent comme des intermédiaires clés ayant un fort pouvoir d'oxydation qui assure la une dégradation favorable (**Patsouras et al, 2007**).

Conclusion générale

Conclusion générale :

Ce travail est porté dans le cadre générale de traitement des eaux dont l'objectif d'étude l'effet de l'oxalate de calcium sur la dégradation photocatalytique de bleu de méthylène par les catalyseurs (TiO₂ et ZnO).

Les résultats obtenus de ce travail sont illustres comme suit :

- L'amélioration de taux de dégradation photocatalytique de BM a la présence de l'oxalate de calcium qui est 20% pour l'oxyde de titane et 30% pour l'oxyde de zinc.

- L'étude de l'adsorption de bleu de méthylène par les catalyseurs sans et avec la présence de l'oxalate qui montre une bonne quantité d'adsorption à l'équilibre a la présence de l'oxalate de calcium pour les deux catalyseurs.

- La modélisation des isothermes d'adsorptions par les modèles de Langmuir et Freundlich représente une bonne corrélation avec ces modèles et une meilleure quantité maximale adsorbée de BM par les catalyseurs avec l'ajoute de l'oxalate de calcium :

- ✓ Pour le TiO₂ seul est de **1.797 mg/g** et de **3.731 mg/g** par TiO₂ avec 20 % de l'oxalate de calcium.

- ✓ Pour le ZnO seul est de **1.91 mg/g** et de **4.427 mg/g** par ZnO avec 30 % de l'oxalate de calcium.

- Un fort abaissement de la concentration de BM dans le cas des catalyseurs avec la présence de l'oxalate de calcium sous l'irradiation visible qui signifier une meilleur dégradation par rapport à la photolyse et l'adsorption.

- Une meilleure vitesse de dégradation de BM par les catalyseurs avec l'oxalate de calcium par rapport les catalyseurs seul :

- ✓ Pour le TiO₂ est de **0.051 mg/l. min⁻¹** sans oxalate de calcium et de **0.087 mg/l. min⁻¹** avec **20%** de l'oxalate de calcium.

- ✓ Pour le ZnO est de **0.58 mg/l. min⁻¹** sans oxalate de calcium et de **0.52 mg/l. min⁻¹** avec **30%** de l'oxalate de calcium.

Ces résultats due à l'oxydation de l'oxalate par les trous qui fabrique les radicaux de l'oxalate afin de réagir avec le O₂⁻ et H₂O, qui favorisent la dégradation photocatalytique grâce à leurs pouvoir d'oxydation.

Ces résultats nous permettre d'identifier le rôle de l'oxalate de calcium dans l'amélioration de la dégradation photocatalytique de bleu de méthylène.

Références bibliographiques :

