

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE CONSTANTINE 1
FACULTE DES SCIENCES EXACTES
DEPARTEMENT DE CHIMIE

N° d'ordre :

Série :

MEMOIRE

PRESENTE POUR OBTENIR LE DIPLOME DE MAGISTER

Thème

**Elimination d'un colorant par adsorption sur support solide et par
procédés photochimiques, en milieu aqueux.**

Par

GOUARIR Borhane

Jury

Président :	A. BOULKAMH.	Professeur	Université Constantine 1
Rapporteur :	A. ZERTAL.	Professeur	Université Constantine 1
Examineur :	A. FIALA.	Docteur	Université Constantine 1
Examineur :	O. KAABAR.	Professeur	Université Constantine 1

*A toute ma famille, mes amis, tous ceux qui
m'ont aidé de près ou de loin, j'exprime ma
gratitude...*

REMERCIEMENTS

Ce travail, que lecteur a sous les mains, a été réalisé sous la direction de monsieur : **ZERTAL Abdenour** à qui j'exprime mon humble reconnaissance pour toute l'aide qu'il m'a conférée et le soutien plus que professionnel qu'il m'a accordé.

Je tiens tellement à exprimer ma gratitude aux membres de jury pour avoir accepté de discuter et d'évaluer ce travail. Encore merci à :

A.BOULKAMH d'avoir accepté de présider le jury.

A.FIALA de bien vouloir examiner ce travail.

O.KAABAR aussi pour avoir accepté l'examen de ce travail.

Je remercie encore et de tout cœur tous les chercheurs, amis et collègues, qui m'ont aidé dans ce travail.

Table des matières

Introduction Générale :	1
Chapitre I:Synthèse bibliographique	3
I. Généralités sur les colorants: définitions, classification, risques et traitement:	3
I.1 Introduction:	3
I.2 Classification des colorants:	4
I.2.1 Classification tinctoriale:	5
I.2.2 Classification chimique:	8
I.3 Aperçu sur les colorants alimentaires:	11
I.4 Toxicité des colorants:	12
I.5 Méthodes de traitement des colorants (action curative):	16
I.5.1 Les procédés physiques:	16
I.5.1.1 Méthodes physico-chimiques: coagulation – floculation:	16
I.5.1.2 Filtration sur membrane:	17
I.5.1.3 Adsorption:	17
I.5.2 Les procédés chimiques:	17
I.5.3 Les procédés biologiques:	19
I.5.3.1 Traitement aérobie:	19
I.5.3.2 Traitement anaérobie:	19
II. L'adsorption:	20
II.1 Différents types d'adsorption:	20
II.1.1 L'adsorption physique (physisorption):	20
II.1.2 L'adsorption chimique (chimisorption):	21
II.2 Paramètres influençant l'adsorption:	21
II.3 Aperçu sur le mécanisme d'adsorption:	22

II.4	Capacité d'adsorption:	23
II.5	Isothermes d'adsorption:	24
II.5.1	Classification des isothermes d'adsorption:.....	24
II.5.2	Modèles d'isothermes:	26
II.5.2.1	Isotherme de Langmuir:.....	26
II.5.2.2	Isotherme de Freundlich:	28
II.6	L'adsorbant (le charbon actif):	30
II.6.1	Production et activation du charbon actif:.....	30
II.6.2	Structure du charbon actif:.....	31
II.6.3	Texture du charbon actif:.....	32
II.6.4	Propriétés superficielles du charbon actif:.....	33
II.6.5	Fonctions de surface:.....	33
III.	Photochimie : photolyse et procédés d'oxydation avancés:.....	34
III.1	Introduction:	34
III.2	Principes fondamentaux de la photochimie:	34
III.2.1	Absorption de la lumière:	35
III.2.2	Les Transformations photochimiques :.....	39
III.2.3	Le rendement quantique :.....	39
III.2.4	Processus photophysique:.....	40
III.3	Les procédés d'oxydation avancés :	42
III.3.1	Méthodes non-photochimiques :.....	42
III.3.1.1	L'ozonation :.....	42
III.3.1.2	La peroxydation :	42
III.3.1.3	Le procédé Fenton :.....	43
III.3.2	Méthodes photochimiques :.....	43
III.3.2.1	Photolyse directe :.....	43

III.3.2.2	Procédé H_2O_2 / UV (milieu homogène) :	44
III.3.2.3	La photo-peroxination ($O_3/H_2O_2/UV$) (milieu homogène) :	45
III.3.2.4	Procédé Photo-Fenton ($H_2O_2 / Fe^{2+} / UV$) (Photocatalyse homogène) :	45
III.3.2.5	Photocatalyse par les semi-conducteurs ($TiO_2...$) (milieu hétérogène) :	46
III.3.2.5.1	Principe de la photocatalyse :	46
III.3.2.5.2	Présentation du photocatalyseur (TiO_2):	47
Chapitre II : Matériels et méthodes expérimentales		49
I.	Introduction :	49
II.	Le vert de méthyle :	49
III.	Réactifs utilisés :	51
IV.	Dispositifs expérimentaux et modes opératoires:	51
IV.1	L'adsorption :	51
IV.2	La photolyse à 254 nm et 365 nm:	52
IV.3	La photocatalyse :	52
Chapitre III: Résultats et discussions		54
I.	Introduction :	54
II.	Dégradation photochimique du vert de méthyle :	54
II.1	Photolyse directe du VM :	54
II.1.1	Photolyse solaire du VM :	54
II.1.2	Photolyse par lampes UV :	57
II.1.2.1	Photolyse du VM par lampes UV à 254 nm :	57
II.1.2.1.1	Influence de la concentration initiale du VM (1 lampe) :	58
II.1.2.1.2	Influence du flux lumineux :	60
II.1.2.2	Photolyse du VM par lampe UV à 365 nm :	62
II.1.2.2.1	Influence de la concentration initiale du VM :	64
II.1.2.3	Etude comparative :	66

II.2	Photocatalyse du VM :.....	68
II.2.1	Adsorption du VM sur le TiO ₂ :	69
II.2.2	Influence de la concentration du TiO ₂ :.....	70
II.2.3	Influence de la concentration initiale du VM :	72
II.2.4	Influence de H ₂ O ₂ sur la photocatalyse du VM :.....	74
II.2.5	Effet de quelques sels sur la photocatalyse du VM :	78
II.2.5.1	Effet de NaCl :.....	78
II.2.5.2	Effet de Na ₂ SO ₄ :.....	80
II.3	Etude comparative :	81
II.4	Conclusion :.....	82
III.	L'adsorption du vert de méthyle :.....	83
III.1	Cinétique d'adsorption :.....	84
III.2	Influence de quelques paramètres sur l'adsorption :	85
III.2.1	Influence de la concentration initiale du colorant :.....	85
III.2.2	Influence de la vitesse d'agitation :.....	86
III.2.3	Influence de la masse du charbon actif sur l'adsorption :	87
III.3	Ordre cinétique de l'adsorption :.....	88
III.4	Isothermes d'adsorption :.....	90
III.4.1	Isotherme de FREUNDLICH :	91
III.4.2	Isotherme de LANGMUIR :.....	93
III.5	Conclusion :.....	94
	Conclusion générale	95
	Références bibliographiques :.....	97

Liste des figures :

Figure 1: Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux (38).	22
Figure 2: Allure des isothermes d'adsorption selon Gilles et al (41).....	24
Figure 3: modélisation de l'isotherme d'adsorption de Langmuir.....	27
Figure 4: isotherme d'adsorption $Q_e = f(C_e)$	28
Figure 5: linéarisation de l'équation de Freundlich $\ln Q_e = f \ln C_e$	29
Figure 6: courbe expérimentale de Freundlich $Q_e = f(C_e)$	30
Figure 7: Structure cristalline: (A) charbon actif, (B) graphite.....	32
Figure 8: Spectre des rayons Ultra - Violets et leurs effets (51).	35
Figure 9: Le diagramme de Jablonski.	41
Figure 10: Processus d'absorption de l'énergie photonique par un semi-conducteur.	47
Figure 11: Structure cationique du vert de méthyle.....	49
Figure 12: Spectre d'absorption du vert de méthyle.....	50
Figure 13: Courbe d'étalonnage du vert de méthyle.....	51
Figure 14: Photolyse solaire du VM ; $C_0 = 2$ ppm.....	55
Figure 15: Cinétique de la Photolyse solaire du VM ; $C_0 = 2$ ppm.	56
Figure 16: Photolyse du vert de méthyle à 254 nm ; 1 lampe ; $C_0 = 50$ ppm.....	57
Figure 17: Cinétique de la photolyse du VM ; 1 lampe ; $C_0 = 50$ ppm.....	58
Figure 18: Effet de la concentration initiale du VM sur sa photolyse à 254 nm.....	59
Figure 19: Cinétique de la photolyse du VM à 254 nm (1 lampe). Effet de la concentration initiale.	60
Figure 20: Effet de l'intensité lumineuse sur la photolyse du VM à 254 nm ; $C_0 = 50$ ppm.	61
Figure 21: Cinétique de la photolyse du VM. Effets du flux lumineux.....	61
Figure 22: Photolyse du vert de méthyle à 365 nm ; $C_0 = 50$ ppm.....	62
Figure 23: Cinétique de photolyse du vert de méthyle à 365 nm ; $C_0 = 50$ ppm.	63
Figure 24: Photolyse du VM à 365 nm ; effet de la concentration initiale.	64

Figure 25:Cinétique de la photolyse du VM à 365 nm. Effets de la concentration initiale	65
Figure 26:Etude comparative entre la photolyse du VM ($C_0 = 20$ ppm) à 365 et 254 nm.	66
Figure 27:Cinétique de dégradation du VM ($C_0 = 20$ ppm) à 365 et 254 nm.....	67
Figure 28:Spectre d'absorption du vert de méthyle.....	68
Figure 29:Evolution de l'adsorption du VM sur le TiO ₂	70
Figure 30:Photocatalyse du VM ; influence de la concentration du TiO ₂	71
Figure 31:Photocatalyse du VM ; influence de la concentration initiale.....	72
Figure 32:Cinétique de photocatalyse du VM ; influence de la concentration initiale.....	73
Figure 33:Photocatalyse du VM ; influence de H ₂ O ₂	74
Figure 34:Evolution thermique du mélange : VM (50 ppm), H ₂ O ₂ (10^{-1} M).....	75
Figure 35:Evolution thermique du mélange : VM (50 ppm), H ₂ O ₂ (10^{-2} M).....	76
Figure 36:Cinétique de dégradation du VM ; influence de H ₂ O ₂	77
Figure 37:Photocatalyse du VM ; effet des ions NaCl.....	78
Figure 38:Cinétique de dégradation du VM ; influence de NaCl.....	79
Figure 39:Photocatalyse du VM ; effet de Na ₂ SO ₄	80
Figure 40:Cinétique de dégradation du VM ; influence de Na ₂ SO ₄	81
Figure 41:Représentation des cinétiques de différentes photodégradations du VM.....	82
Figure 42:Cinétique d'adsorption du VM sur le charbon actif en poudre ; $C_0 = 20$ ppm.....	84
Figure 43:Cinétique d'adsorption du VM sur le charbon actif en poudre ; influence de la concentration initiale en VM.	86
Figure 44:Cinétique d'adsorption du VM sur le charbon actif en poudre ; influence de la vitesse d'agitation.....	87
Figure 45:Cinétique d'adsorption du VM sur le charbon actif en poudre ; influence de la masse de l'adsorbant.	88
Figure 46:Tracé de la forme linéaire du modèle cinétique du premier ordre.....	89
Figure 47:Tracé de la forme linéaire du modèle cinétique du deuxième ordre.....	90
Figure 48:Adsorption isotherme du vert de méthyle.	91
Figure 49:Modèle linéaire de FREUNDLICH.	92

Introduction Générale :

Depuis toujours et quelques soit le degré de développement de la société, l'eau a été la clé de tous les processus socio-économiques. Ce pendant, l'augmentation des activités agro-industrielles a engendré une menace grandissante sur la réserve planétaire en eau douce. En effet, les activités en question, génèrent une grande diversité de produits chimiques qui adhèrent le cycle de l'eau, mettant en péril notre fragile équilibre naturel. Souvent, les substances chimiques, contenues dans les eaux usées, sont difficiles à biodégrader et le manque, ou l'insuffisance de systèmes de traitement, mènent à leur accumulation dans l'écosystème.

L'organisation mondiale de la santé (OMS) considère que 80 % des maladies qui affectent la population mondiale sont directement véhiculées par l'eau : 400 millions de personnes sont atteintes en permanence de gastro-entérites, 160 millions de paludisme et 30 millions d'onchocercose.

La protection de l'environnement est devenue ainsi un enjeu économique et politique majeur et tous les pays du monde sont concernés par la sauvegarde des ressources en eau douce.

Le traitement des eaux usées s'est effectué, généralement, par procédés biologiques, se basant sur l'autoépuration naturelle des eaux. Des systèmes de traitement biologique de plus en plus perfectionnés ont été construits. Cependant, les stations de traitement biologiques ne peuvent pas traiter les substances difficilement biodégradables.

Durant les dernières décennies, beaucoup de recherches se sont intéressé aux nouvelles méthodes de décontamination, notamment l'adsorption et des méthodes d'oxydation.

Le présent travail, est une modeste contribution à l'étude de l'élimination d'un polluant organique (colorant vert de méthyle) en milieu aqueux. La progression de cette étude s'étale sur trois chapitres :

- Chapitre I : Une synthèse bibliographique relatant les différents types de colorants ainsi que leurs classifications et utilisations, les différentes méthodes d'élimination, notamment l'adsorption et les méthodes photochimiques.

- Chapitre II : Un aperçu sur le colorant étudié, les méthodes et les démarches expérimentales.
- Chapitre III : les résultats des manipulations, leurs schématisations ainsi que l'interprétation et la discussion.

Chapitre I:
Synthèse bibliographique

Chapitre I: Synthèse bibliographique

I. Généralités sur les colorants: définitions, classification, risques et traitement:

I.1 Introduction:

L'utilisation des teintures naturelles est très ancienne. De tout temps, l'homme a utilisé les colorants pour teindre ses vêtements, dans sa nourriture mais aussi pour la décoration de son habitation. Ainsi dès l'antiquité, il a su extraire les matières colorantes à partir de végétaux comme l'indigo et d'animaux comme le carmin, extrait de la cochenille (1). Ceci a contribué au développement du commerce entre les différentes peuplades de l'époque. Mais ce n'est qu'en 1856 que **William Henry Perkin**, en essayant de synthétiser la quinine artificielle, afin de soigner la malaria et en utilisant l'allyltoluidine, a réussi à produire l'aniline: un colorant basique. Ce fut la découverte de la première matière colorante synthétique (2).

Un colorant est défini comme étant une entité chimique capable de teindre une substance d'une manière durable. Cette entité colorante possède des groupements, appelés chromophores, qui lui confèrent la couleur et des groupements auxochromes qui permettent sa fixation. En effet, les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm). La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophores. Des exemples typiques les illustrant sont: C=C, C=O, N=N, N=O, C=S et les cycles aromatiques. Plus le groupement chromophore cède facilement un électron, plus la couleur est intense. Les colorants possèdent souvent des auxochromes tels que: OH, NH₂ et les halogènes. Ils contribuent ainsi à augmenter l'intensité de l'absorption donc de la couleur, en participant à l'extension de la conjugaison par l'intermédiaire de leur doublet libre, sans pour autant qu'ils n'absorbent dans le domaine de longueur d'onde du substrat (3).

Un colorant textile doit posséder, outre sa couleur propre, la propriété de teindre. Cette propriété résultant d'une affinité particulière entre le colorant et la fibre, est à l'origine des principales difficultés rencontrées lors des traitements. En effet, selon le type

d'application et d'utilisation, les colorants synthétiques doivent répondre à un certain nombre de critères afin de prolonger la durée de vie des produits textiles sur lesquels ils sont appliqués: résistance à l'abrasion, stabilité photolytique des couleurs, résistance à l'oxydation chimique (notamment les détergents) et aux attaques microbiennes. L'affinité du colorant pour la fibre est particulièrement développée pour les colorants qui possèdent un caractère acide ou basique accentué. Ces caractéristiques propres aux colorants organiques accroissent leur persistance dans l'environnement et les rendent peu disposés à la biodégradation (4).

A noter que: les colorants synthétiques sont fréquemment utilisés dans la vie quotidienne que ce soit dans le domaine industriel textile ou alimentaire et la production à l'échelle mondiale se chiffre à de centaines de milliers de tonnes. Il va de soit qu'une telle industrie n'est pas sans conséquent! En effet, les rejets industriels sont toxiques pour la plupart des organismes vivants. Malgré les techniques de traitement, il est très difficile de satisfaire les normes environnementales en question de seuils de toxicité!

I.2 Classification des colorants:

Actuellement les colorants sont répertoriés par leur couleur, par leur marque commerciale, par leur procédé d'application et par un code les caractérisant. Ce code est composé de chiffres et de lettres comme par exemple B = bleuâtre, R = rougeâtre, Y ou G ou J = Jaunâtre. Cette classification existe en détail dans le «*colour index*». Outre cela, les colorants qui sont particulièrement utilisés dans le textile, sont classés sous un nom de code indiquant leur classe, leur nuance ainsi qu'un numéro d'ordre (exemple: *C.I. acid yellow1*) (5). D'une manière générale, les principaux modes de classification des colorants reposent soit sur leur constitution chimique, soit sur leurs méthodes d'application aux différents substrats en outre: les fibres textiles, le papier, le cuir, les matières plastiques, etc. Le classement d'après la structure chimique s'appuie principalement sur la nature du chromophore, qui constitue le squelette de la molécule nécessaire à la coloration. Les auxochromes, quant à eux, sont des groupements ionisables. Ils permettent d'assurer la solubilité dans l'eau, mais surtout de créer une liaison plus ou moins solide entre le colorant et le substrat. C'est ainsi que les auxochromes définissent la classe tinctoriale.

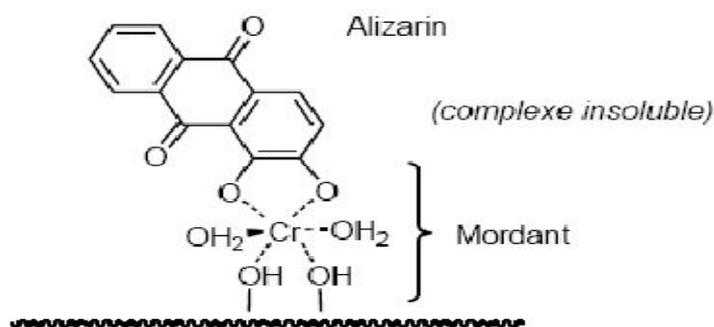
Dans cet écrit, nous allons aborder les deux classifications les plus rencontrées dans la littérature: la classification tinctoriale et la classification chimique. Néanmoins, d'autres classifications beaucoup plus générales sont établies, et ceci, selon l'origine des colorants: naturelle ou synthétique, selon leur usage: industriel ou alimentaire ou bien selon leur appartenance aux grandes familles chimiques: organique ou minérale (dans le dernier cas, on parle de pigments colorés).

I.2.1 Classification tinctoriale:

Cette classification permet aux utilisateurs professionnels, tels les teinturiers, de bien connaître le colorant en question. Il est clair que des informations comme la solubilité dans le bain de teinture, l'affinité vis-à-vis la fibre choisie et la nature de la fixation sont requises pour ce genre d'industrie. Les différentes classes tinctoriales de ces colorants se définissent de part leurs auxochromes, et sont, essentiellement, comme suit:

❖ Les colorants à mordants

Des colorants solubles qui nécessitent un traitement de mordantage pour pouvoir être fixés sur les fibres textiles par l'intermédiaire d'oxydes de certains métaux (Al, Fe, Co et



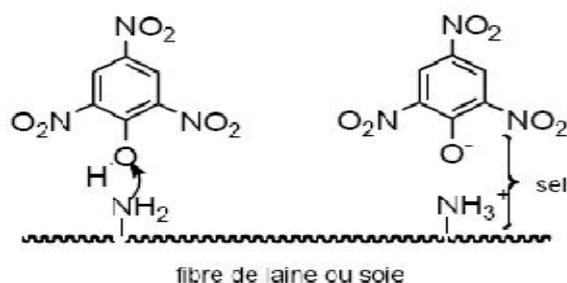
Cr). Cependant, le chrome est le métal le plus utilisé et pour ce, on les appelle «colorants chromatables». Ci-dessus est représenté un colorant à mordant qu'est l'alizarine et le complexe insoluble formé avec les fibres du tissu.

❖ Les colorants directs (ou substantifs)

Des colorants solubles dans l'eau présentant une grande affinité pour les fibres cellulosiques. Ces colorants contiennent ou sont capables de former des charges positives ou négatives qui sont électrostatiquement attirées par les charges des fibres. Leur affinité

est due aussi à leur forme linéaire et à la coplanarité des noyaux aromatiques. Ainsi le rouge Congo par exemple est capable de teindre directement le coton sans la participation d'aucun mordant. En outre, ces colorants permettent d'obtenir une grande variété de coloris et sont d'une application facile.