- Amine-Khodja A. (2003).** Thèse, Université Mentouri-Constantine, n° d'ordre 162/T.S.
- André Brahic, Michel Hoffert, André Schaaf, Marc Tardy (2000)** « Sciences de la terre et de l'Univers », Sous la direction de Jean Yves Daniel, seconde édition septembre , Vuibert Paris, ISBN 2-7117-5280-1
- Augugliaro V., Palmisano L., Schiavello M., Sclafani A., Marchese L., Martra G. and Miano F. (1991).** Photocatalytic degradation of nitrophenols in aqueous titanium dioxidedispersion. *Appl. Catal.*,69, 323-340.
- Arias M., Barral M. T., Mejuto J. C. (2002),** *J. Chemosphere.*
- Barbara K.H, Maria Z, Jacek N (2003).** Catalytic ozonation and methods of enhancing molecular ozone reactions in water treatment. *Appl. Catal. B: Environ.* 46 639–669
- Bassaid S, Robert D, Chaib M (2009),** Use of oxalate sacrificial compounds to improve the photocatalytic performance of titanium dioxide. *Appl Catal B* 86:93–97
- Beckman, (1999);** Chitour, 197; isat9; Boubberka et al, (2006).
- BLIEFERT.C, R.PERRAUD (2003),** Chimie de l'Environnement, Air, Eau, Sols, Déchets, De Boeck
- BOSC. F(2004),** Synthèse et caractérisation de couches minces et de membranes photocatalytiques et mésostructuées à base de TiO₂ anatase, Thèse de Doctorat, université montpellier II.
- BOUALLA N., SAAD F. H., HADJ HASSAN B., DERRICH Z. et BENZIANE A.(2012):** Cinétique d'élimination du colorant bleu de méthylène par une boue activée. ScienceLib Editions Mersenne : V. 4, N ° 120305, ISSN 2111-4706
- Bringmann. G., R. Kuhn,(1959).** *Ges. Ing.*, 80, 1959, 115-120.
- Butler R, Ehrenberg S, Godley A.R, Lake R, Lytton L, Cartmell E (2006)** 12–20.. *Sci. Total. Environ.* 366.
- CASADO.H, A.EZCURRA, N.DURANA, J.L.ALBALA, C.GARCIA, I.URETA, J.P. LACAUX, P.VAN DINH (1989),** , The EPOCA program, *Atmospheric Research*, Vol.22 (4), 297-306.
- Chen W. J, and Weisel C. P. (1998).** Halogenated DBP concentrations in a distribution system. *J. Am. Wat. Wor. Ass.* 90 151-163.
- Chevire F., F. Munoz, C. F. Baker, F. Tessier, O. Larcher, S. Boujday, C. Colbeau-Justin, R. Marchand (2006).** *Journal of Solid State Chemistry* 179 .3184- 3190.

CHOUCHANE .T, A.BENDJAMA, A.HANI, A.BOUKARI (avril 2008), Effet of pollution on thewaters of Oued Meboudja / Annaba, Alegria by liquid, 7^{EME} symposium international environnement, catalyse et génie des procédés, association marocaine de catalyse et environnement, Rabat (Maroc).

CHOUCHANE .T, A.BOUKRI, D.DERDJANE (2005), Rapport d'expertise : DRA/SIDER, con trôle des eaux de rejets domestique de la wilaya d'Annaba.

Chu W. et Wong C.C. (2004). *Water research*, 38, 1037-1043.

Dalrymple O.K, Stefanakos E, Trotz M.A, Yogi G. D (2010). *App. Catal. B: Environ.* 9827–38.

Desjardins R (1990). Le traitement des eaux 2^{eme} edition revue

Diariatou.G (1988), thèse de Doctorat, « Protection de photo électrodes semi-conductrices par des composites à base de polymères organiques conducteurs » Université de Paris 6.

Dionysiou D., Suidan M. T., Bekou E., Baudin I., Laine J.-M. (2000). *Applied Catalysis B: Environ*, 26, 153-171.

Djebbar K. and sehili T. (1998). *Pestic. Sci.*, 54, 269-276.

Dutta. K., S.Mukhopadhyaya, S. Bhattacharjee, B. Chaudhuri (2001):. *Journal of Hazardous Materials B* 84. 57–71.

El Azzouzi M. (1999), Persistance, mobilite et photodegradation de l'imazapyr dans le sol et l'eau.

Emmanual. B.(2010), thèse de Doctorat, « Croissance par ablation laser pulsé de nouvelles phases d'oxyde de Titane pour l'électronique transparente et la conversion de photons », Universités d'Orléans.

Farouzan F, Richards TC, Bard AJ (1996). *J Phys Chem* 100:18123–18127.

Fernandez-Ibanez P., Nieves F.J. de las, Malato S (2000). *Journal of Colloid and Interface Science*, 227(2), 510-516.

Ferro-García M.A, Rivera-Utrilla J, Rodríguez-Gordillo J, and Bautista-Toledo I (1988) . *Carbon* . 26. 363–373.

Fujishima. A, K. Honda (1972), *Nature* 238, 37-38.

Gergova K, Galushko A, Petrov N, Minkova V (1992). *Carbon* . 30. 721-727.

Gobi. K, M.D. Mashitah, V.M. Vadivelu (2011). *Chemical Engineering Journal* 171. 1246-1252.

Gole JL, Stout JD, Burda C, Lou Y, Chen X (2004). *J Phys Chem* 108:1230– 1240

Guettai et Ait Amar. (2005) ; Lair et al. (2007).