Illustration:



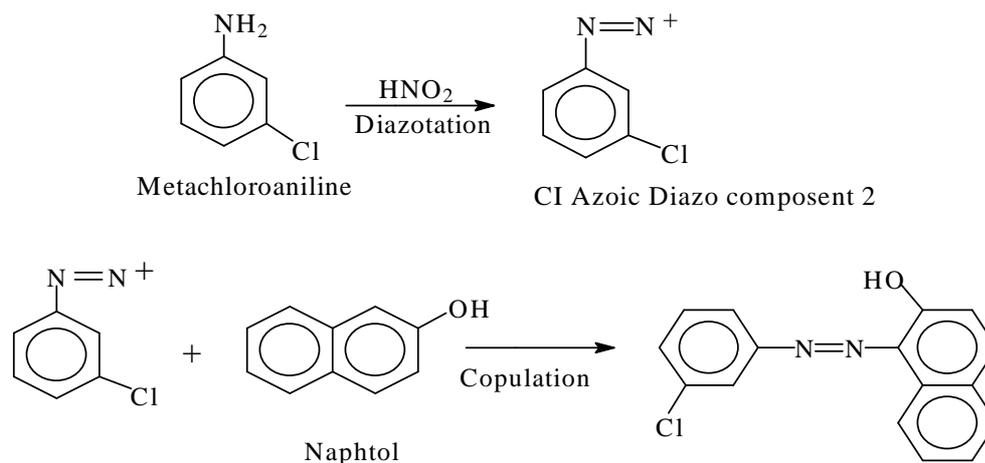
❖ Les colorants dispersés

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

❖ Les colorants azoïques insolubles ou développés

Des colorants générés à partir de réactions de diazotations-copulations. Ils permettent d'obtenir, sur les fibres cellulosiques des nuances vives et résistantes. Au cours d'une première étape, le support textile est imprégné d'une solution de naphтол (copulant). Les précurseurs de la molécule suffisamment petits pour diffuser dans les pores et les fibres sont ensuite traités avec une solution de sel de diazonium qui, par réaction de copulation entraîne le développement immédiat du colorant azoïque. En effet, cette gamme de colorants est insoluble dans l'eau. Elle est très utilisée dans la coloration des peintures et des matières plastiques. Cependant, elle ne présente aucune affinité pour les fibres textiles. Pour ce, les pigments nécessitent un liant pour pouvoir être fixés à la surface des fibres comme cité ci-dessus (1).

Illustration:



❖ Les colorants de cuve

Des colorants insolubles qui doivent être transformés en leucodérivés par réduction alcaline. La teinture se termine par la réoxydation in situ du colorant sous sa forme insoluble initiale. Cette classe de colorants est réputée pour sa bonne résistance aux agents de dégradation.

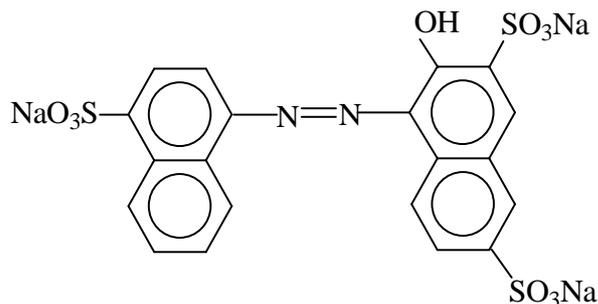
❖ Les colorants réactifs

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

❖ Les colorants acides ou anioniques

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

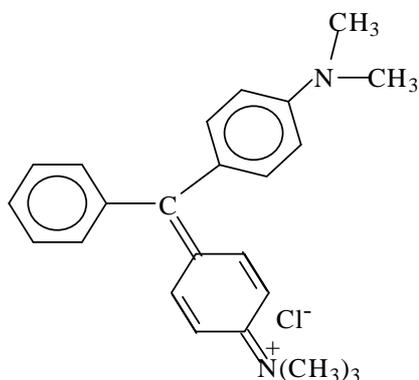
Exemple:



❖ Les colorants basiques ou cationiques

Des colorants essentiellement constitués de sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. Les liaisons se font entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres. Cependant ils résistent mal à l'action de la lumière, et, de ce fait, ils ne peuvent être utilisés pour la teinture des fibres naturelles. En phase de disparaître de la teinture de la laine et de la soie, ces colorants ont bénéficié d'un regain d'intérêt avec l'apparition des fibres acryliques, sur lesquelles ils permettent des nuances très vives et résistantes.

Exemple:



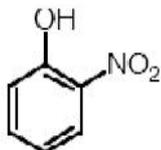
I.2.2 Classification chimique:

D'une manière plus générale, les colorants peuvent être classés selon leurs groupements chromophores. Sur-ce, on obtient un bon nombre de familles chimiques et qui sont principalement les suivantes:

❖ **Les colorants nitrés et nitrosés**

Des colorants formant une classe de substances très limitée en nombre et relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés, du fait que leur prix est très modéré. Ceci est lié à la simplicité de leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe «nitro» (-NO₂) en position ortho d'un groupement électrodonneur (hydroxyle ou groupes aminés).

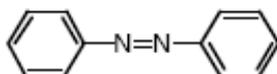
Exemple :



❖ **Les colorants azoïques**

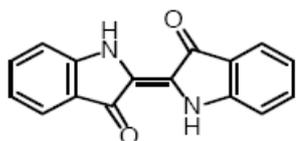
Des colorants caractérisés par la présence au sein de la molécule d'un groupement azoïque (-N=N-) reliant deux noyaux benzéniques. Cette catégorie de colorant est actuellement la plus répandue sur le plan de l'application, puisqu'elle représente plus de 50% de la production mondiale de matières colorantes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

Exemple:



❖ **Les colorants indigoïdes**

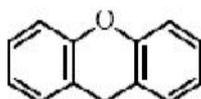
Des colorants tirant leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues séléniés, soufrés et oxygénés du bleu indigo provoquent d'importants effets hypochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise. Les substances indigoïdes sont utilisées comme colorants dans le domaine du textile, comme additifs dans le domaine pharmaceutique, la confiserie, ainsi que dans des diagnostics médicales (8).



❖ **Les colorants xanthènes**

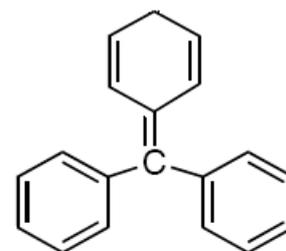
Des colorants constituant les dérivés de la fluorescéine halogénée. Ils sont dotés d'une intense fluorescence. Leur propriété de marqueurs lors d'accident maritime ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines est, malgré tout, bien établie. Ils sont aussi utilisés comme colorants en alimentaire, cosmétique, textile et impression (9).

Exemple:



❖ **Les colorants triphénylméthanés**

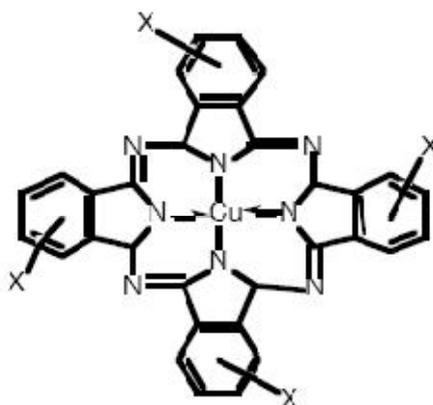
Des colorants qui dérivent du triphénylméthane, un hydrocarbure possédant trois cycles phényles liés à un carbone central. On trouve cette structure de base dans un grand nombre de composés organiques colorés. Les colorants triphénylméthanés et leurs dérivés hétérocycliques constituent la plus ancienne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



❖ **Les colorants phtalocyanines**

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

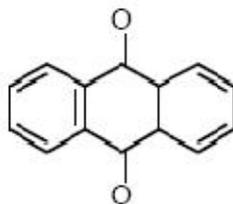
Exemple:



❖ Les colorants anthraquinoniques

Des colorants qui sont, d'un point de vue commercial, les plus importants après les colorants azoïques. Leur formule générale dérivée de l'anthracène, montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes «hydroxyle» ou «amino». Ces produits sont utilisés pour la coloration des fibres polyester, acétate et triacétate de cellulose.

Exemple:



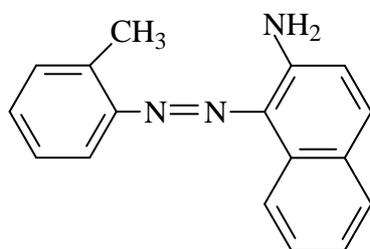
I.3 Aperçu sur les colorants alimentaires:

Etant donné l'emploi massif de colorants dans l'alimentation (particulièrement les azoïques) et devant les risques de toxicité qu'ils peuvent engendrer chez l'être humain, les pouvoirs publics se sont attachés à légiférer leur utilisation et à les classifier. Ainsi depuis longtemps, un effort a été consenti dans le but d'établir une classification des différents colorants. La plus ancienne est la «C.X-Rose Colour Index» de 1924; est venue ensuite celle de **shültz** en 1931 et enfin celle de la D.F.G en 1957. Actuellement, les pays de la communauté européenne ont intégré les colorants dans la classification générale des additifs. Ils portent des numéros de 100 à 199 et sont précédés des deux lettres CE (par exemple CE.100 à 199). Cependant cette classification ne tient compte que des colorants

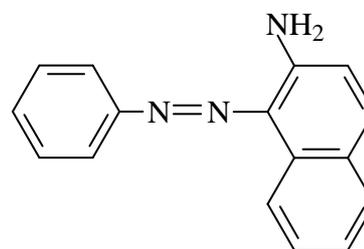
utilisés actuellement où depuis peu de temps. Les domaines d'utilisation sont, entre autres (10):

- La confiserie pour les bonbons, dragées, pâtes de fruits.
- La liqueur telles les liqueurs vertes, mauves, roses, etc....
- La pâtisserie, tant pour les gâteaux et les tartes que pour les biscuits secs.
- La siroperie et la limonaderie.
- La fromagerie, le beurre et la margarine (coloration en jaune).

Ci-dessous, on trouve schématisées, deux molécules colorantes de structures azoïques, utilisées dans l'industrie du beurre et de la margarine:



Le jaune OB



Le jaune AB

I.4 Toxicité des colorants:

Les rejets d'effluents des industries textiles, chargés en colorants, dans les rivières, peuvent nuire grandement aux espèces animales, végétales ainsi qu'aux divers micro-organismes vivant dans ces eaux.. Cette toxicité donc, pourrait être liée à la diminution de l'oxygène dissout dans ces milieux. Par ailleurs, Leur très faible biodégradabilité, due à leur poids moléculaire élevé et à leurs structures complexes, leurs confère un caractère toxique pouvant être élevé ou faible. De ce fait, ils peuvent persister longtemps dans ce milieu, engendrant ainsi des perturbations importantes dans les différents mécanismes naturels existant dans la flore (diminution du pouvoir d'auto épuration des cours d'eau, inhibition de la croissance des végétaux aquatiques...) et dans la faune (décimation d'une certaines catégories de poissons, de microorganismes...). Dans ces conditions, la dose létale (DL50) reste le meilleur paramètre pour évaluer les effets toxiques causés par ces déversements. Ainsi une (DL50) signifie la mort de 50% d'espèces animales testés en

expérimentation (11). Les dangers liés aux rejets textiles sont pour une part à court terme (dangers évidents) et d'autre part, à long terme.

Pour la première partie, on distingue:

L'eutrophisation: Sous l'action des microorganismes, les colorants libèrent des nitrates et des phosphates dans le milieu naturel. Ces ions minéraux introduits en quantité trop importante peuvent devenir toxiques pour la vie piscicole et altérer la production d'eau potable. Leur consommation par les plantes aquatiques accélère la prolifération anarchique de ces derniers et conduit à l'appauvrissement en oxygène, par inhibition de la photosynthèse dans les strates les plus profondes des cours d'eau et des eaux stagnantes.

La sous-oxygénation: Lorsque des charges importantes de matière organique sont apportées au milieu via des rejets ponctuels, les processus naturels de régulation ne peuvent plus compenser la consommation bactérienne d'oxygène. **Manahan** (12) estime que la dégradation de 7 à 8 mg de matière organique par des micro-organismes suffit pour consommer l'oxygène contenu dans un litre d'eau.

La couleur, la turbidité, l'odeur: L'accumulation des matières organiques dans les cours d'eau induit l'apparition de mauvais goûts, prolifération bactérienne, odeurs pestilentielles et colorations anormales. **Willmott et al** (13) ont évalué qu'une coloration pouvait être perçue par l'œil humain à partir de $5 \cdot 10^{-6}$ g/L. En dehors de l'aspect inesthétique, les agents colorants ont la capacité d'interférer avec la transmission de la lumière dans l'eau, bloquant ainsi la photosynthèse des plantes aquatiques.

Les dangers à long terme sont les plus menaçants car moins apparents! Et on distingue:

La persistance: Les colorants organiques synthétiques sont des composés impossibles à épurer par dégradations biologiques naturelles (14). Cette persistance est en étroite relation avec leur réactivité chimique. Notons aussi que par exemple, les composés insaturés sont moins persistants que les saturés, les alcanes sont moins persistants que les aromatiques...

La bioaccumulation: Si un organisme ne dispose pas de mécanismes spécifiques, soit pour empêcher la résorption d'une substance, soit pour l'éliminer une fois qu'elle est absorbée, cette substance s'accumule. Les espèces qui se trouvent à l'extrémité supérieure

de la chaîne alimentaire, y compris l'homme, se retrouvent exposées à des teneurs en substances toxiques pouvant être jusqu'à mille fois plus élevées que les concentrations initiales dans l'eau.

Le cancer: Si la plupart des colorants ne sont pas toxiques directement, une portion significative de leurs métabolites l'est (15). Leurs effets mutagènes, tératogène ou cancérigène apparaissent après dégradation de la molécule initiale en sous-produits d'oxydation: amine cancérigène pour les azoïques (16), leuco-dérivé pour les triphénylméthanes (17).

Les sous produits de chloration (SPC): Le chlore utilisé pour éliminer les microorganismes pathogènes réagit avec la matière organique pour former des trihalométhanes (THM) (18) pouvant atteindre plusieurs centaines de mg/L. Les SPC sont responsables de développement de cancer du foie, des poumons, des reins et de la peau chez l'homme (19).

De même, L'emploi des colorants dans l'industrie alimentaire, particulièrement les synthétiques, se déroule depuis plus d'un siècle. L'histoire a montré que l'usage de ses produits répondait à des considérations socio-psychologiques (l'homme a toujours cherché à se vêtir et à se nourrir selon ses goûts) et économiques. Pour ce dernier point, il faut signaler que le profit, qui est pratiquement l'unique objectif du producteur, a poussé ce dernier à intégrer plusieurs colorants dans les divers procédés de fabrication des aliments. Ce qui a engendré des problèmes de santé pour l'homme, à cause de la toxicité de ces composés (10).

En effet, la toxicité de ces entités chimiques a été bien dévoilée. Dans le domaine alimentaire: **Lock** (1959) a montré l'existence de réaction à la tartrazine. Quelques années plus tard, **Juhlin** (1972) a relevé des cas d'asthme et d'éruptions cutanées (urticaires) en présence de tartrazine. **Gatelain**(1977) a signalé des syndromes d'allergie digestive à la suite de la consommation d'aliments contenus dans ce colorant. L'erythrosine est un colorant utilisé abondamment pour colorer les confiseries de toutes sortes. **Clement** a montré que ce composé a provoqué des cas importants d'allergie chez les personnes sensibles et chez celles qui en font un large produit de consommation (les enfants par exemple).

Le Jaune AB et le Jaune OB utilisés dans la coloration du beurre et de la margarine sont assez toxiques. Leur nuisance se manifeste par certains symptômes tels que:

- Irritation du tube digestif.
- Diminution de la croissance.
- Augmentation du poids des reins et du foie.

Les colorants cationiques peuvent également exercer des actions néfastes sur l'organisme humain :

- Le bleu de méthylène peut entraîner des cas d'anémie après une absorption prolongée.
- Les dérivés du triphénylméthane provoquent l'eczéma et des troubles gastriques (diarrhées).

Et puis concernant la pollution de l'industrie textile, il a été montré que:

- Les algues peuvent être inhibés (à 35%) ou stimulés (à 65%) par les rejets d'effluents dans les industries textiles. Ces résultats ont été obtenus lors des prélèvements effectués sur la coté Est des U.S.A (11).
- Le colorant "noir de l'uxanthol G" est très nocif pour les jeunes guppies à la concentration de 5mg/l. (20).
- La fuchsine inhibe la croissance des algues et des petits crustacés pour des concentrations minimales de 1mg/l et 20mg/l respectivement.
- Le bleu de méthylène est toxique pour les algues et les petits crustacés à partir des concentrations de 0,1 mg/l et 2 mg/l respectivement.
- Le bleu de victoria, le violet de méthyle, le noir anthracite BT et le vert diamant sont très toxiques pour la faune et la flore à partir de concentrations de 1mg/l (20).
- Les colorants cationiques (ou basiques) sont généralement très toxiques et résistent à toute oxydation. En effet, d'autres études ont montré que le colorant cationique (sandocryl orange) est très toxique pour les micro-organismes. En effet, après un temps de contact de 5 jours, le taux d'inhibition a été de l'ordre de 96,5%. Ce taux, est cependant plus faible avec le colorant acide, le Lanasyn Black (32,8%) et pratiquement nul avec un autre colorant de cette même famille, le sandolan (11).

On peut juger, donc, que le traitement des effluents chargés en colorants est indispensable pour la sauvegarde de l'environnement, donc de l'homme.

I.5 Méthodes de traitement des colorants (action curative):

Le problème assujéti à la pollution induite par les colorants est principalement lié aux rejets textiles. Le traitement de ces derniers, compte tenu de l'hétérogénéité de leur composition, conduira toujours à la conception d'une chaîne de traitement assurant l'élimination des différents polluants par étapes successives. En effet, au cours des différentes étapes de teinture, des quantités plus ou moins importantes de colorants sont perdues par manque d'affinité avec les surfaces à teindre ou à colorer. Comme nous avons pu le voir auparavant, ces rejets organiques sont toxiques et nécessitent une technique de dépollution adaptée. La chaîne de traitement comporte une première étape qui consiste à éliminer la pollution insoluble par l'intermédiaire de prétraitements (dégrillage, dessablage, déshuilage..) et/ou de traitements physiques ou physico-chimiques assurant une séparation solide/liquide. Les techniques de dépollution intervenant le plus couramment en second lieu dans les industries textiles d'après **Barclay** et **Buckley** (21) et **Kurbus** et **al** (22) se divisent en trois catégories:

- Des procédés physiques comportant des méthodes de précipitation (coagulation, floculation, sédimentation), l'osmose inverse-filtration, l'adsorption (sur charbon actif) et puis l'incinération.
- Des procédés chimiques, avec l'oxydation (oxygène, ozone, oxydants tels le NaOCl, H₂O₂), les méthodes complexométriques, l'utilisation de la résine échangeuse d'ions et puis la réduction (usant par exemple de Na₂S₂O₄).
- Des procédés biologiques, en utilisant un traitement aérobie (présence d'oxygène) ou un traitement anaérobie (absence d'oxygène).

Quelques procédés sont abordés ci-dessous:

I.5.1 Les procédés physiques:

I.5.1.1 Méthodes physico-chimiques: coagulation – floculation:

C'est des processus physicochimiques par lesquels des particules colloïdales ou des solides en fine suspension sont transformés, par des flocculants chimiques, en espèces plus

visibles et séparables, dites: floccs. Malheureusement, cette méthode ne peut être utilisée pour les colorants fortement solubles dans l'eau. Les coagulants inorganiques tels que l'alun donnent les résultats les plus satisfaisants pour la décoloration des effluents textiles contenant des colorants dispersés, de cuve et soufrés, mais sont totalement inefficaces pour les colorants réactifs, azoïques, acides et basiques (23). Beaucoup d'investissements sont nécessaires pour cette méthode car des quantités de boue importantes résultent de ce procédé et la réutilisation ou la régénération de celle-ci semble la seule issue.

I.5.1.2 Filtration sur membrane:

C'est une filtration où on utilise une membrane semi perméable dont le diamètre des pores est bien défini, d'une manière que tous les polluants ayant des diamètres supérieurs seront retenus. Cette technique est largement utilisée dans le dessalement de l'eau de mer. Dans ce procédé, on distingue: la microfiltration, l'ultrafiltration, la nanofiltration ou encore l'osmose inverse. En ce qui concerne le traitement des bains de teinture, la nanofiltration est la méthode usuelle et la membrane agit comme un filtre moléculaire. D'autre part, pour les matériaux colloïdaux tels que les colorants dispersés ou de cuve, on procède par microfiltration utilisant une membrane écran (24).

I.5.1.3 Adsorption:

C'est un procédé qui consiste à transférer le polluant de son milieu d'origine ou la phase fluide (liquide ou gazeuse) vers la surface de l'adsorbant (solide). Ce mode de traitement reste, malgré tout, très limité pour l'élimination de tous les colorants. Seuls, les colorants cationiques, les colorants à mordant, les dispersés, réactifs et de cuve sont éliminés par cette technique (25), même en faisant appel au charbon actif, considéré comme l'adsorbant le plus efficace. Pour décrire les mécanismes de ce phénomène, plusieurs modèles théoriques ont été élaborés.

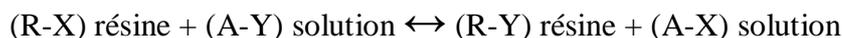
I.5.2 Les procédés chimiques:

Les méthodes d'élimination chimiques, contrairement aux méthodes physiques, sont des méthodes destructives. Les polluants ou les molécules polluantes mères, ne sont pas existantes à la fin du traitement. Ceci dit, on distingue beaucoup de procédés chimiques, notamment les techniques d'oxydation qui sont généralement appliquées, pour le

traitement des composés organiques, dits dangereux, présents en faibles concentrations, en prétraitement, avant les procédés biologiques pour diminuer la charge polluante, pour le traitement des eaux usées chargées de constituants résistants aux méthodes de biodégradation, en post-traitement pour réduire la toxicité aquatique (26)...

Les méthodes d'élimination telles que la photolyse ou les méthodes d'oxydation avancées, en milieu homogène ou hétérogène, seront abordées plus loin. Mais pour lors, nous allons présenter une méthode chimique dite: échange d'ions ou méthode de séparation.

L'échange ionique est un procédé d'élimination de polluants du type organique et inorganique existant en milieu aqueux. Il est basé sur la substitution d'un élément par un autre, entre deux phases indépendantes, l'une solide et l'autre liquide.



(X, Y) étant les espèces échangeables et A le solvant.

Il existe différents types d'échangeurs :

- Les échangeurs cationiques forts où les sites sont des groupements sulfonâtes.
- Les échangeurs cationiques faibles où les sites sont des groupements carboxyliques.
- Les échangeurs anioniques où les sites sont des groupements amines.
- Les échangeurs inertes qui possèdent la caractéristique essentielle de fixer les composés à éliminer.

Le principe de l'échange demeure lié principalement aux interactions électrostatiques (attraction) et aux forces de **Van der Waals** (affinité). L'échange d'ion peut être appliqué dans les cas suivants:

- Rétention des métaux lourds toxiques (Cd^{2+} , Pb^{2+} ...).
- Rétention d'espèces anioniques telles que les nitrates, les sulfates etc....
- Élimination des colorants cationiques et anioniques (27).
- Adoucissement des eaux (élimination du Ca^{2+} et Mg^{2+}).

Des travaux récents ont permis de mettre en évidence l'efficacité d'élimination de 3 types de colorants (rouge, bleu et jaune) par échange d'ions sur une résine du type Amberlite IR 120. Rappelons que ces colorants sont utilisés dans le domaine textile. Les

quantités échangées par gramme d'échangeur sont de l'ordre de 53,42 mg/g pour le colorant rouge, de 24,00 mg/g pour le colorant bleu et enfin de 122,70 mg/g pour le colorant Jaune (11).

I.5.3 Les procédés biologiques:

Le traitement biologique est une méthode, faisant appel à des micro-organismes, qui pourrait être nécessaire à la dégradation des composés organiques synthétiques tels que les colorants. Ce procédé peut conduire soit à une biodégradation totale et aboutir au carbone minéral (CO₂) et à la formation de molécules d'eau (H₂O), comme produits de traitement, soit à une biodégradation incomplète, pouvant aboutir à un, ou plusieurs composés ayant une structure différente de la molécule mère. Cependant, bon nombre de colorants synthétiques utilisés dans le domaine textile se sont avérés résistants à la biodégradation (11). Les procédés biologiques sont souvent assistés par des mesures telles que la D.B.O (demande biologique en oxygène) et de la D.C.O (demande chimique en oxygène). Principalement, on distingue deux méthodes de biodégradation: aérobie et anaérobie.

I.5.3.1 Traitement aérobie:

C'est un traitement biologique usant de micro-organismes, en présence d'oxygène. Des réacteurs dits à lits bactériens sont utilisés pour cet effet. Ils sont constitués d'une unité de boue activée où les polluants sont décomposés par des bactéries aérobies. Après épuration, la boue est séparée des eaux usées par sédimentation dans un décanteur. Une partie des eaux est recyclée et le surplus est évacué après pressage ou centrifugation. Ce procédé est resté longtemps un moyen pour dégrader un grand nombre de polluants organiques Il s'est avéré efficace pour une certaine catégorie de rejets textiles (28). Notons cependant que des colorants tels que les azoïques, les colorants acides et les colorants réactifs se sont révélés persistants à ce mode de traitement (29).

I.5.3.2 Traitement anaérobie:

En l'absence d'oxygène, la digestion anaérobie des composés organiques conduit à la formation du dioxyde de carbone, du méthane et de l'eau. Ce procédé est d'une grande efficacité dans le traitement des effluents très chargés, caractérisés par une DCO relativement élevée. Ce procédé utilisé dans les stations d'épuration des eaux, permet de

produire des quantités importantes de méthane. Ce dernier est utilisé comme source d'énergie notamment pour le chauffage et l'éclairage. Des études ont montré que la réduction voire la disparition de la couleur n'est pas synonyme d'une minéralisation totale des colorants. Par-contre, la formation de composés intermédiaires plus toxiques, notamment des amines a été signalée (30) (20).

Jusqu'ici, nous avons brièvement abordé le sujet de la pollution induite par les colorants synthétiques, notamment ceux utilisés dans le domaine industriel (textile). Après avoir contemplé quelques types de ces substances, les dangers directs ou à long terme liés à leur dispersion dans la nature, la menace toxique qu'ils représentent et quelques procédés utilisés pour le traitement des effluents, on propose de définir et détailler les méthodes de traitement qui seront utilisées dans ce travail telles que l'adsorption et les méthodes photochimiques.

II. L'adsorption:

Comme nous l'avons brièvement souligné auparavant, l'adsorption à l'interface soluté/solide est un phénomène de nature physique ou chimique par lequel des molécules présentes dans l'effluent liquide ou gazeux, se fixent à la surface d'un solide (31). Ce phénomène dépend à la fois de cette interface et des propriétés physico-chimiques de l'adsorbât (32). Il est aussi: spontané et provient de l'existence, à la surface du solide, de forces non compensées, qui sont de nature physique ou chimique. Ces forces conduisent respectivement à deux types d'adsorption: chimisorption et physisorption. Plus de détails sont évoqués ci-dessous:

II.1 Différents types d'adsorption:

II.1.1 L'adsorption physique (physisorption):

La physisorption ou adsorption physique est un processus caractérisé par des énergies relativement peu importantes (force de **Van Der Waals**) entre la matrice solide et le substrat. C'est aussi un processus réversible et aucune modification de la structure de la molécule adsorbée n'en résulte. Ce phénomène se produit se à basses températures et pour des énergies de l'ordre de 10 Kcal/mole tout au plus. Cependant **Matson** et **Mark** (33) préfèrent utiliser le terme d'**adsorption non spécifique**, due aux forces de **Van Der Waals**

(attraction) et qui interviennent essentiellement entre la surface carbonée du support et le soluté.

II.1.2 L'adsorption chimique (chimisorption):

L'adsorption chimique ou chimisorption résulte de la formation d'une liaison chimique entre l'adsorbant et le substrat. Celle-ci peut être covalente ou ionique. Comparativement à l'adsorption physique, elle met en jeu des énergies d'adsorption plus élevées, qui sont de l'ordre de 100 Kcal/mole. Ce processus se produit à hautes températures, de plus, il est caractérisé par son irréversibilité. Comme pour la physisorption **Matson et al** (34) (35) préfère employer le mot d'**adsorption spécifique**, qualifiant le phénomène qui résulte de la présence de groupements fonctionnels oxygénés, se trouvant sur les contours de tout le réseau cristallin. Dans ces conditions, ces derniers peuvent être à l'origine de l'interaction se produisant entre les diverses molécules organiques et la surface du matériau (charbon actif), conduisant, en fin, à la formation de complexes.

Cependant, la distinction entre les deux types d'adsorption n'est pas toujours facile. En effet, les énergies mises en jeu dans les physisorptions fortes rejoignent celles qui interviennent dans les chimisorptions faibles. Aussi, on note que la matière adsorbante la plus citées et la plus utilisées est le «charbon actif» et c'est cette structure que nous allons essayer de détailler dans ce qui suit.

II.2 Paramètres influençant l'adsorption:

Certains paramètres peuvent influencer le processus d'adsorption et notamment la capacité et la cinétique de rétention. On peut citer:

- La température qui définit la nature de l'adsorption.
- La structure de l'adsorbant et taille de ses particules qui jouent un rôle déterminant dans la fixation du substrat. En effet plus la taille des particules est petite, plus on a de surfaces de contact. Ce qui va donc augmenter le pouvoir de rétention. Mais aussi, cette surface s'accroît lorsque le support est poreux.
- La taille des molécules de l'adsorbat qui peut influencer grandement le processus d'adsorption par leur disposition sur la surface du matériau (36) (37).

II.3 Aperçu sur le mécanisme d'adsorption:

L'adsorption se produit principalement en quatre étapes. Ci-dessous, sont schématisés les différents domaines dans lesquels peuvent se trouver les molécules organiques ou inorganiques en processus d'adsorption:

- Diffusion de l'adsorbât, de la phase liquide externe, vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant.
- Diffusion extragranulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains).
- Transfert intragranulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des graines vers les sites actifs).
- Réaction d'adsorption au contact des sites actifs. Une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile.

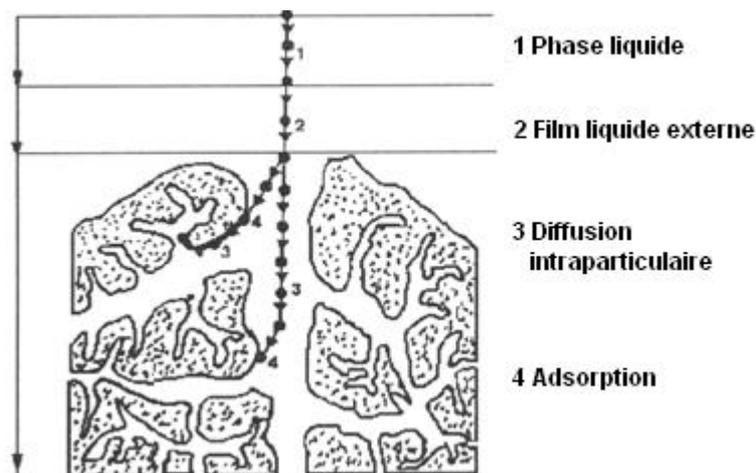


Figure 1: Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux (38).

Le calcul de la constante d'adsorption (K_{ad}) est obtenu à partir d'un modèle cinétique simple (**Lagergren**):

$$\frac{dQ}{dt} = K_{ad}(Q_e - Q_t)^\alpha$$

Avec:

Q_e : Capacité d'adsorption à l'équilibre.

Q_t : Capacité D'adsorption à l'instant t

K_{ad} : Constante de vitesse d'adsorption du substrat.

α : Ordre de la réaction.

Dans le cas où $\alpha = 1$ (le cas le plus fréquent) une linéarisation peut conduire à la détermination et la constante K_{ad} , à condition que les valeurs expérimentales soient vérifiées. Après intégration, on trouve :

$$\frac{dQ_e}{Q_e - Q_t} = K_{ad} dt \Rightarrow \ln(Q_e - Q_t) = -K_{ad}t + \ln Q_e$$

La constante K_{ad} est déterminée graphiquement en représentant:

$$\ln(Q_e - Q_t) = f(t)$$

II.4 Capacité d'adsorption:

La capacité d'adsorption d'un adsorbant est définie comme étant la quantité de substrat (masse ou volume) adsorbée, par unité de poids d'adsorbant, pour une température donnée. Cela nécessite la prise en compte de nombreux paramètres aussi bien pour l'adsorbat (taille des molécules, solubilité dans l'eau, etc....) que pour l'adsorbant (surface spécifique, structure et type de particules le constituant etc....). La capacité d'adsorption peut être généralement exprimée par la relation suivante (39):

$$Q = \frac{(C_0 - C_t)}{m} V$$

Q : Capacité d'adsorption du support (mg/g).

C_0 : Concentration initiale du substrat (mg/l) à $t = 0$.

C_t : Concentration du substrat (mg/l) à l'instant « t » du processus d'adsorption.

V : Volume de la solution (substrat) (litre).

m : Masse du support (g).

D'autres facteurs comme le pH, la température et la force ionique (effet de sels) peuvent influencer la capacité d'adsorption (39) (40).

II.5 Isothermes d'adsorption:

Les isothermes d'adsorption sont des courbes expérimentales qui représentent les variations (masse ou volume) du substrat adsorbé (gaz ou liquide), par poids d'adsorbant, en fonction de la concentration (en phase liquide) ou de la pression (en phase gazeuse). Elles sont exprimées généralement par des équations mathématiques, non cinétiques. Ces expressions mathématiques sont obtenues à partir d'expériences réalisées en réacteur statique (39) (40). Elles permettent essentiellement:

De déterminer le taux de recouvrement de la surface d'un support par un substrat.

D'identifier le type d'adsorption pouvant se produire.

De choisir l'adsorbant qui conviendrait le mieux à la rétention de l'adsorbat.

Il convient, Cependant, de mentionner que les isothermes d'adsorption n'expliquent pas les mécanismes de celle-ci. Ils permettent seulement une comparaison entre différents systèmes (39).

II.5.1 Classification des isothermes d'adsorption:

Expérimentalement, on distingue quatre principales classes d'isotherme d'adsorption: la classe **S** (Sigmoide), la classe **L** (Langmuir), la classe **H** (Haute affinité) et la classe **C** (partition Constante). Ci-dessous, sont schématisées, ces différentes isothermes avec de brèves définitions:

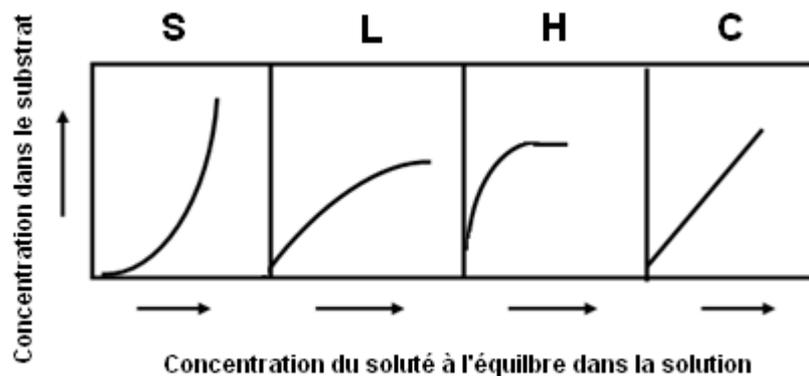


Figure 2: Allure des isothermes d'adsorption selon Gilles et al (41)

Cette classification tient compte, entre autre, d'un certain nombre d'hypothèses (42):

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

Enfin, les interactions attractives ou répulsives entre les molécules adsorbées se manifestent d'une façon notable dans le phénomène d'adsorption.

❖ **La classe L:**

Les isothermes de classe **L** présentent, à faible concentration en solution, une concavité tournée vers le bas. Ceci se traduit par une diminution des sites libres au cours de la progression de l'adsorption. Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles. Elle est souvent observée lors de l'adsorption horizontale des molécules, ce qui minimise leur attraction latérale. Cette figure peut également apparaître quand les molécules sont adsorbées verticalement et lorsque la compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté est faible. Sur ce, l'adsorption des molécules isolées est assez forte pour rendre négligeable, les interactions latérales.

❖ **La classe S:**

Les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut. Les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules (adsorption coopérative). Ceci est dû aux molécules qui s'attirent par des forces de **Van Der Waals**, et se regroupent en îlots dans lesquels elles se tassent les unes contre les autres. Ce comportement est favorisé, d'une part, quand les molécules du soluté sont adsorbées verticalement comme c'est le cas des molécules possédant un seul groupe fonctionnel et d'autre part, quand les molécules se trouvent en compétition d'adsorption forte avec le solvant (43).

❖ **La classe H:**

La partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution. Ce phénomène se

produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes. L'isotherme de classe H est aussi observée lors de l'adsorption de micelles ou de polymères formées à partir des molécules de soluté (43).

❖ **La classe C:**

Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à un palier. La linéarité montre que le nombre de sites libres reste constant au cours de l'adsorption. Ceci signifie que les sites sont créés au cours de l'adsorption. Ce qui implique que les isothermes de cette classe sont obtenues quand les molécules de soluté sont capables de modifier la texture du substrat en ouvrant des pores qui n'avaient pas été ouverts préalablement par le solvant (43).

II.5.2 Modèles d'isothermes:

Plusieurs modèles ont été proposés pour l'étude de l'adsorption. Ces derniers expriment la relation entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant à une température donnée. On exprime, ci-dessous, les deux principales lois, les plus utilisées, celle de **Langmuir** (1918) et celle de **Freundlich** (1962):

II.5.2.1 Isotherme de Langmuir:

La théorie de **Langmuir** (1918) a permis l'étude de l'adsorption de molécules de gaz sur des surfaces métalliques (39) (44). Elle repose sur les hypothèses suivantes (32):

- l'adsorption se produit sur des sites localisés d'égale énergie.
- l'adsorption se produit en monocouche.
- Il n'y a pas d'interaction latérale entre les molécules adsorbées à la surface.
- La réaction est réversible (c'est-à-dire qu'il y a équilibre entre l'adsorption et la désorption).

L'isotherme de Langmuir est représentée par l'équation suivante:

$$Q_e = \frac{Q_0 \cdot aC_0}{1 + aC_e}$$

Avec :

Q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre par unité de poids de l'adsorbant.

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

a : Coefficient d'adsorption.

C_e : Concentration du substrat à l'équilibre.

La transformée linéaire de ce modèle a pour équation:

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1 + aC_e}{Q_0 \cdot C_e} = \frac{1}{Q_0 \cdot aC_e} + \frac{1}{Q_0}$$

Cela permet de déterminer les paramètres: Q_0 et a .

En représentant:

$$\frac{1}{Q_e} = f\left(\frac{1}{C_e}\right)$$

Nous pouvons déduire ainsi:

Q_0 , à partir de l'ordonnée à l'origine.

a , à partir de la pente.

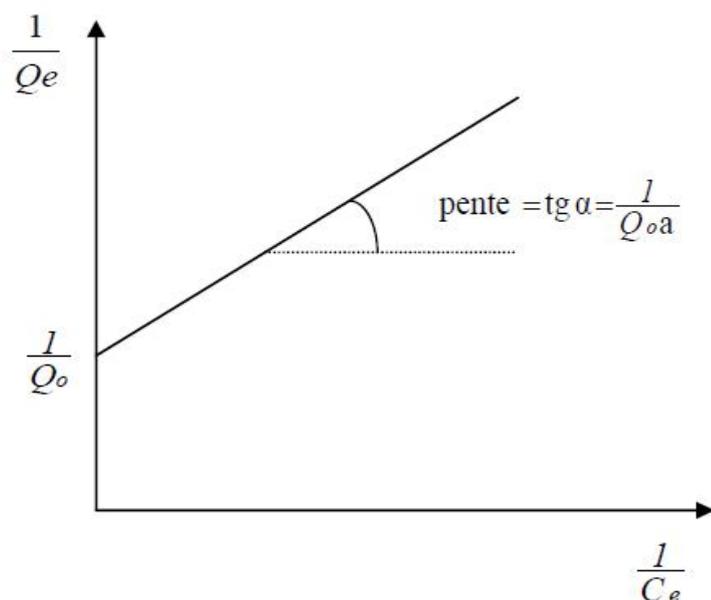


Figure 3:modélisation de l'isotherme d'adsorption de Langmuir.

On peut également déduire Q_0 à partir de la courbe expérimentale représentée par $Q_e = f(C_e)$ et qui n'est d'autre que l'adsorption isotherme. Cependant celle-ci est moins précise que la méthode basée sur la linéarisation. Voir la figure ci-dessous:

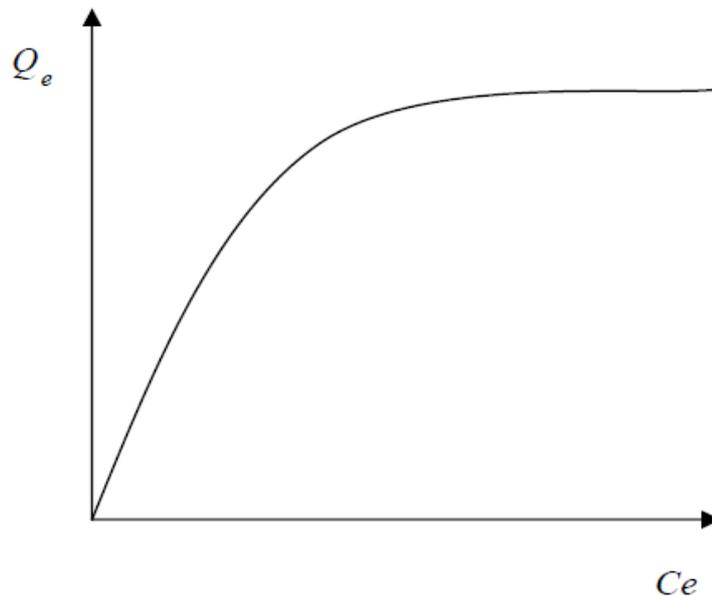


Figure 4: isotherme d'adsorption $Q_e = f(C_e)$

II.5.2.2 Isotherme de Freundlich:

En 1962, Freundlich a proposé un autre modèle pour décrire l'adsorption en milieu gazeux ou liquide. C'est une équation empirique largement utilisée pour la représentation pratique de l'équilibre d'adsorption. Ce modèle est basé sur une distribution exponentielle des énergies au sein des sites d'adsorption et se caractérise par une adsorption en sites localisés. Il convient de mentionner aussi, que celui-ci s'applique dans le cas des solutions diluées. Il peut être décrit par l'équation suivante:

$$Q_e = K_f \cdot C_e^{\frac{1}{n}}$$

Où :

Q_e : Capacité d'adsorption en (mg/g).

K_f : Constante de Freundlich.

$\frac{1}{n}$: Constante se rapportant à l'intensité de l'adsorption en coordonnées logarithmiques.

La forme linéaire de cette équation est la suivante:

$$\ln Q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e$$

Cela permet la détermination de K_f et de $\frac{1}{n}$, en représentant:

$$\ln Q_e = f(\ln C_e)$$

Voir la figure ci-dessous:

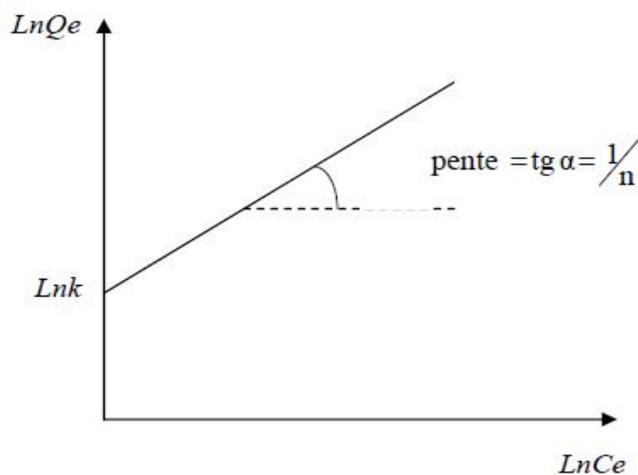


Figure 5: linéarisation de l'équation de Freundlich $\ln Q_e = f(\ln C_e)$

On note que: pour $\frac{1}{n} > 1$, On a une forte adsorption tandis que pour $\frac{1}{n} < 1$, on a une faible adsorption. Voir la figure ci-dessous:

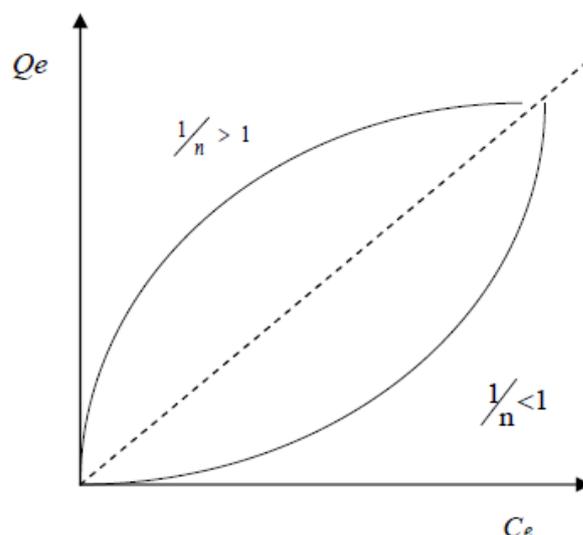


Figure 6: courbe expérimentale de Freundlich $Q_e = f(C_e)$

II.6 L'adsorbant (le charbon actif):

Le principal adsorbant utilisé en pratique est le charbon actif. Il est obtenu à partir de matières organiques (bois, tourbe) carbonisées, puis activées (dégagement des cavités remplies de goudron lors de la carbonisation). Plus de détails seront exprimés plus loin.