- HAFEDH HAMZA.M, A.ADDED, A.FRANCÉS, R.RODRÍGUEZ (2007)**, Comptes Rendus Geosciences, Vol. 339 (7), 493-505.
- Haque M. M and Muneer M. (2003)**. *J. Environ. Management*, 69, 169-176.
- Helaili N, Bessekhoud Y, Bouguelia A, Trari M (2010)**. *Sol Energy* 84:1187–1192.
- Herrmann. J.M (2006)**, *Catalysis Today* 53 (1999), 115-129, (Elsevier “top citedarticle”award)
- Herrmann J.-M. (1999)**. *Catalysis Today*, 53 (1), 115-129.
- HERRMANN. J.M Catal, (1999)**. *Today*, Issue 53, pp. 115-129.
- Herrmann. J. M, C. Guillard and P. Pichat** *Catalysis Today*, Volume 17, Issues 1- 2, 26 (1993), 7-20.
- Herrmann. J.M, H. Courbon, P. Pichat, (1987)**, *Journal of Catalysis*, Volume 108, Issue2, 426-432.
- Herrmann. J.M., J. Disdier, M.N. Mozzanega, P. Pichat**, *Journal of Catalysis*, Volume 60, Issue 3, (19 9), 369-377.
- Herrmann. J.M, J. Disdier, P. Pichat (1988)**, *Journal of Catalysis*, Volume 113, Issue 1, September, (72-81).
- Herrmann. J.M, P. Pichat. (1989)**, Chapter 8, N. Serpone & E. Pelizzetti, 217-250.
- Huang W.J, Fang G.C., Wang C.C (2005)**. *Sci. Total. Environ.* 345. 261-272.
- Huchon. R (2006)**. Thèse de Doctorat, université Claude Bernard- Lyon I.
- JARJOUL.M, A.GEAHCHAN, E.BOUTROS, A.ABOU-KAIS (2000)**, Journées de l'Hydraulique de la SHF N°26, Marne-la-Vallée, France.
- Jayson G.G, Lawless T.A and Fairhurst D (1982)**. *J. Colloid. Interf. Sci.* 86. 397-410.
- Joussot-Dubien, J.(1962)**, *Nouveau Traité de Chimie Minérale, vol. 5, Masson & Cie. Paris.*
- Kashif N, Ouyang F.. J. Environ. Sci.**21 (2009) 527–533.
- KECK.G, E.VERNUS (2000)**. *Déchets et risques pour la santé, Techniques de l'Ingénieur*, Paris, France.
- Laisheng L, Wanpeng Z, Zhu W, Chen Z, Han W (2003)**. *Water Res* 37:3646–3651.
- Lefrère. J.J (2000)** ; *Transfusion sanguine: Une approche sécuritaire. Jhon Libbey Eurotext*
- Li B, Wang Y. J Phys Chem C.** 2010; 114 (2): 890-6.
- Litter Marta I, Appl. Catal., B: Environ** 1999, 99-114.
- Lhomme L., Brosillon S., Wolbert D., Dussaud J. (2005)**. *Applied Catalysis B: Environ.*61, 227-235.
- Low. L. W, T. T. Teng, M. Rafatullah, N. Morad, B. Azahari (2013)**. *Separation Science and Technology*, 48. 1688-1698.