II.6.1 Production et activation du charbon actif:

Le charbon actif se rapporte à l'ensemble des substances carbonées présentant une surface spécifique élevée (700-1500 m²/g) et une porosité également très élevée.

Cela explique le fait que ce matériau est très utilisé dans le traitement des eaux potables, des eaux résiduaires tertiaires (urbaines) et enfin des eaux résiduaires industrielles. Nous citons de façon brève les étapes de production de cet adsorbant. Ce sont (34) (45) (46):

- Le séchage de la matière première : tourbe, bois, noix de coco, charbon bitumeux etc. ...
- La carbonisation sous atmosphère contrôlée (absence d'air) à une température de 400⁰ à 600⁰ C. Celle-ci permet l'élimination de toutes les matières organiques volatiles.

- L'activation obtenue par une oxydation ménagée à une température d'environ 400⁰ C. Elle peut être également obtenue avec le gaz carbonique (CO₂) et la vapeur d'eau (H₂O) à des températures élevées.

Le produit qui va résulter est un produit possédant un ensemble de paramètres au niveau de sa texture (surface spécifique et porosité) et au niveau des groupements fonctionnels (types de fonctions organiques présents à la surface) qui sont essentiels dans le processus d'adsorption.

II.6.2 Structure du charbon actif:

La structure du charbon actif est semblable à celle du graphite. En effet la structure cristalline de ce dernier se présente comme un ensemble de couches planes d'atomes de carbone, ordonnés en hexagone réguliers, comparables aux cycles aromatiques (34).

L'analyse par diffraction aux rayons X, révèle que sa structure est graphitique (46) (45) mais avec quelques différences, notamment, par la disposition des couches planes d'atomes de carbone, en un agencement désordonné, et par la formation de groupements fonctionnels, dus à la présence d'hétéroatomes (oxygène, métaux, hydrogène...) dans le réseau cristallin (47).

D'autre part, ces modifications de structure peuvent engendrer des interactions spécifiques (groupements fonctionnels) et des interactions non spécifiques (hétérogénéité du réseau) pour cet adsorbant (33) (48).

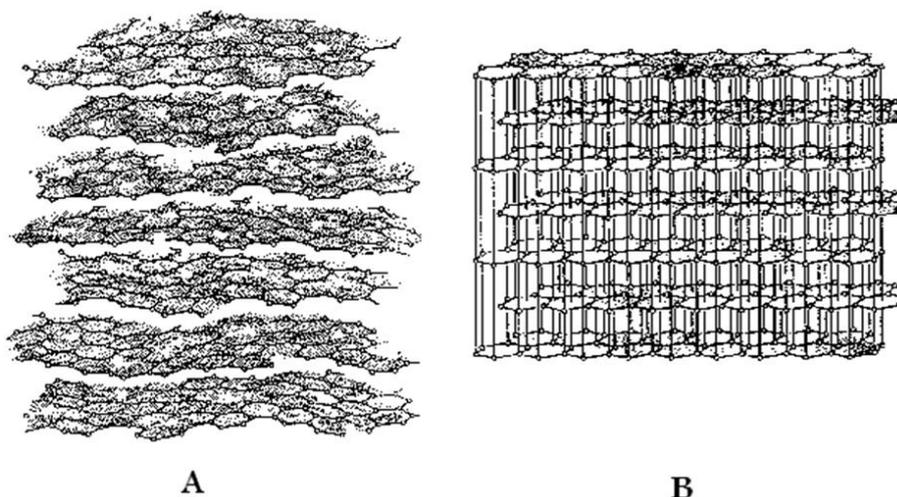


Figure 7: Structure cristalline: (A) charbon actif, (B) graphite.

II.6.3 Texture du charbon actif:

La texture du charbon actif se caractérise essentiellement par deux paramètres : l'aire spécifique et la porosité. Ces derniers sont essentiels pour déterminer les capacités et les cinétiques d'adsorption. Une classification simple permet de distinguer trois sortes de pores. Ce sont (34) (49) (50):

Les macropores: ils possèdent un rayon moyen compris entre 500 et 1000 Å, voir jusqu'à 20000 Å. L'ordre de grandeur de leurs aires massiques (de 0,5 à 2 m²/g) implique une faible influence sur la capacité d'adsorption.

Les mésopores: ils ont un rayon compris entre 18-20 Å et 500-1000 Å. Leurs surfaces spécifiques (25 à 75m².g⁻¹) montrent qu'ils peuvent influencer moyennement la capacité d'adsorption. En effet, les phénomènes de condensation capillaire ne peuvent se dérouler qu'à l'intérieur de ces mésopores. Ils sont considérés comme des pores de transition en contrôlant le passage des adsorbats vers les micropores.

Les micropores: ils constituent pratiquement l'essentiel de la surface spécifique totale (95 %). Leur rayon qui est inférieur à 18-20 Å (de l'ordre de la taille des molécules simples) leur confère un très grand rôle dans le processus d'adsorption.

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

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

II.6.4 Propriétés superficielles du charbon actif:

Comme il a été souligné précédemment, l'existence d'hétéroatomes dans la structure cristalline du charbon actif permet la formation de divers groupements fonctionnels à la surface de ce matériau. Leur identification et leur caractérisation dépendent de la nature de l'adsorbant et des procédés d'activation (34) (47). Ce sont donc ces groupements qui feront apparaître soient les propriétés acides du charbon (type **L**), soient ces propriétés basiques (type **H**). Les techniques spectrales (IR), polarographiques et titrimétriques ont permis de caractériser les fonctions acides les plus courantes comme les groupements carboxyliques, phénoliques, carbonyles et les lactones (34) (47).

II.6.5 Fonctions de surface:

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

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

Les charbons actifs peuvent présenter des valeurs de pH basique ou acide en solution aqueuse, ceux possédant des groupements acides de surface ont des propriétés d'échange de cations, tandis que ceux possédant un caractère basique ont un pouvoir d'échange anionique. Plusieurs structures de groupements fonctionnels oxygénés acides présents à la surface de ces fibres ont été mises en présence de molécules organiques, il y a deux grands types d'interactions qui rentrent en jeu: les interactions électroniques (interactions π - π ,...) et les interactions avec les fonctions de surface présentes sur la fibre. La réactivité de

surface peut être modifiée après synthèse en utilisant des réactifs chimiques tels que l'ammoniac, l'hydrogène, le chlore, des agents oxydants,... (34) (47).

III. Photochimie : photolyse et procédés d'oxydation avancés:

III.1 Introduction:

Pour obtenir la dégradation d'une large gamme de composés organiques à caractères polluants, il existe plusieurs moyens. L'un d'eux consiste à utiliser le rayonnement UV directement ou, dans certains cas, de le coupler au peroxyde d'hydrogène ou à des semi-conducteurs. On note que dans les deux derniers cas, ce genre de combinaison porte le nom de procédés d'oxydation avancés «POA». Ces procédés sont basés essentiellement sur des réactions d'oxydation initiés par les radicaux «OH» produits in situ par ces systèmes. Ces radicaux sont les espèces responsables de la minéralisation des polluants organiques. Contrairement à la molécule d'oxygène appelé oxydant mou, ces radicaux hydroxyles sont très réactifs et peu sélectifs. Ils sont donc capables de réagir avec n'importe quel polluant. En effet, une fois produit en milieu homogène (photolyse de H_2O_2 à 254 nm), ou en milieu hétérogène (activation de TiO_2 par un rayonnement à 365 nm), le radical hydroxyle «OH» est très instable en milieu aqueux et réagit très rapidement et non sélectivement sur la plupart des composés organiques et minéraux. Donc, c'est une espèce chimique très oxydante qui se caractérise par un potentiel d'oxydation élevé: $E^\circ [\text{OH}/\text{H}_2\text{O}_2] = 2,8 \text{ V}$ (Buxton et al 1988).

D'une manière générale, il existe différentes voies de production de ces entités : à partir de voies non-photochimiques ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, O_3 / OH^- , $\text{Fe}_{(\text{II})} / \text{H}_2\text{O}_2$, ultra sons) et photochimiques ($\text{H}_2\text{O}_2 / \text{UV}$, $\text{Fe}_{(\text{III})} / \text{UV}$, TiO_2 / UV , $\text{O}_3 / \text{UV} \dots$).

III.2 Principes fondamentaux de la photochimie:

La lumière est une onde correspondant à la vibration d'un champ électromagnétique et émettant des particules d'énergies lumineuses appelées photons. Cette vibration, en se propageant, décrit une courbe présentant un maximum et un minimum. La longueur d'onde caractéristique de l'onde électromagnétique est définie par la distance séparant deux maximums ou deux minimums successifs. On distingue ainsi:

- Les rayons γ (longueur d'onde variant de 0,005 à 0,025 nm).

- Les rayons x (longueur d'onde variant de 0,025 à 100 nm).
- Les rayons UV (longueur d'onde variant de 100 à 400 nm).
- La lumière visible (longueur d'onde variant de 400 à 800 nm).
- Les rayons IR (longueur d'onde variant de 800 à 30000 nm).

Le rayonnement qui nous intéresse se situe dans le domaine ultra-violet. Le spectre de la lumière UV se divise en trois parties qui ont des conséquences différentes:

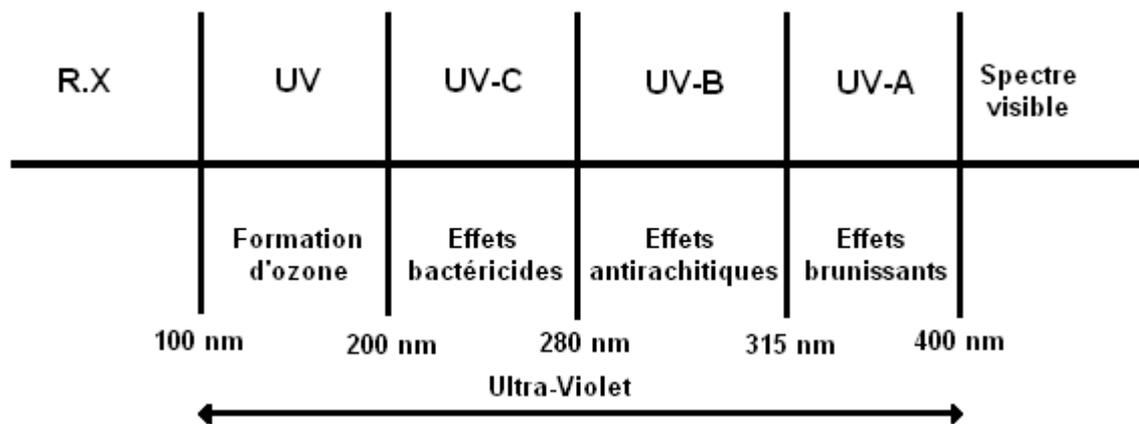


Figure 8: Spectre des rayons Ultra - Violets et leurs effets (51).

- UV - A de 315 nm à 400 nm. Les rayons favorisent la pigmentation de la peau.
- UV - B de 280 nm à 315 nm. Les rayons favorisent la formation de la vitamine D antirachitique.
- UV - C de 200 nm à 280 nm. Ces rayons présentent des propriétés bactéricides.

En dessous de 200 nm, l'effet bactériologique est insignifiant car les rayons sont très vite absorbés par le milieu.

III.2.1 Absorption de la lumière:

L'interaction d'une radiation électromagnétique avec une molécule peut conduire à l'absorption d'un photon par cette dernière. On observe alors, le passage d'un électron d'une orbitale occupée sur une autre libre et la création d'un état électromagnétiquement excité. Cet état n'apparaît que lorsque l'énergie du photon absorbé est au moins égale à la différence d'énergie entre la plus haute orbitale occupée et la plus basse orbitale vacante de la molécule. Il existe deux états électromagnétiquement excités dans une molécule, ils sont

définis par une valeur extrêmement importante: le spin total **S** de tous les électrons. Ce spin est obtenu par la sommation appropriée des vecteurs des moments de spin des électrons. On utilise la notion de multiplicité de spin notée: **M**.

$$M = 2S + 1$$

Les espèces, pour lesquelles tous les électrons ont leurs spins appariés, ont un spin total égal à zéro. **M** est alors égal à 1. Ces états sont dits singulets (notés **S**). Si dans l'état excité, deux électrons sont non appariés et ont des spins parallèles, alors **S** = 1 et la multiplicité du spin **M** = 3. L'espèce porte alors le nom d'état triplet (noté **T**). Les états excités triplets sont possibles pour des espèces ayant un état fondamental singulet.

La valeur de l'énergie transportée par un quantum de radiation (photon) est donnée par la relation de **Planck** :

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (\text{J. Photon}^{-1})$$

h: Constante de **Planck**. $h = 6,62 \cdot 10^{-34} \text{ J. sec}^{-1}$.

c: Célérité de la lumière. $c = 3 \cdot 10^8 \text{ m. sec}^{-1}$.

λ : Longueur d'onde de la radiation (m).

ν : Fréquence de la radiation (m^{-1}).

L'énergie d'excitation de chaque particule absorbée est la même que celle de l'énergie du quantum donnée par la relation de **Planck**.

L'énergie d'une mole de quantum ou de photon (**1 Einstein**) de longueur d'onde λ est définie par la relation suivante:

$$E = \frac{Nhc}{\lambda} \quad (\text{KJ. mol}^{-1})$$

N: Nombre d'**Avogadro** ($N = 6,023 \cdot 10^{23}$).

Pour une longueur d'onde exprimée en nm, l'équation ci-dessus devient:

$$E = \frac{1,20 \cdot 10^5}{\lambda} \text{ (KJ.Einstein}^{-1}\text{)}$$

Cette relation montre que les rayons ultra-violetes sont des radiations relativement énergétiques entre 200 et 400 nm.

On définit également le flux photonique P_0 comme le nombre de photons (n) émis pendant un temps d'irradiation (t):

$$P_0 = \frac{n}{t} \text{ (Einstein. sec}^{-1}\text{)}$$

(1 Einstein = 1 mole de photons = N photons).

Quand le milieu réactionnel reçoit une radiation, une partie du flux incident P_0 est absorbée (notée P_a), une partie réfléchi (notée P_r) et une partie transmise (notée P_t). On trouve alors: $P_0 = P_a + P_r + P_t$

On définit le rapport du flux absorbé au flux incident par le facteur d'absorption (noté α). De même le facteur de réflexion comme étant le rapport entre le flux réfléchi et le flux incident (noté R) et le facteur de transmission interne comme étant le rapport entre le flux transmis et le flux incident (noté T):

$$\alpha = \frac{P_a}{P_0}, \quad R = \frac{P_r}{P_0}, \quad T = \frac{P_t}{P_0}$$

Le facteur de transmission interne d'un milieu homogène, irradié par un faisceau de lumière monochromatique et contenant une seule substance absorbant à la longueur d'onde d'irradiation, est donné par la loi de **Beer-Lambert** (52):

$$T = \frac{P_t}{P_0} = 10^{-\epsilon l c}$$

ϵ : Coefficient d'extinction molaire ($M^{-1} \cdot cm^{-1}$).

l : L'épaisseur irradiée (cm).

C : concentration de l'espèce qui absorbe (M).

La forme logarithmique de cette équation est souvent utilisée. Le produit $\epsilon l c$ est appelé densité optique (DO):

$$\log \frac{P_t}{P_0} = \epsilon l c = DO$$

Le domaine d'absorption d'une molécule est caractérisé par son spectre d'absorption. La densité optique en fonction de la longueur d'onde incidente est enregistrée à l'aide du spectrophotomètre. A partir du spectre ainsi tracé, on peut déterminer les longueurs d'onde des maximums d'absorptions correspondants et leurs coefficients d'extinction molaire.

Ainsi pour une longueur d'onde précise, il est possible de calculer le coefficient d'extinction molaire (ϵ). Ce coefficient, pour une substance pure et dans un solvant donné et à une longueur d'onde précise, est une constante; il est lié à la probabilité d'absorption d'un quantum d'énergie par une molécule.

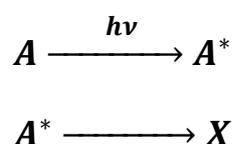
Les facteurs d'absorption, de réflexion et de transmission dépendent de la longueur d'onde de la lumière incidente. Si le milieu réactionnel est composé de plusieurs substances absorbant à la longueur d'onde d'irradiation, seule la densité optique est une loi additive.

Une réaction photochimique nécessite l'absorption, par la molécule, d'une radiation de longueur d'onde appropriée. Un état électroniquement excité de la molécule est ainsi créé.

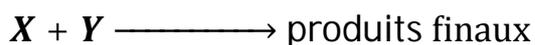
Dans le domaine de longueurs d'onde généralement utilisé en photochimie (200 à 700 nm), l'énergie d'un photon se situe entre 10^{18} et 3.10^{19} (J.photon⁻¹) soit une énergie comprise entre 600 et 180 (KJ.mole⁻¹). Dans ce domaine spectral, seules les molécules nécessitant une énergie inférieure à 600 (KJ.mole⁻¹) pourront atteindre un état électroniquement excité. Un état électroniquement excité correspond donc à un excès d'énergie contenue dans la molécule, il peut être dissipé par plusieurs voies de désactivation.

III.2.2 Les Transformations photochimiques :

Quand une molécule absorbe une radiation dans le domaine UV ou visible, elle prend différents états excités. Sa désactivation s'accompagne de processus primaires et secondaires. Les premiers se manifestent par des réactions de réarrangements, de dimérisation, de formation de radicaux et de déionisation ; tandis que les seconds processus consistent en la réaction entre les espèces formées par les processus primaires et les entités chimique existant dans le milieu. Globalement le processus de désactivation est représenté par le schéma suivant :



X étant un intermédiaire ou une espèce primaire.



Y étant un réactif

Par irradiation lumineuse, il est possible de transformer une molécule ou de modifier sa réactivité. A condition de filtrer soigneusement l'excitation, on peut localiser les modifications à un groupement fonctionnel. En outre, comme les irradiations sont effectuées à température ambiante, l'importance des réactions thermiques reste faible et peut conduire à divers types de réactions photochimiques comme la photodissociation, les réarrangements moléculaires, les photoadditions et enfin les photoréductions.

III.2.3 Le rendement quantique :

La transformation photochimique est caractérisée par son rendement quantique. On le définit par le rapport du nombre de molécules réagissant au nombre de photons absorbés par un système, pendant un temps t :

$$\varphi = \frac{\Delta n}{I_a \cdot t}$$

Avec :

Δn : Le nombre de molécules réagissantes de la transformation photochimique pendant un temps t .

I_a : Flux photonique absorbé par le système pendant ce temps t .

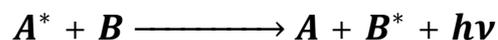
t : temps de réaction.

La notion, de rendement quantique, est indispensable à la compréhension du mécanisme de tout le processus photochimique ; il en découle que si :

- $\phi = 1$: Chaque photon absorbé produit une transformation photochimique.
- $\phi < 1$: D'autres processus de désactivation peuvent se produire concurremment aux principaux processus.
- $\phi > 1$: Existence d'un mécanisme radicalaire en chaîne.

III.2.4 Processus photophysique:

C'est un processus où la molécule excitée (A) peut perdre son énergie par désactivation radiative (fluorescence, phosphorescence) ou par désactivation non radiatives, essentiellement par transfert d'énergie à une autre molécule (B) non excitée:



Mais en réalité le phénomène est beaucoup plus complexe et comprend plusieurs étapes. Ci-dessous est représenté le diagramme de **Jablonski**, schématisant les différentes conséquences de l'absorption de la lumière :

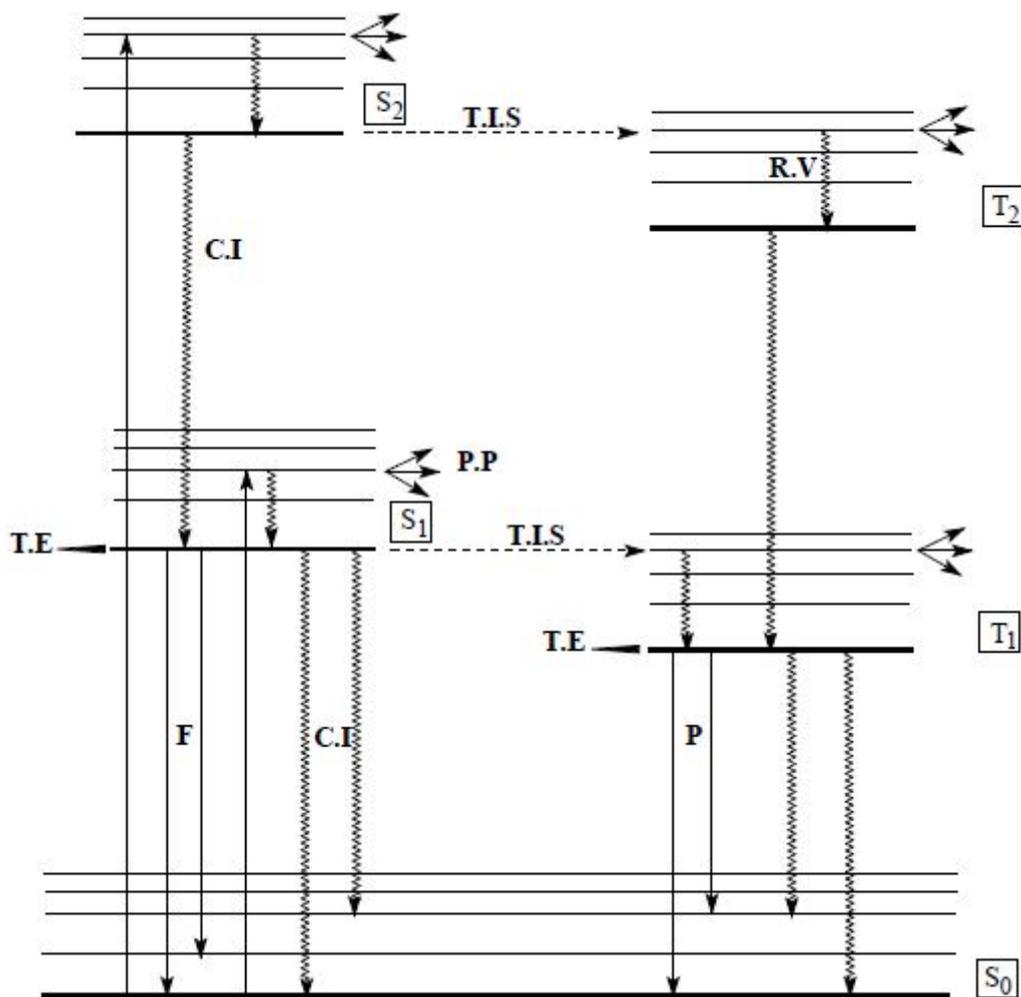


Figure 9:Le diagramme de Jablonski.

P.P : Processus photochimique.

R.V : Relaxation vibrationnelle.

T.E : Transfert d'énergie.

T.I.S : Transition inter-système.

F : Fluorescence.

P : Phosphorescence.

C.I : Conversion interne.

III.3 Les procédés d'oxydation avancés :

Il existe plusieurs méthodes d'oxydation utilisées pour la dégradation des polluants ; comme nous l'avons cité plus haut, une partie de ces dernières ne repose pas sur l'usage des rayonnements lumineux et elles sont dites : méthodes non-photochimiques. L'autre partie fait usage de la lumière et on parle de procédés photochimiques. Pour ce qui va suivre, nous allons définir quelques méthodes et essayer de les détailler.

III.3.1 Méthodes non-photochimiques :

III.3.1.1 L'ozonation :

Cette méthode repose sur l'usage de l'ozone. Contrairement à l'oxygène, cette substance est un oxydant puissant ($E^\circ (O_3/O_2) = 2.07 \text{ V}$). Il réagit avec les matières organiques dissoutes soit par attaque électrophile très sélective sur les liaisons insaturées des alcènes et des composés aromatiques, soit par réaction indirecte des radicaux libres produits au cours du processus chimique (53). Les rejets contenant des colorants dispersés et soufrés sont particulièrement difficiles à décolorer (54), alors que ceux chargés de colorants réactifs, basiques, acides et directs le sont assez rapidement. Il est à noter que la minéralisation totale n'est pas atteinte, malgré le pouvoir oxydant élevé de l'ozone. Certains métabolites toxiques subsistent dans le mélange réactionnel. La généralisation de cette technique est limitée d'une part par les coûts généraux que nécessite sa mise en œuvre et d'autre part la faible solubilité de cet oxydant dans l'eau. Ainsi que son transfert de masse très faible (55).

III.3.1.2 La peroxonation :

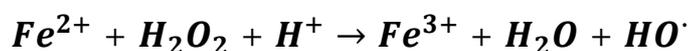
Dans le but d'améliorer l'efficacité de l'oxydation par l'ozone, des études ont montré qu'il est possible de lui associer le peroxyde d'hydrogène. Ce procédé est appelé la peroxonation. L'interaction entre le peroxyde d'hydrogène et l'ozone conduit à la formation de radicaux hydroxyles selon l'équation ci-dessous (56):



Il est constaté que, malgré cette amélioration, due aux radicaux hydroxyles, ce système reste tributaire de la vitesse lente, de la réaction. En plus, la faible solubilité de l'ozone et la forte consommation énergétique sont des facteurs limitant pour cette méthode.

III.3.1.3 Le procédé Fenton :

Fenton décrivit, à la fin du 19^e siècle, que le fer ferreux favorisait fortement l'oxydation de l'acide maléique par le peroxyde d'hydrogène, en milieu acide (57). Par la suite, d'autres travaux ont montré que la combinaison de H₂O₂ et de Fe²⁺ appelée alors «réactif de **Fenton**», constitue un moyen efficace dans l'oxydation d'une grande variété de substrats organiques notamment des alcools, des éthers, des colorants, des phénols, des pesticides et les aromatiques polycycliques (58) (59). Ce n'est que plus tard que **Haber** et **Weiss** (60) ont mis en évidence la formation du radical hydroxyle comme responsable de l'oxydation des différentes molécules organiques. Ce dernier est formé en milieu acide selon la réaction ci-dessous :



Des études ont montré que certains colorants synthétiques sont minéralisés par ce procédé (58) (60). La formation d'intermédiaires hydroxylés consolide l'hypothèse de l'attaque de ce type de polluants par les radicaux hydroxyles issus de la réaction **Fenton**.

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

III.3.2 Méthodes photochimiques :

III.3.2.1 Photolyse directe :

L'irradiation d'une molécule dans le domaine de son spectre d'adsorption s'accompagne de divers transitions électroniques entre les orbitales moléculaire liantes et anti liantes du type : $\sigma - \sigma^*$, $\pi - \pi^*$ et $\eta - \pi^*$.

Les énergies, mises en jeu par ces transitions, varient entre 300 et 600 KJ. Elles peuvent engendrer la rupture de liaisons telles que (41) :

C — H (412 KJ.mol⁻¹).

C — C (345 KJ.mol⁻¹).

C — Cl (338 KJ.mol⁻¹).

C — O (357 KJ.mol⁻¹).

C — S (272 KJ.mol⁻¹).

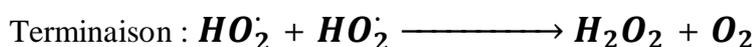
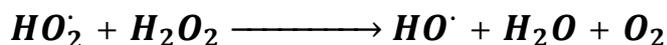
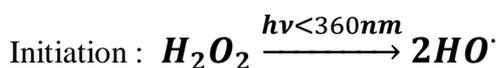
L'action du rayonnement UV, tant sur les composés organiques qu'inorganiques, a fait l'objet de nombreux travaux. Ce qui a permis de déterminer le degré d'efficacité de ce procédé dans au cours de leur élimination. Ainsi, l'application de cette technique a porté sur quelques types de composés tels que :

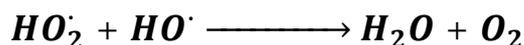
- Les composés aliphatiques en général, chlorés et bromés.
- Les composés aromatiques non substitués, en l'occurrence le benzène et les substitués, tels que les aromatiques halogénés.
- Les phénols et les Halogénophénols.
- Les triazines.

Toute fois, la photolyse UV des colorants est très difficile à obtenir, vu que ces composés absorbent majoritairement dans le visible.

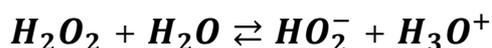
III.3.2.2 Procédé H₂O₂ / UV (milieu homogène) :

L'irradiation d'une solution de peroxyde d'hydrogène diluée à 253,7 nm conduit à la formation de radicaux hydroxyles par scission homolytique de la liaison O-O. Ces radicaux peuvent ensuite initier une chaîne de réactions radicalaires dont les étapes sont les suivantes (61):





Donc la photodissociation de H₂O₂ mène à la formation d'eau et d'oxygène en fin de réaction (produits finaux). Cependant il est important de mentionner la dissociation de H₂O₂ en tant qu'acide faible pour l'écriture de ces réactions (P_{K_a} = 11,7) :



III.3.2.3 La photo-peroxination (O₃/H₂O₂/UV) (milieu homogène) :

Dans le système (O₃/H₂O₂/UV), l'ozone absorbe les radiations UV et produit du peroxyde d'hydrogène : $\mathbf{O_3 + H_2O + h\nu \longrightarrow H_2O_2 + O_2}$

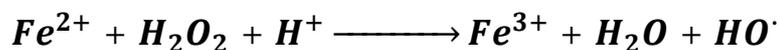
Ce dernier produit des radicaux hydroxyles par photolyse : $\mathbf{H_2O_2 + h\nu \longrightarrow 2HO\cdot}$

L'ajout de H₂O₂ accélère la décomposition de l'ozone en milieu aqueux, en radicaux HO[·] : $\mathbf{O_3 + H_2O_2 \longrightarrow HO\cdot + HO_2\cdot + O_2}$

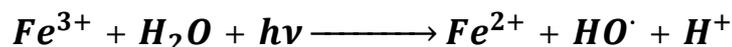
Par conséquent, la réaction globale d'oxydation est le résultat d'un effet synergique dû à l'ensemble des réactions: ozonation, photodécomposition directe et décomposition radicalaire (62). Ce dernier aspect est d'autant plus prononcé que la concentration de H₂O₂ est grande, mais ce procédé reste lui aussi limité par la faible solubilité de l'ozone ainsi de sa réactivité lente sur H₂O₂.

III.3.2.4 Procédé Photo-Fenton (H₂O₂ / Fe²⁺ / UV) (Photocatalyse homogène) :

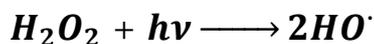
Le procédé photo-Fenton s'appuie sur la réaction de **Fenton** entre H₂O₂ (agent oxydant) et les ions Fe²⁺ (catalyseur), couplée à l'irradiation UV/visible :



L'irradiation UV/visible augmente considérablement la vitesse de formation des radicaux HO[·] par réaction de **Fenton** d'une part, et par la réduction du fer ferrique d'autre part :



On peut également mentionner la photolyse de l'eau oxygénée :



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

L'ensemble des études réalisées sur ce procédé montrent que l'efficacité du traitement photo-Fenton dépend de plusieurs paramètres, notamment les concentrations en ions Fe^{3+} et H_2O_2 ainsi que l'intensité lumineuse. La dégradation de certains colorants dépend de la concentration en Fe^{2+} et/ou H_2O_2 présents dans le mélange réactionnel (63). Le taux de dégradation est relativement élevé jusqu'à ce que H_2O_2 ait complètement réagi.

III.3.2.5 Photocatalyse par les semi-conducteurs (TiO_2 ...) (milieu hétérogène) :

Cette technique compte parmi les procédés de dégradation, les plus étudiés ces vingt dernières années. Son application à grande échelle, n'a cessé de se développer. Comme nous le verrons plus tard, l'entité responsable de l'absorption de la lumière est un semi-conducteur, caractérisé par une bande interdite relativement faible. Plusieurs photocatalyseurs ont été testés: TiO_2 , ZnO , CeO_2 , BaTiO_3 , CdS , ZnS , etc (64). Le TiO_2 est de loin, le plus étudié car il présente une stabilité photochimique et une activité photocatalytique sur un large domaine de pH. Il a permis, entre autre, d'aboutir à la dégradation d'un certain nombre de molécules, les plus diverses et notamment les colorants (65). Ce solide photo-actif est utilisé soit sous forme de poudre soit en couche mince déposée sur différents matériaux (66).

Dans ce qui suit, nous allons essayer de détailler ce procédé.

III.3.2.5.1 Principe de la photocatalyse :

L'absorption, par un semi-conducteur, d'un photon ayant une énergie au moins égale à la largeur de la bande interdite (dite : gap), provoque l'éjection d'un électron de la bande de valence (BV) vers la bande de conduction (BC). Ceci génère une lacune (trou positif) dans la bande de valence. Si le même semi-conducteur est mis au contact avec un couple oxydoréducteur, des réactions entre l'électron photogénéré et les espèces adsorbées réductibles sont alors possibles, mais aussi entre le trou positif et les espèces adsorbées oxydables. Ci-dessous est schématisé le processus absorption de l'énergie photonique par un semi-conducteur (TiO_2) et les réactions possibles avec les entités proches :

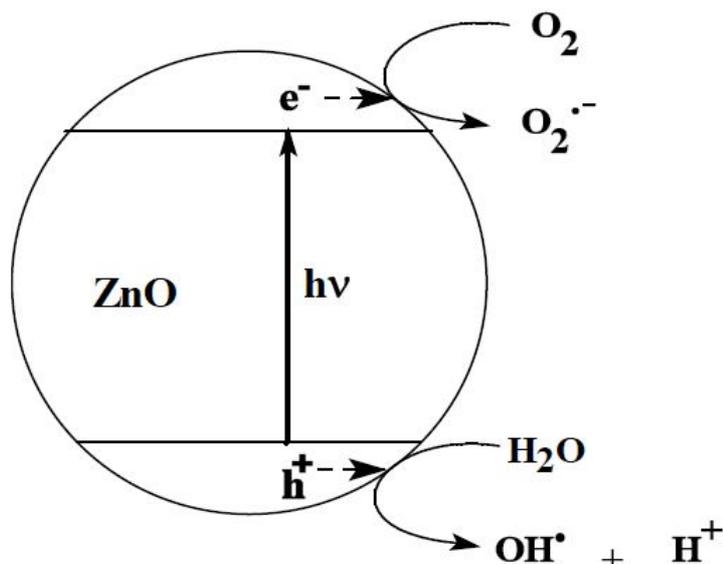


Figure 10: Processus d'absorption de l'énergie photonique par un semi-conducteur.

La photocatalyse peut avoir lieu en milieu aqueux, gazeux ou en phase liquide organique pure (67). Comme toute réaction de catalyse hétérogène, les réactions photocatalytiques peuvent être définies en cinq étapes :

- Transfert des molécules de la phase liquide (ou gazeuse) vers la surface à travers la couche limite.
- Adsorption sur la surface du semi-conducteur (TiO_2).
- Réaction de la molécule adsorbée.
- Désorption des produits de réaction.
- Transfert de produits de la couche limite vers la solution.

III.3.2.5 Présentation du photocatalyseur (TiO_2):

Jusqu'à présent, le dioxyde de titane semble représenter le solide photo-actif apportant les meilleurs résultats lors de la photodégradation de polluants, aussi bien en phase liquide qu'en phase gazeuse. Sa stabilité dans les différentes conditions expérimentales, son prix peu élevé et son caractère inoffensif constituent les avantages de ce dernier. Il faut noter cependant, qu'utilisé sous forme de poudre, il est difficile de l'éliminer une fois le traitement fini. Ce matériau forme une solution colloïdale.

Le TiO_2 existe sous plusieurs formes allotropiques. Ceci est dépend de la température du prétraitement. Les principales sont l'anatase, brookite et rutile. L'anatase (structure

tétraгонаle) est prédominante quand la température infligée est inférieure à 600°C. A mesure que la température augmente, la forme brookite instable (structure orthorhombique) se forme. Cependant, la forme rutile (structure tétraгонаle) devient prédominante autour de 900°C. De point de vue activité photocatalytique, l'anatase est la forme qui donne les meilleurs résultats. Notons cependant que le dioxyde de titane pris comme modèle (DEGUSSA P25) est le mélange de 80 % et 20% respectivement d'anatase et de rutile (68).

Une nouvelle génération de photocatalyseurs a vu le jour depuis une dizaine d'années. Ils sont commercialisés par plusieurs firmes européennes, américaines et canadiennes. On note que le dioxyde de titane, déposé sur des supports (acier, tissu, papier), semble donner une totale satisfaction. Cette nouvelle préparation permet d'éviter l'étape de la nanofiltration très onéreuse. Mais aussi, dans l'objectif d'améliorer l'activité photocatalytique du TiO₂ ou de lui conférer une autre propriété catalytique ou encore d'élargir son domaine d'absorption, notamment au domaine du visible, certains auteurs ont associé au photocatalyseur, des métaux tels que le platine et l'argent avec des proportions allant des fois jusqu'à 2% en poids (67).

Chapitre II:

Matériels et méthodes expérimentales

Chapitre II : Matériels et méthodes expérimentales

I. Introduction :

Dans ce chapitre, nous allons, en premier temps, présenter le polluant à traiter (Le vert de méthyle) en essayant de cadrer ces propriétés physico-chimiques, et puis, exposer les méthodes expérimentales de son élimination (Adsorption et méthodes photochimiques).

II. Le vert de méthyle :

Le vert de méthyle (ou vert solide, ou Méthylgrün) est un triphénylméthane du groupe des rosanilines. Il dérive de l'hexaméthylpararosaniline. Il est composé de 3 noyaux benzéniques avec 7 groupes méthyle unis par un carbone. La (Figure 11) représente la structure de ce colorant :

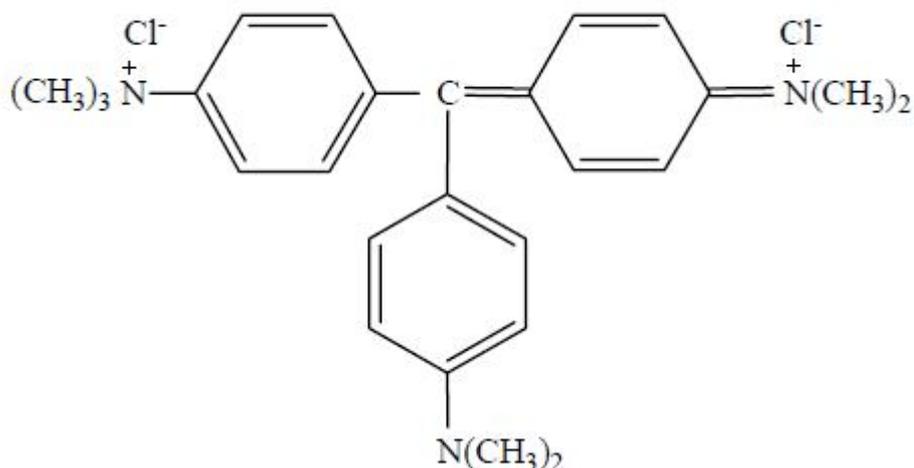


Figure 11: Structure cationique du vert de méthyle.

Le choix du colorant en question est basé sur les propriétés physicochimiques de ce dernier, résumées au tableau ci-dessous :

Aspect	Solide (Marron foncé)
Formule	$\text{C}_{26}\text{H}_{33}\text{Cl}_2\text{N}_3$
Masse moléculaire	$458.47 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Absorption maximale	632 nm ; 420nm
Solubilité dans l'eau	Elevée
pH	4.4 < pH < 5.6 à 1% H₂O
Odeur	Inodore
Classe d'inflammabilité	Non combustible

La (Figure 12) représente le spectre d'absorption du vert de méthyle en solution aqueuse :

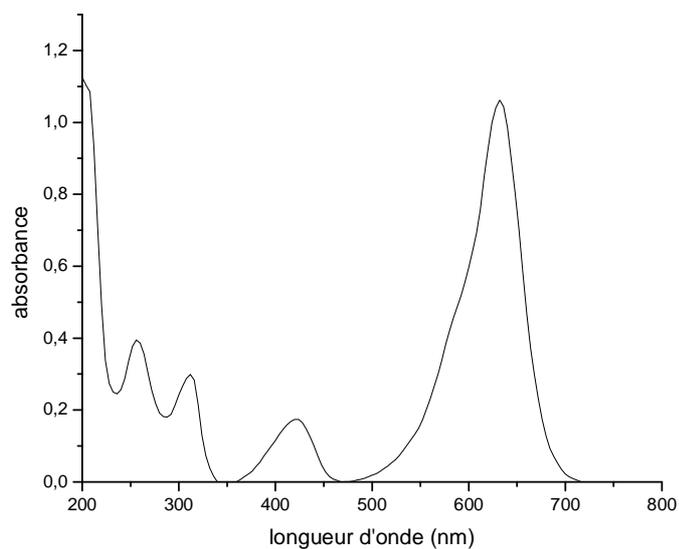


Figure 12: Spectre d'absorption du vert de méthyle.

La courbe d'étalonnage est issue de la représentation graphique de la variation des différentes densités optiques en fonction de la concentration des solutions en colorant. La (Figure 13) représente la courbe en question :

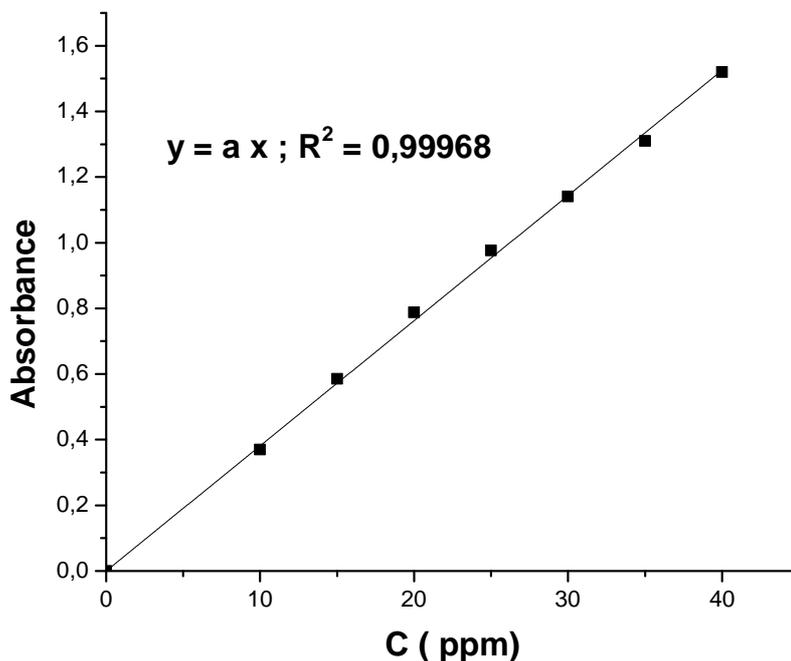


Figure 13: Courbe d'étalonnage du vert de méthyle.

III. Réactifs utilisés :

Vert de méthyle	($C_{26}H_{33}Cl_2N_3$, Biochem).
Peroxyde d'hydrogène	(H_2O_2 ; 30% ; Labosi).
Chlorure de Sodium	($NaCl$; 99.5% ; Labosi).
Sulfate de sodium	(Na_2SO_4 ; 99% ; Prolabo).
Dioxyde de titane	(TiO_2 ; P25).
Charbon actif	(0.08 mm < poudre < 0.1 mm).