- Marin F (1992).** Activated carbon columns as adsorbents of gallic acid from aqueous solutions: Effect of the presence of different electrolytes. *Carbon*. 30. 107-111.
- MARZOUKI. L, S.MEDJELDI, E.AOUANI, M.AMRI (2005),** Archives des Maladies Professionnelles et de l'Environnement, Vol. 66 (3), 219-225.
- Md. T. Uddin, Md. A.Islam, S. Mahmud, Md. Rukanuzzaman.** Journal of Hazardous Materials 164 (2009) 53–60.
- Mechrafi E. (2002),** Adsorption, désorption et mobilité des herbicides au contact des adsorbants organiques et minéraux.
- Mekaoui M. (2010),** Etude de l'adsorption, de la persistance et de la photodegradation du (TBM) dans le sol et l'eau.
- Mémoire de la licence professionnelle présenté par FGHIRE R., ELBOUHALI H., ESSHAIMI M., KHOUHADDO (2006) :** Caractérisation d'un Colorant Naturel; Université Cadi Ayyad ; Marrakech, Maroc.
- Min B, Evans P.J, Chu A.K, Logan B.E (2004).** *Water. Res.* 38. 47–60.
- Mohd. Rafatullaha, O.Sulaimana, R. Hashima, A.Ahmad (2010).** Journal of Hazardous Materials 177.70–80.
- Nait .N, Merzoug (2013),** Application des tiges de dates dans l'adsorption de polluants organiques, Université Mohamed Cherif Massoudia, Souk-Ahras, 104, 57.
- Omlin J, L. Chesaux (2010),** Mémoire de Master 2.
- Pardis. S. (2011),** thèse de Doctorat, Université Paris Sud XI.
- Parra S., Olivero J., Pulgarin C. (2002)..** *Appl. Catal. B: Environ.* 36, 75-85.
- Patsouras A, Kondarides DI, Verykios XE (2007).** *Catal Today* 124:94–102
- Pichat P. (1994).** L'actualité chimique, Supp. N° 7, Photochimie.
- Piscopo Antoine (2002),** *Thèse de doctorat, Université de Metz.*
- Rachidi M. H. (1994),** Etude de l'adsorption de l'Octaethylporphyrine de Nickel sur les apatites phosphocalciques.
- Rahim. O, A. Ben Chenna, T. Zaiz, K. Chaouch, T. Lanez (2011),** sci. fond. appl, vol. 3 N°.2, 85-98.
- Rahman. M.S.U, J.I. Han (2012) .** J.Environ.Sci.Technol. sous presse.
- Rice E.W, Hoff J.C, Schaefer F.W.** *Appl. Environ. Microbiol.* 43 (1982) 250–251.
- Robert D (2007).** *Catal Today* 122:20–36
- RODIER (Ed. 2004).** Critters de pollution organique.
- Sadiq R, Rodriguez M.J.** *Sci .Total. Environ.* 321 (2004) 21-46.

- Sakhtivel S, Kisch H (2003).** *Angewandte Chem Int Ed* 42:4908– 4911.
- Sarantopoulos. C,(2007).** Thèse de Doctorat, L'institut national polytechnique de Toulouse.
- Schindler.K.M., M. Kunst.** *The Journal of Physical Chemistry* 94 (1990) 8222-8226.
- Serpone et al, (2002),** analysis of cosmetic products, department of analytical chemistry, faculty of chemistry, university of valencia.
- SERGE.H, Z.TOGOUE, T.NJINE, N.KEMKA, M.NOLA, S.F.MENBOHAN, W. KOSTE, C.BOUTIN, R.HOCHBERG,** *Limnologica - Ecology and Management of Inland Waters*, Vol. 37 (4, 11), 311-322, 2007.
- Srimala. S (2011),** A. Khairul, S. Saharudin, Ch. Lai, *IOP Conf. Mat, Sc.21*, 012002.
- Strelko V, Malik D. J. Colloid. Interf. Sci.** 250 (2002) 213–220.
- TESTUD. F (2004),** Engrais minéraux, EMC, Toxicologie-Pathologie, Vol.1(1), 21-28.
- Traduction de : N.Serpone, V.Emeline, internationa J. (2002).** *photoenergy* vol. 4
- Thomas B. (2009),** thèse de Doctorat, Université de Nantes.
- Tsunekawa .S, T. Fukuda, A. Kasuya.** *Journal of Applied Physics* 87 (2000) 1318-1321.
- Utrera-Hidalgo E, Moreno-Castilla C, Rivera-Utrilla J, Ferro-Garcia M. and Carrasco-Vinod et al, (2006).** *J. Colloid and Interface Science* **298**, 79–86.
- Özcan et al, (2004) 1999.Beckman.** *Science*. 2004 Oct 15;306(5695):457-61.
- Walter Q.B, Joan B.R.** *Veter. Parasit.* 126 (2004) 219–234.
- Wilson. T. M.** *American Journal of Physiology* 19 (1907) 647-670.
- Winnacker. K, L. Küchler,** «*Traité de Chimie appliquée*», Tome 7 : Chimie organique, 3ème partie, Editions Eyrolles, Paris 5e, 1968, 165-166.
- Wong C.C. et Chu W. (2003).** *Chemosphere* 50 (7), 981-987.
- Zhang. F, Q. Jin, S –W Chan. J (2004).** *Appl. Phys* 95. 4319-4326.
- Zhang. Y –W, R. Si, C –S. Lia, C –H Yan, C –X. Xiao, Y. Kou (2003).** *J. Phys.Chem. B*, 107. 10159-10167.