IV. Dispositifs expérimentaux et modes opératoires:

IV.1 L'adsorption :

Les expériences se sont déroulées en "batch method" (dans un erlenmeyer simple de 250 ml), à température ambiante, à une vitesse d'agitation de 250 tours/minutes et en adoptant la valeur de 1g/l (ou 0,1g/100ml) pour le rapport solide/liquide.

Le charbon d'origine végétale utilisé, a été d'abord broyé dans un mortier et ensuite analysé par granulométrie, dans le but d'obtenir des particules fines. Les particules ainsi obtenues sont caractérisées par un diamètre compris entre 0.08 mm et 0.1 mm. Avant son emploi, il a été séché à 105 ° C pendant 24 heures dans une étuve du type (HERAEUS) et conservé dans un dessiccateur.

Le mode opératoire de l'adsorption suit les étapes suivantes :

- Préparation des solutions du colorant aux concentrations voulues.
- Introduction de la masse du charbon actif dans le milieu réactionnel.
- Démarrage de l'agitation et fixation de sa vitesse.
- Prélèvement des échantillons à l'aide d'une seringue.
- Filtration sur papier filtre à l'aide de dispositif permettant l'opération.
- Analyse du filtrat par spectrophotométrie.

IV.2 La photolyse à 254 nm et 365 nm:

Les expériences d'irradiation à 254 nm et à 365 nm, ont été réalisées dans une enceinte cylindrique, comprenant un réacteur tubulaire de 2,5 cm de diamètre et des lampes émettant à 254 nm ou 365 nm. Le volume de solution à traiter voisinant 80 ml.

Le mode opératoire de la photolyse suit les étapes suivantes :

- Préparation des solutions du colorant aux concentrations voulues.
- Introduction des solutions dans le réacteur.
- Allumage de, ou, des lampes germicides.
- Prélèvement des échantillons aux temps choisis.
- Analyse par spectrophotométrie.

IV.3 La photocatalyse :

Le dispositif de photocatalyse compte une enceinte cylindrique comprenant un réacteur tubulaire, des lampes émettant à 365 nm et un dispositif d'agitation.

Le mode opératoire de la photocatalyse suit les étapes suivantes :

- Préparation des solutions.
- Introduction des solutions dans le réacteur.
- L'ajout de la masse calculée du dioxyde de titane.

- Allumage de l'agitation pendant le temps d'équilibre.
- Démarrage de l'irradiation.
- Prélèvement des échantillons aux temps voulus.
- Filtration sur papier filtre à l'aide d'un dispositif de filtration.
- Analyse du filtrat par spectrophotométrie.

Chapitre III:
Résultats et discussions

Chapitre III: Résultats et discussions

I. Introduction :

Dans ce chapitre, nous allons présenter, en premier temps, les résultats reflétant le traitement photochimique du vert de méthyle et puis ceux relatifs à son adsorption sur le charbon actif en poudre. L'étude photochimique comprend la dégradation du substrat dans un milieu homogène (photolyse directe) et un traitement effectué dans un milieu hétérogène (photocatalyse).

II. Dégradation photochimique du vert de méthyle :

Les résultats présentés dans cette partie portent sur le traitement photochimique d'une solution de vert de méthyle. Ceci-dit nous allons voir, en premier lieu, et à titre de test, la photolyse solaire du substrat (dégradation naturelle), en second lieu la photolyse directe par lampes UV, et enfin la photocatalyse du substrat, faisant appel à un semi-conducteur qu'est le dioxyde de titane TiO_2 . Quelques paramètres influant ces procédés sont également étudiés. Les résultats sont discutés et comparés.

II.1 Photolyse directe du VM :

II.1.1 Photolyse solaire du VM :

La photolyse solaire du colorant a été réalisée en introduisant une solution de vert de méthyle, de concentration $C_0 = 2$ ppm, dans un Becher et laissée à la lumière du jour pendant 120 minutes. A des intervalles de temps, de petites quantités de la solution sont prélevées et analysées par un spectrophotomètre. Le schéma ci-dessous (figure 14) présente la variation du rapport entre la concentration de la solution en substrat à un moment donné, et sa concentration initiale, en fonction du temps :

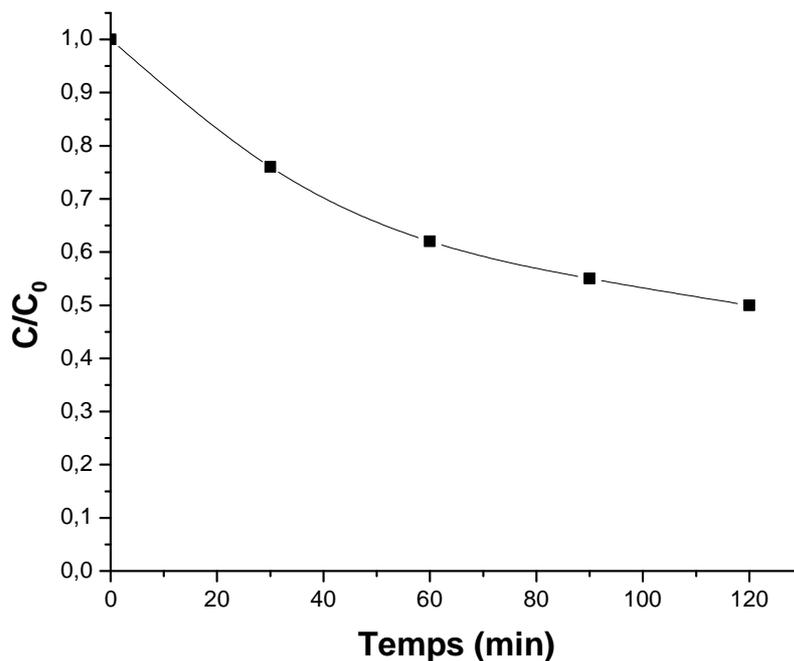


Figure 14: Photolyse solaire du VM ; $C_0 = 2$ ppm.

Les résultats montrent une diminution de la concentration de la solution en vert de méthyle, donc la dégradation de ce dernier, est bien présente. Au bout de deux heures, on arrive presque à dégrader la moitié des molécules. Ceci est, bien sur, dû à la forte absorption photonique du colorant dans le domaine de longueur d'onde voisinant 632 nm. Ceci-dit, le domaine visible.

L'étude cinétique de la photolyse solaire du substrat, révèle que l'évolution de la concentration de la solution en ce dernier, pourrait être décrite par une cinétique apparente d'ordre 1 (Figure 15) :

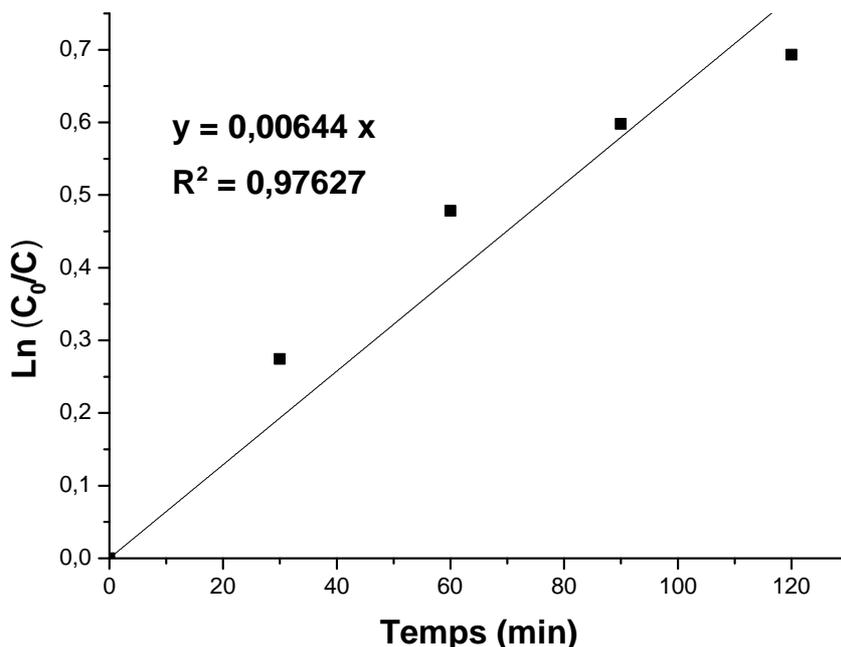


Figure 15: Cinétique de la Photolyse solaire du VM ; C₀ = 2 ppm.

Dans la plupart des cas, la cinétique de la photodégradation de nombreuses molécules organiques, est décrite comme étant d'ordre 1 avec une vitesse qui a pour équation:

$$V = - \frac{dc}{dt} = k_{ap} C$$

Où

V : Vitesse de dégradation photocatalytique (ppm/min)

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

C : Concentration en solution du colorant (ppm)

t : Temps d'irradiation (min)

L'intégration de cette équation (avec la limitation: C = C₀ quand t = 0) aboutit à l'équation suivante: $\text{Ln} (C_0/C) = k_{ap} t$

Le traçage de Ln (C₀/C) en fonction du temps donne une ligne droite dont la pente est égale à k_{ap} . Et pour le cas présent, $k_{ap} = 6,44 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$.

II.1.2 Photolyse par lampes UV :

L'exposition du vert de méthyle, en milieu aqueux, au rayonnement solaire nous a permis de constater la dégradation des molécules colorantes. Pour ce qui suit, nous allons voir l'effet du rayonnement ultraviolet sur une solution de VM (photolyse). Les conditions dites de laboratoire seront variables afin d'optimiser le procédé de dégradation.

II.1.2.1 Photolyse du VM par lampes UV à 254 nm :

Toutes les expériences de photolyse directe UV de ce substrat, à 254 nm, ont été effectuées dans un réacteur statique (type tubulaire) et sous éclairage externe par une ou plusieurs lampes germicides.

La (figure 16) représente la dégradation du colorant par photolyse directe usant d'une seule lampe UV émettant à 254 nm. La concentration initiale du VM est de $C_0 = 50$ ppm :

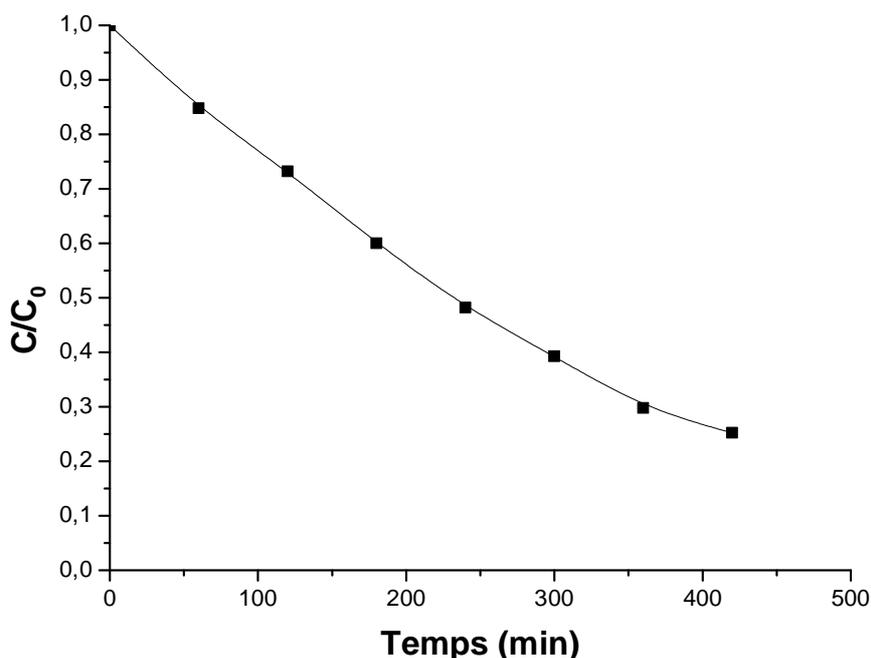


Figure 16: Photolyse du vert de méthyle à 254 nm ; 1 lampe ; $C_0 = 50$ ppm.

Il est clair que notre substrat absorbe le flux photonique dans la longueur d'onde d'irradiation de la lampe (254 nm). Ceci se traduit par la décoloration de la solution. Mais il est à noter que pour traiter une telle concentration (50 ppm) ; il faut mettre beaucoup de

temps afin d'arriver à un résultat satisfaisant. La (figure 17) présente une étude cinétique de la dégradation du colorant aux conditions précédentes :

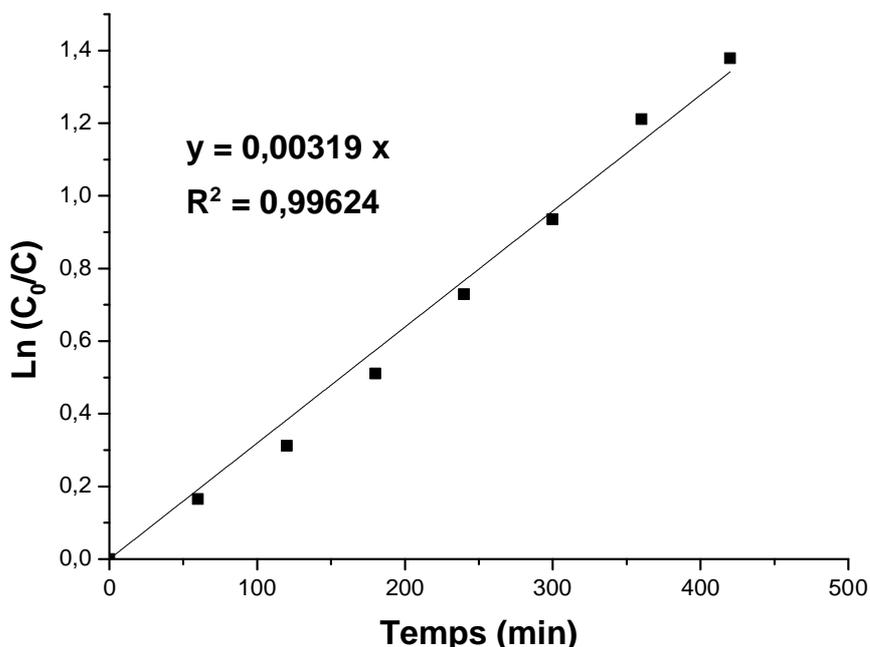


Figure 17: Cinétique de la photolyse du VM ; 1 lampe ; $C_0 = 50$ ppm.

De la même manière que pour la photolyse solaire, on calcule la constante apparente de dégradation : $k_{ap} = 3,19 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$

II.1.2.1.1 Influence de la concentration initiale du VM (1 lampe) :

La détermination des cinétiques de réaction ainsi que l'influence de certains paramètres physico-chimiques sur ces cinétiques est une étape importante pour la conception et l'optimisation des systèmes industriels. L'étude des cinétiques de la photolyse du VM en fonction de la concentration initiale a été réalisée en ne faisant que varier les concentrations initiales en dernier. La (Figure 18) rapporte le déroulement de la dégradation du colorant avec le temps :

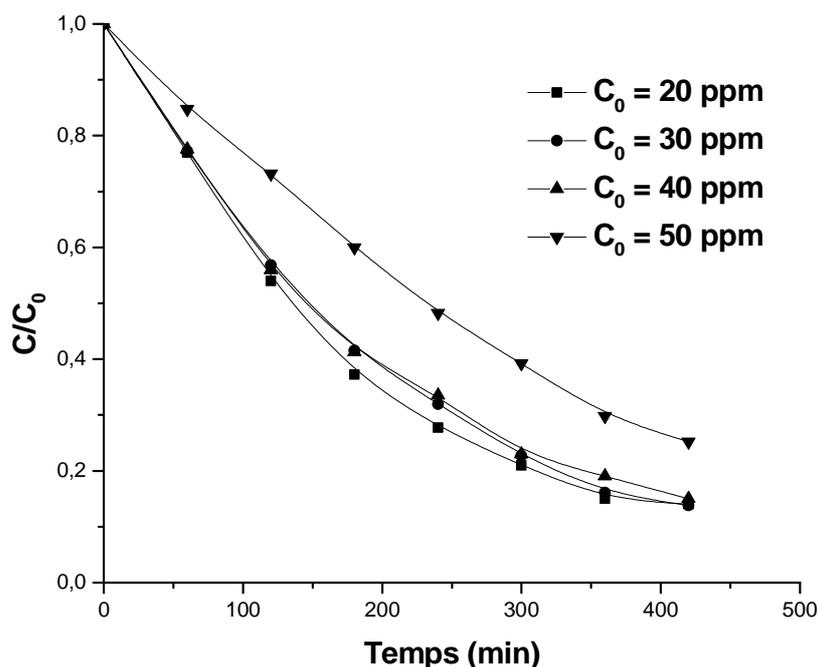


Figure 18: Effet de la concentration initiale du VM sur sa photolyse à 254 nm

L'étude de cet effet a montré que la décoloration de la solution et donc la dégradation du substrat, augmente lorsque la concentration initiale de ce dernier diminue. Pour une concentration initiale de 20 ppm, on a une meilleure élimination, tandis que pour des concentrations un peu plus supérieures (30 et 40 ppm), la différence n'est pas sensible. Pour des concentrations supérieures à 40 ppm voir 50 ppm, on note une nette diminution de l'efficacité du procédé. Le tableau suivant résume les différentes constantes apparentes de dégradation :

C_0 (ppm)	k_{ap} (min^{-1})
50	$3,19 \cdot 10^{-3}$
40	$4,64 \cdot 10^{-3}$
30	$4,86 \cdot 10^{-3}$
20	$5,06 \cdot 10^{-3}$

La (figure 19) présente les différentes constantes de dégradation représentées par des cinétiques d'ordre 1 :

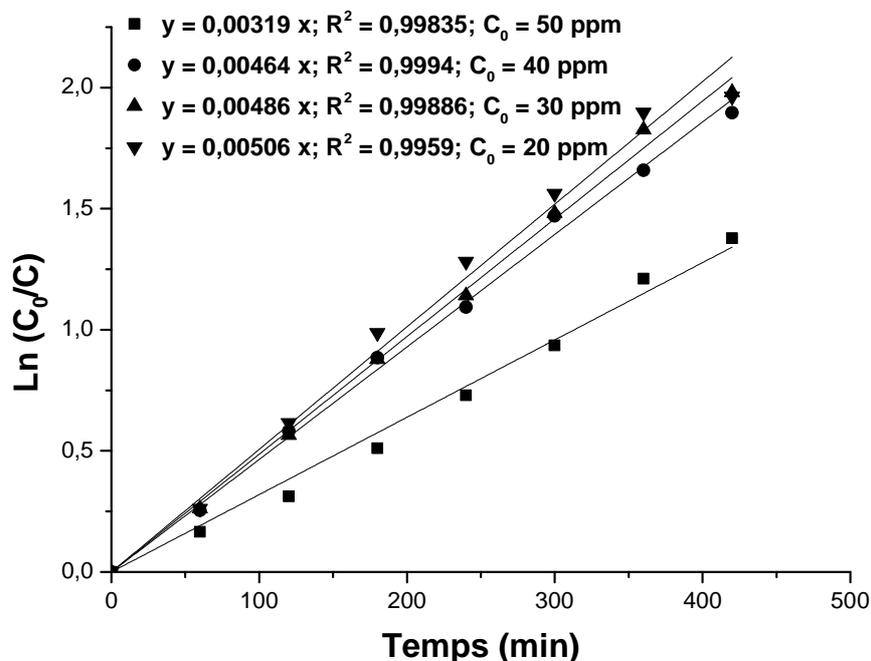


Figure 19: Cinétique de la photolyse du VM à 254 nm (1 lampe). Effet de la concentration initiale.

II.1.2.1.2 Influence du flux lumineux :

Pour ce faire, on a irradié la solution du VM, entreposée toujours dans le réacteur statique, en premier temps avec une seule lampe UV à 254 nm, puis avec deux lampes, et enfin avec trois lampes. Ces dernières sont disposées dans l'enceinte de manière symétrique. La concentration de la solution est la même pour chaque opération (50 ppm). Les résultats obtenus montrent que la vitesse de dégradation du colorant s'accroît avec l'augmentation du flux lumineux (l'intensité de la lumière).

La (Figure 20) présente les différents résultats relatifs à cette étude :

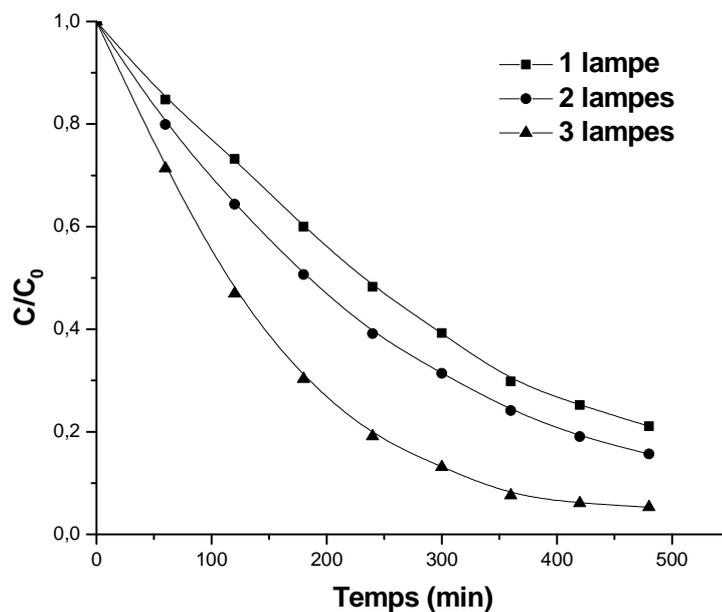


Figure 20: Effet de l'intensité lumineuse sur la photolyse du VM à 254 nm ; $C_0 = 50$ ppm.

Toutes les cinétiques de dégradations sont d'ordre 1 et la (Figure 21) représente l'étude cinétique de l'effet du flux lumineux sur la photolyse du VM :

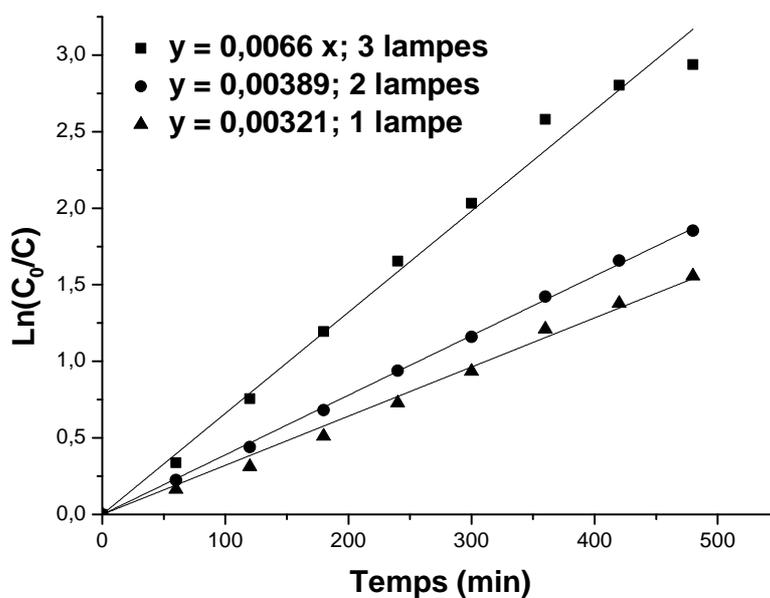


Figure 21: Cinétique de la photolyse du VM. Effets du flux lumineux

Les différentes constantes apparentes de dégradation sont résumées dans ce tableau :

Nombre de lampes	k_{ap} (min^{-1})	R^2
1	$3,21 \cdot 10^{-3}$	0.99885
2	$3,89 \cdot 10^{-3}$	0.99989
3	$6,6 \cdot 10^{-3}$	0.99832

Il est à noter que l'augmentation du flux lumineux influe positivement la dégradation du substrat. La photolyse avec deux lampes est légèrement meilleure qu'avec une seule lampe, tandis qu'avec trois lampes on a une très nette amélioration de la dégradation.

II.1.2.2 Photolyse du VM par lampe UV à 365 nm :

Toutes les manipulations concernant cette étape ont été produites avec les mêmes conditions et le même dispositif que pour la photolyse à 254 nm sauf que cette fois-ci, on a utilisé des lampes émettant à 365 nm. La (figure 22) schématise la dégradation du VM par photolyse à 365 nm pour une concentration de départ de $C_0 = 50$ ppm :

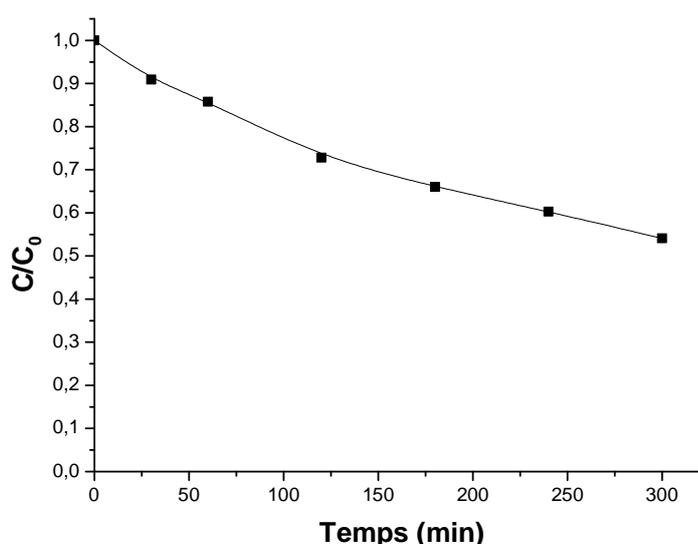


Figure 22: Photolyse du vert de méthyle à 365 nm ; $C_0 = 50$ ppm.

On constate, là aussi, une dégradation notable pour cette concentration initiale du colorant et au bout de 300 min on arrive à peine à éliminer un peu moins de 50 % du substrat. La cinétique de dégradation est représentée sur la (Figure 23) :

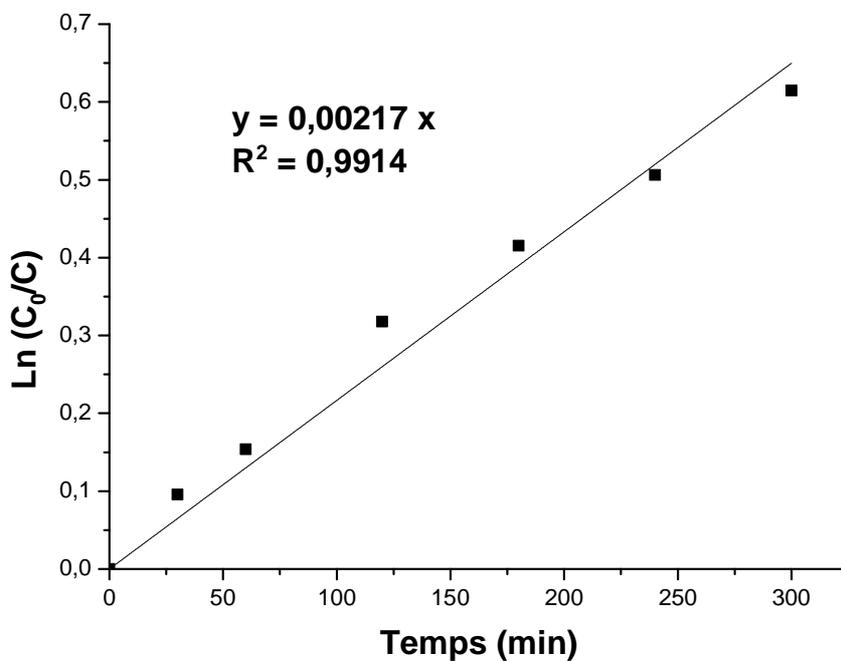


Figure 23: Cinétique de photolyse du vert de méthyle à 365 nm ; $C_0 = 50$ ppm.

Il est évident que la cinétique de cette photolyse est d'ordre 1. La constante apparente de dégradation calculée a pour valeur : $k_{ap} = 2,17 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$.

II.1.2.2.1 Influence de la concentration initiale du VM :

Dans ce qui suit, et comme pour la photolyse à 254 nm, nous allons irradier différentes solutions comprenant chaque une d'elles une concentration de substrat distincte des autres. Après 300 minutes d'irradiation pour chaque concentration initiale du substrat, on a noté que, comme pour la photolyse à 254 nm, là aussi, l'augmentation de la concentration initiale du VM influe négativement sa dégradation. La (figure 24) représente le résultat de photolyse de différentes concentrations de VM :

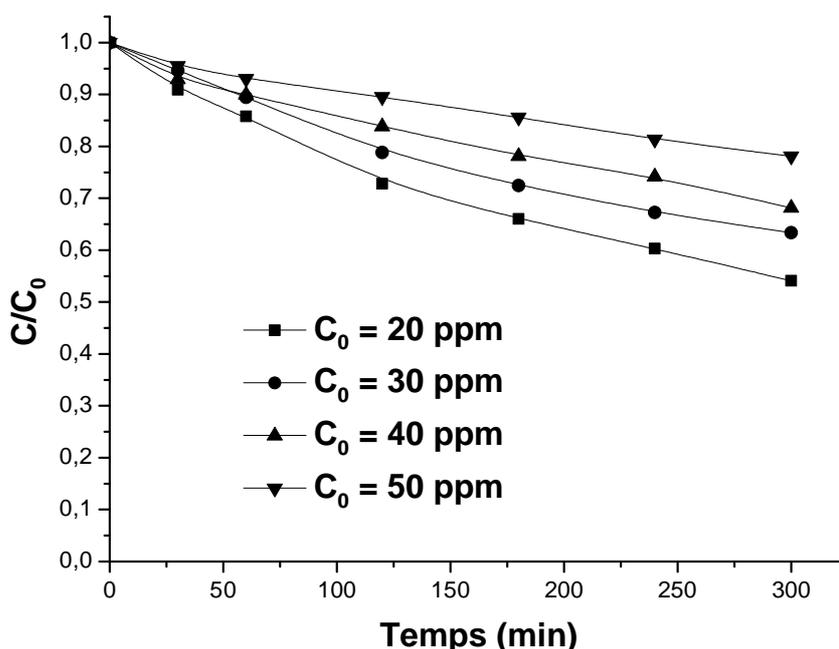


Figure 24: Photolyse du VM à 365 nm ; effet de la concentration initiale.

La (figure 25) schématise l'influence de la concentration initiale des solutions en colorant sur la cinétique de dégradation de ce dernier :

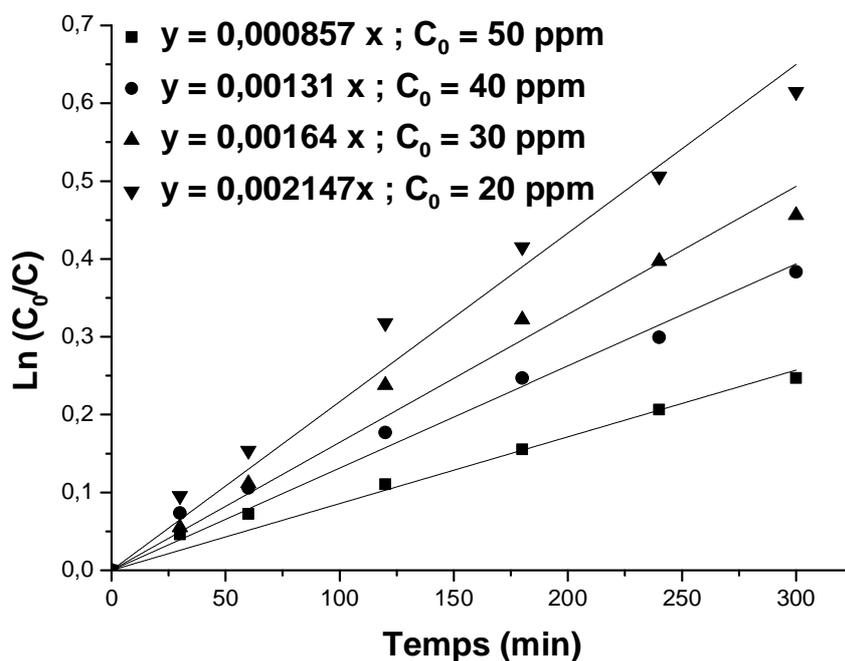


Figure 25: Cinétique de la photolyse du VM à 365 nm. Effets de la concentration initiale

Le tableau ci-dessous résume les constantes apparentes de dégradation du VM :

C_0 (ppm)	k_{ap} (min^{-1})	R^2
50	$8,57 \cdot 10^{-4}$	0,9919
40	$1,31 \cdot 10^{-3}$	0,9907
30	$1,64 \cdot 10^{-3}$	0,99157
20	$2,147 \cdot 10^{-3}$	0,9914

Comme pour la photolyse à 254 nm, là aussi on a un effet de concentration initiale notable. L'augmentation de la concentration initiale de la solution en substrat influe négativement sur la vitesse de dégradation de ce dernier.

II.1.2.3 Etude comparative :

Pour ce qui a précédé, nous allons tenter de comparer les résultats obtenus lors de chaque type de photolyse réalisée. La (Figure 26) représente les deux résultats relatifs à la photolyse à 254 nm et celle à 365 nm sur le même schéma. La concentration initiale de la solution est de $C_0 = 20$ ppm :

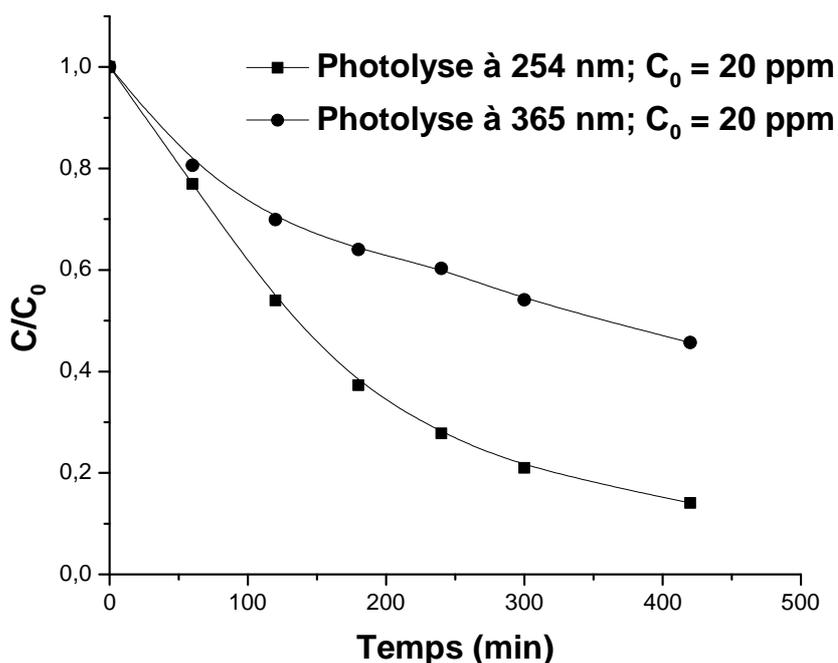


Figure 26: Etude comparative entre la photolyse du VM ($C_0 = 20$ ppm) à 365 et 254 nm.

La (Figure 27) représente les deux cinétique de dégradation du VM à 245 et 365 nm et met en valeur la différence notée sur les constantes apparentes de dégradation :

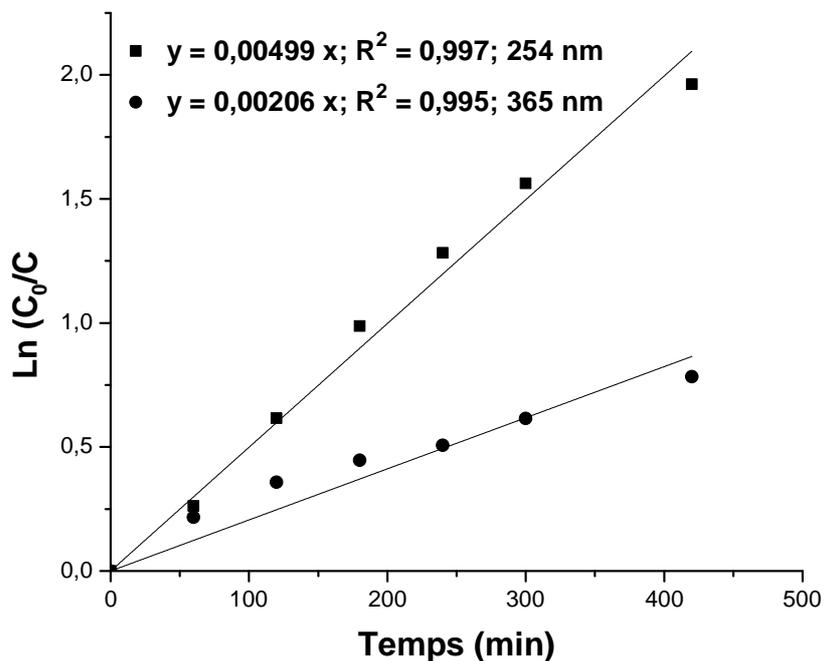


Figure 27: Cinétique de dégradation du VM ($C_0 = 20$ ppm) à 365 et 254 nm

Pour cette concentration initiale des solutions en substrat, il est clair que la photolyse à 254 nm est bien plus efficace que celle à 365 nm, et nous avons :

$$\frac{k_{ap}^{365}}{k_{ap}^{254}} = 0.413$$

C'est-à-dire que le colorant se dégrade à 254 nm deux fois plus

aisément qu'à 365nm. Pour tenter d'expliquer ce résultat, il est important de revoir le spectre d'absorption du vert de méthyle (Figure 28) :

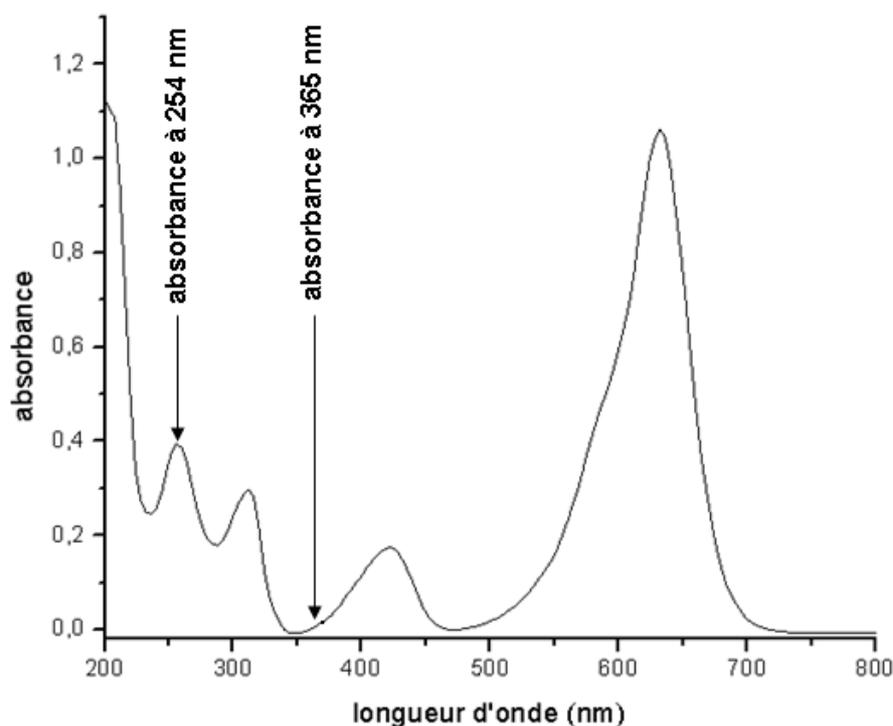


Figure 28: Spectre d'absorption du vert de méthyle.

Il est clair que notre substrat absorbe mieux la lumière émise à 254 nm que celle émise à 365 nm et ceci explique donc, pourquoi la dégradation de ce dernier est plus facile à la première longueur d'onde. De plus l'idéal serait de soumettre le colorant au rayonnement visible (solaire), vu que le vert de méthyle a un maximum d'absorbance à 632 nm, pour une bien meilleure dégradation. Mais le fait que l'intensité lumineuse des lampes UV soit plus importante que celle du rayonnement solaire incident rend la photolyse au laboratoire plus efficace et plus pratique.

II.2 Photocatalyse du VM :

La photocatalyse apparaît comme une méthode de choix pour la dépollution de l'eau. Elle permet en effet, de réussir une oxydation complète de la plupart des polluants organiques à l'exception de quelques uns dits : produits organique persistants. Cette technique présente l'avantage de s'effectuer dans des conditions douces, à température ambiante et sous pression atmosphérique. Par sa stabilité, son activité photocatalytique ainsi que son prix abordable, le dioxyde de titane : TiO_2 est le semi-conducteur de

référence. Le photocatalyseur utilisé pour les essais qui suivent est le TiO₂ de référence P25.

II.2.1 Adsorption du VM sur le TiO₂ :

L'adsorption des molécules à la surface du catalyseur est l'étape initiale précédant l'acte photocatalytique. Elle représente la première interaction entre les molécules à dégrader et la surface du catalyseur. Ce sont, en principe, les molécules adsorbées qui conditionneraient la vitesse initiale de photocatalyse.

Comme il a été déjà indiqué précédemment, l'adsorption d'un composé organique sur un solide dépend de plusieurs paramètres physico-chimiques, notamment la température, le pH du milieu et la concentration des substances présentes dans le mélange réactionnel. L'équilibre thermodynamique entre les espèces libres et celles adsorbées sur le solide est atteint avec une vitesse plus au moins lente selon la nature à la fois de l'adsorbant et celle de l'adsorbat.

Dans le but de mettre en évidence les conditions optimales de la dégradation de notre colorant, nous avons d'abord commencé par l'étude de son adsorption sur le TiO₂ En suspension. On a ajouté une quantité de TiO₂ (P25) équivalente à 0.1g/l à une solution de VM de concentration $C_0 = 50$ ppm. En l'absence de la lumière et avec agitation. Des prélèvements sont effectués à des intervalles de temps, filtrés et passé au spectrophotomètre. La (Figure 29) représente la variation du pourcentage de molécules adsorbées au cours du temps :

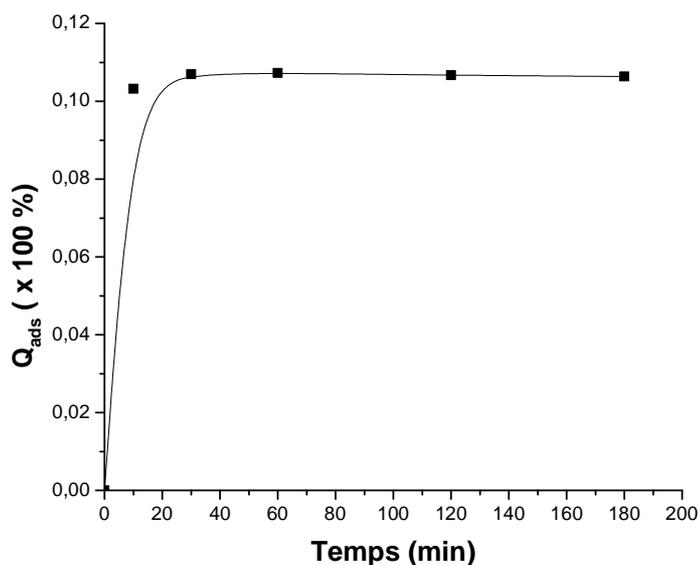


Figure 29: Evolution de l'adsorption du VM sur le TiO₂.

Cette figure nous dévoile l'évolution de l'adsorption de notre colorant sur le dioxyde de titane. En effet, on note une adsorption progressive du substrat pour atteindre un palier après environ 30 minutes d'agitation. La quantité adsorbée, dans ces conditions (concentration initiale en VM $C_0 = 50$ ppm et masse de dioxyde de titane $m = 0.1$ g/l) est, après équilibre (30 min), un peu plus de 10%.