ملخص

الهدف من هذه الدراسة هو معالجة المياه عن طريق التحفيز الضوئي غير المتجانس والذي هو احد تقنيات الأكسدة المتقدمة في تفكيك الملوثات العضوية بتكلفة اقتصادية منخفضة تحت تأثير الاستبدال الجزئي للمحفزات بأكسالات الكالسيوم. تعتمد هذه الدراسة على تحسين تفكيك ازرق الميثيلان بواسطة المحفزات (اكسيد التيتانيوم واكسيد الزنك) وذلك بوجود اكسالات الكالسيوم بمقدار (20% و 30 % على التوالي). تناولنا في المرحلة الاولى ادمصاص ازرق الميثيلان والتي تظهر لنا كمية ادمصاص مرتفعة في وجود اكسالات الكالسيوم مع تطبيق جيد لكل من نموذج Langmuir و Freundlich. اما في المرحلة الثانية قمنا بمعالجة تفكك ازرق الميثيلان عن طريق التحفيز الضوئي فكانت نتائجه جيدة في وجود اكسالات الكالسيوم.

الكلمات المفتاحية: التحفيز الضوئي, ادمصاص, تفكك, المحفزات, اكسالات الكالسيوم.

Résumé :

L'objectif de cette étude est le traitement des eaux par la photocatalyse hétérogène qui est l'un des techniques d'oxydations avancées dans l'avantage de dégrader les polluants organiques par faible cout économique sous l'effet de remplacement partiel des catalyseurs par l'agent sacrificiel l'oxalate de calcium, notre étude est d'améliorer la dégradation photocatalytique de bleu de méthylène par les catalyseurs (TiO₂ et ZnO) sans et avec la présence de l'oxalate de calcium qui est 20% et 30% respectivement, il consiste comme une premier étape à l'adsorption de bleu de méthylène par les catalyseurs (TiO₂ et ZnO) qui présente une bonne quantité d'adsorption à la présence de l'oxalate de calcium et les coefficients de corrélation des isothermes et leurs modélisation selon les modèles de Langmuir et Freundlich, et une deuxième partie qui présente une meilleur dégradation photocatalytique par les catalyseurs a la présence de l'oxalate de calcium avec un ordre cinétique de la vitesse de dégradation de bleu de méthylène est 1 .

Mots clés : photocatalyse hétérogène, l'adsorption, dégradation, catalyseurs, l'oxalate de calcium.

Abstract :

the objective of this study is the treatment of water by heterogeneous photocatalysis which is one of the advanced oxidation techniques in the advantage of degrading organic pollutants at low economic cost under the effect of partial replacement of the catalysts by the sacrificial agent calcium oxalate, our study is to improve the photocatalytic degradation of methylene blue by the catalysts (TiO₂ and ZnO) with calcium oxalate which is 20% and 30% respectively, it consists as a first step in the adsorption of methylene blue by the catalysts (TiO₂ and ZnO) which has a better amount of adsorption in the presence of calcium oxalate and the correlation coefficients of the isotherms and their modeling according to the models of Langmuir and Freundlich, and a second part which shows a better photocatalytic degradation by the catalysts in the presente of calcium oxalate and have an order of degradation rate of methylene blue is 1.

Key words: heterogeneous photocatalysis, adsorption, degradation, catalysts, calcium oxalate.