II.2.2 Influence de la concentration du TiO₂ :

Dans le but de déterminer les meilleures conditions de dégradation du colorant, une étude de l'impacte de la masse du semi-conducteur est indispensable. Pour une concentration initiale du substrat fixée à $C_0 = 50$ ppm, on fait varier la masse du TiO₂ selon les valeurs : 0.2 g/l, 0.5 g/l, 1 g/l et 1.5 g/l. La (Figure 30) représente les résultats de la photocatalyse du vert de méthyle à différentes concentrations du TiO₂ :

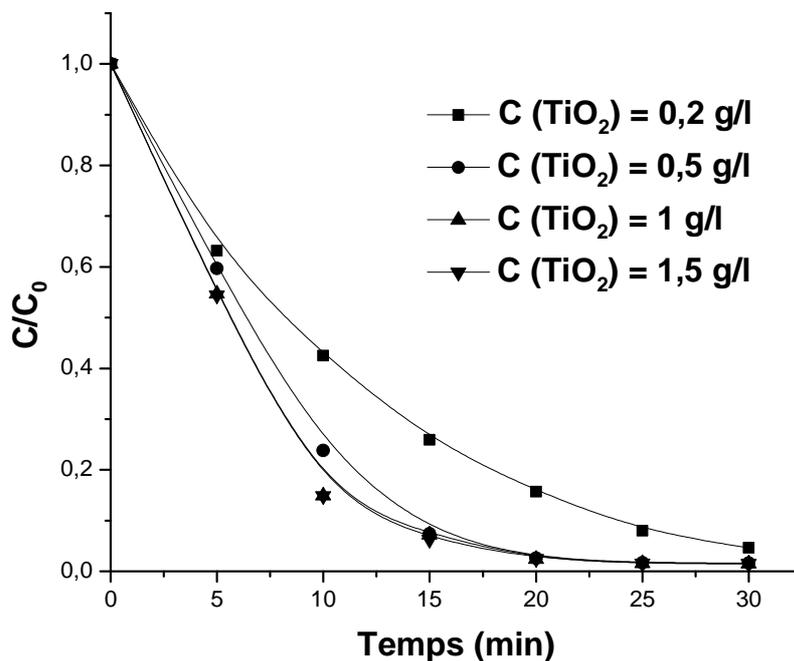


Figure 30: Photocatalyse du VM ; influence de la concentration du TiO_2 .

Cette figure nous montre déjà que la photocatalyse est une méthode efficace pour dégrader notre colorant et au bout de quelques minutes, on arrive à éliminer presque toutes les molécules. On note aussi que la masse du semi-conducteur ajoutée à la solution et donc la concentration en ce dernier, joue un rôle important dans ce phénomène. Pour une concentration de 1.5 g/l et 1 g/l, la photocatalyse se produit de la même manière donnant à peu près les mêmes résultats. Pour 0.5 g/l, la dégradation du colorant est un peu moins importante mais les résultats de cette dernière arrivent à joindre les deux premiers après 15 min de réaction. Pour une concentration de 0.2 g/l, les résultats d'élimination sont notablement moins bons et il faut mettre plus de temps pour arriver à un résultat satisfaisant.

Il est donc clair que, pour obtenir un meilleur résultat de photocatalyse, il faut utiliser une quantité de TiO_2 égale ou supérieure à 1 g/l et afin de ne pas gaspiller la masse de ce substrat, la concentration de 1 g/l paraît optimale et sera utilisée pour toutes les autres études.

II.2.3 Influence de la concentration initiale du VM :

Dans ce qui suit, et comme pour la photolyse, pour étudier l'impact de la concentration initiale du colorant, on fait varier celle-ci et enregistrer les lectures des différents prélèvements. Les concentrations de départ choisies sont : 20 ppm, 30 ppm, 40 ppm, 50 ppm et 60 ppm. Les résultats des différentes réactions sont représentés sur la (Figure 31)

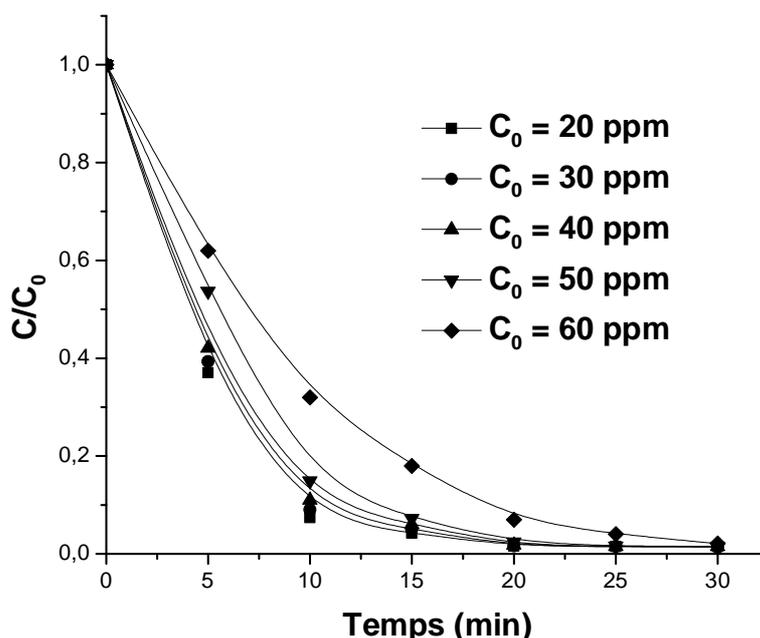


Figure 31: Photocatalyse du VM ; influence de la concentration initiale.

Pour les concentrations inférieures, l'effet de ces dernières sur la photocatalyse n'est pas très sensible et on note une différence de dégradation légère pour : 20 ppm, 30 ppm et 40 ppm et après 20 minutes, toutes ces dégradations suivent à peu près le même cours. En effet, notre substrat est très sensible à la photocatalyse et les petites concentrations ne permettent pas la distinction de l'effet voulu. Au-delà de ces concentrations, voir 50 ppm et 60 ppm, l'effet de concentration initiale sur la photocatalyse du colorant est plus apparent et l'augmentation de celle-ci influe négativement sur la dégradation de ce dernier et il faut mettre plus de temps pour dégrader notre substrat. La (Figure 32) représente les différentes cinétiques de photocatalyse pour les concentrations données :

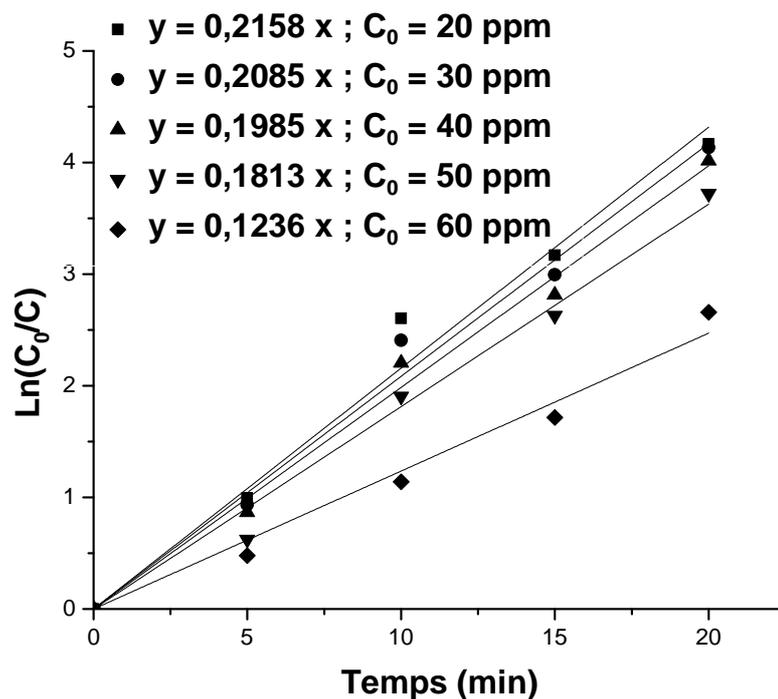


Figure 32: Cinétique de photocatalyse du VM ; influence de la concentration initiale.

Toutes ces cinétiques sont d'ordre 1 et les constantes apparentes de dégradation sont résumées au tableau suivant :

C_0 (ppm)	K_{ap} (min^{-1})	R^2
20	0,2158	0,9917
30	0,2085	0,9948
40	0,1985	0,996
50	0,1813	0,9946
60	0,1236	0,9969

II.2.4 Influence de H₂O₂ sur la photocatalyse du VM :

Le peroxyde d'hydrogène est un oxydant très puissant et l'ajout de ce dernier au milieu réactionnel a favorisé la dégradation de notre substrat. Des concentrations de 10⁻¹ M et de 10⁻² M de H₂O₂ ont été ajoutées à la solution lors de la photocatalyse du VM en solution et à concentration initiale de C₀ = 50 ppm. La (Figure 33) représente la dégradation du colorant dans ces conditions :

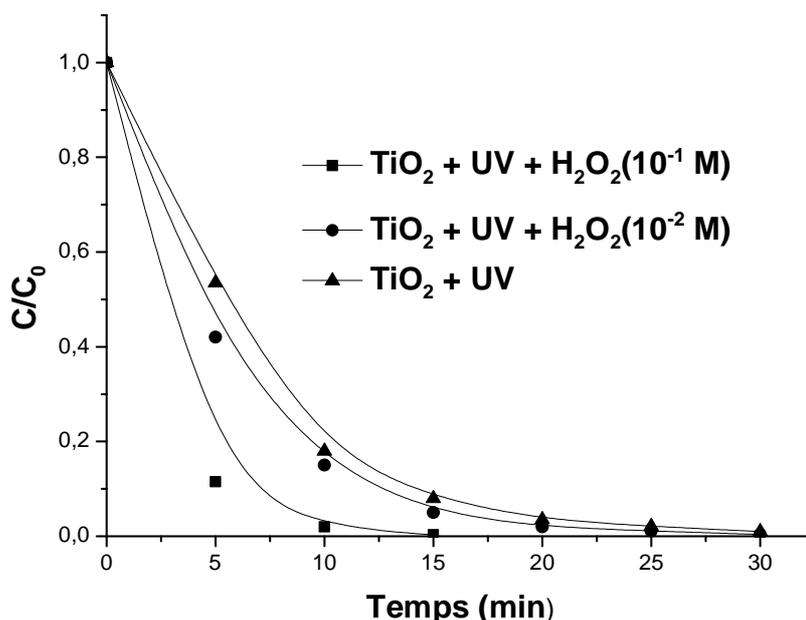
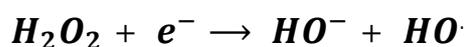


Figure 33: Photocatalyse du VM ; influence de H₂O₂.

Il est clair que l'ajout du peroxyde d'hydrogène influe positivement la dégradation du colorant. Pour une concentration de H₂O₂ de 10⁻² M, la dégradation du VM est légèrement mais sensiblement plus rapide tandis que pour une concentration de 10⁻¹ M, la différence est plus importante et au bout d'à peine 15 minutes, on arrive pratiquement à éliminer toutes les molécules. On peut expliquer ces résultats par le double rôle que joue cet oxydant. Ce dernier agit comme un accepteur d'électrons photogénérés :



Mais aussi, il réagit avec les radicaux superoxydes, entraînant en outre la production de radicaux hydroxyles :



Il est clair que l'ajout du peroxyde d'hydrogène favorise la production des radicaux libres $HO\cdot$. Comme ces derniers sont à l'origine de la dégradation photocatalytique du colorant, la photocatalyse est nettement plus performante.

Il ne faut pas négliger le potentiel oxydant du peroxyde d'hydrogène. En étudiant l'effet thermique de ce dernier on a noté une dégradation sensible de notre substrat. La (Figure 34) et la (Figure 35) représentent l'effet thermique de H_2O_2 à différentes concentrations (respectivement : 10^{-1} M et 10^{-2} M) pour une concentration initiale du colorant de $C_0 = 50$ ppm :

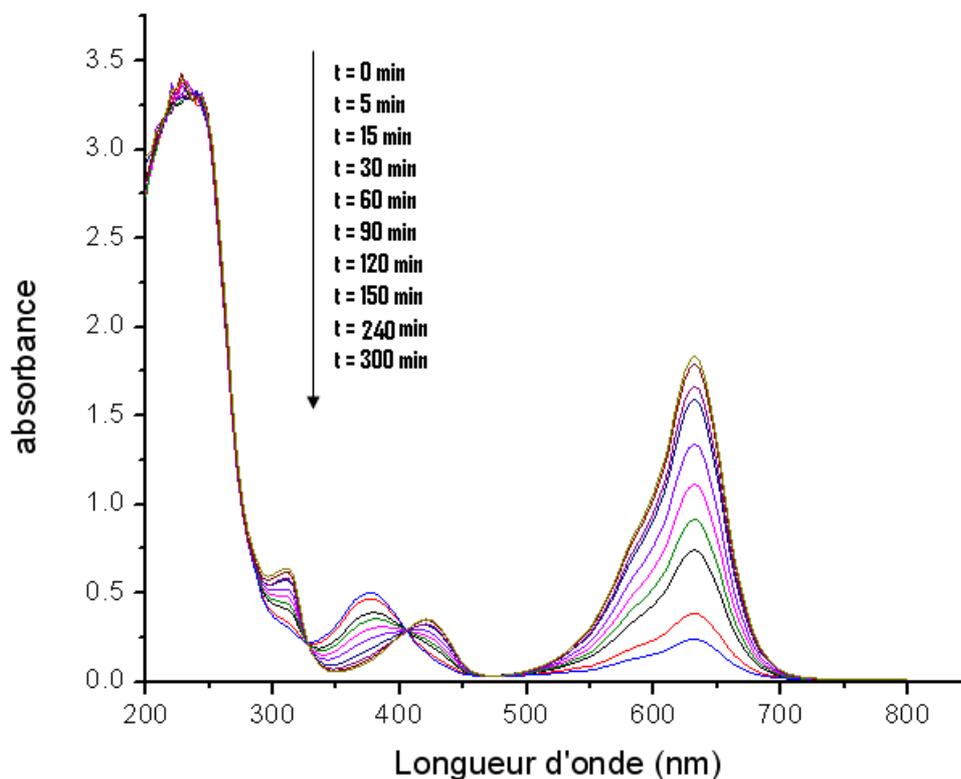


Figure 34: Evolution thermique du mélange : VM (50 ppm), H_2O_2 (10^{-1} M).

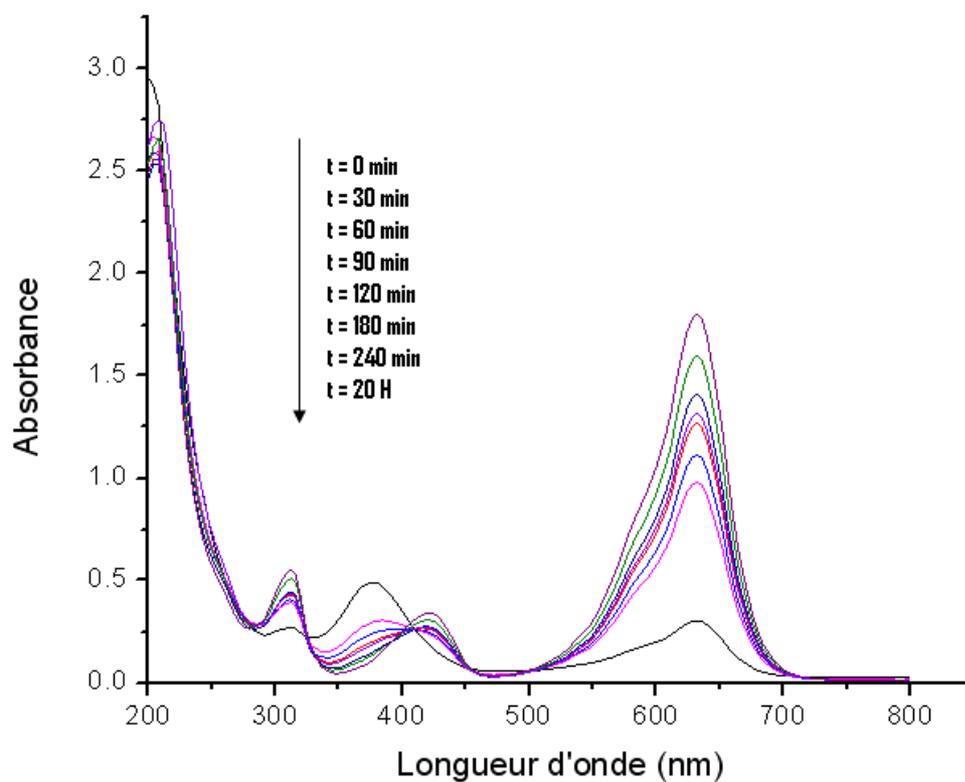


Figure 35: Evolution thermique du mélange : VM (50 ppm), H₂O₂ (10⁻² M).

La cinétique de photocatalyse du colorant avec l'effet du peroxyde d'hydrogène est schématisée dans la (Figure 36) :

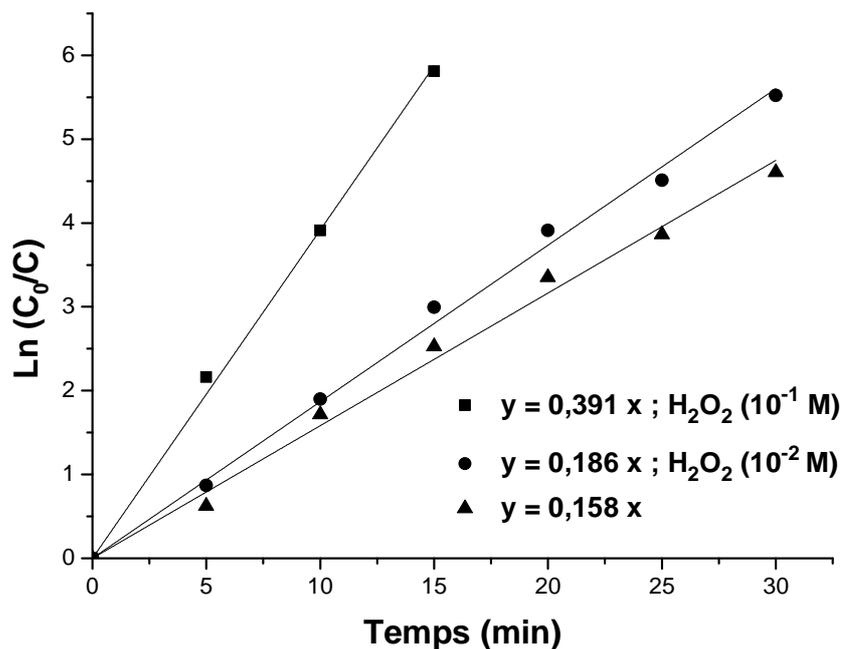


Figure 36: Cinétique de dégradation du VM ; influence de H₂O₂.

La dégradation du vert de méthyle influencée par l'ajout du peroxyde d'hydrogène suit une cinétique d'ordre 1 et les constantes apparentes de dégradation sont résumées au tableau ci-dessous :

C (M) H ₂ O ₂	k _{ap}	R ²
10 ⁻¹	0,391	0,9985
10 ⁻²	0,186	0,9984
0	0,158	0,9973

II.2.5 Effet de quelques sels sur la photocatalyse du VM :

II.2.5.1 Effet de NaCl :

Les ions chlorures sont habituellement présents, à haute concentration, dans les eaux usées et les rejets industriels. Dans ce qui suit, nous allons voir l'impact de ces anions sur la photocatalyse du colorant. Ceci-dit, on a ajouté à la solution à irradier une concentration de NaCl égale à 10^{-1} M. La (Figure 37) schématise la dégradation du VM et l'effet de cet ajout :

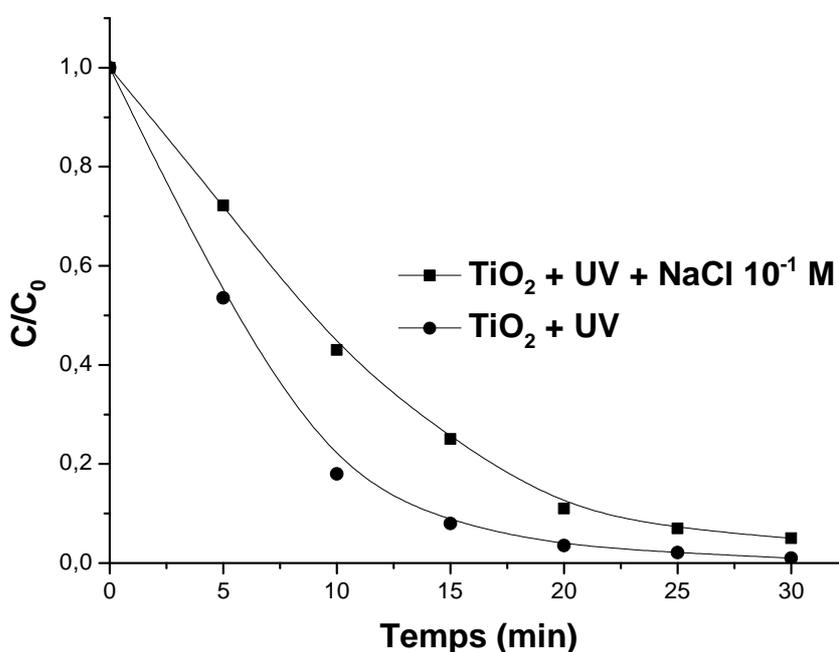
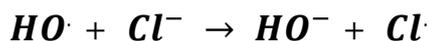


Figure 37: Photocatalyse du VM ; effet des ions NaCl.

On peut conclure que les ions chlorures influent négativement la photocatalyse du colorant. En effet, et contrairement au peroxyde d'hydrogène, ces anions ont un effet inhibiteur lors de la photodégradation de notre substrat. L'inhibition de la réaction de dégradation peut être due à un blocage de sites actifs du photocatalyseur et/ou leur compétition avec le polluant à réagir avec les radicaux générés. En fait, Il a été rapporté que les ions chlorure piègent les espèces radicalaires oxydantes, ce phénomène est expliqué par la réaction des radicaux hydroxyles avec les ions chlorures :



Les radicaux $Cl\cdot$ sont, en principe aussi, capables d'oxyder des polluants et participent au processus de dégradation. Cependant, la génération des radicaux $Cl\cdot$ joue un rôle principal dans la formation de composés organiques chlorés dans le milieu réactionnel.

La (Figure 38) représente la cinétique de dégradation du VM avec l'effet des ions chlorures :

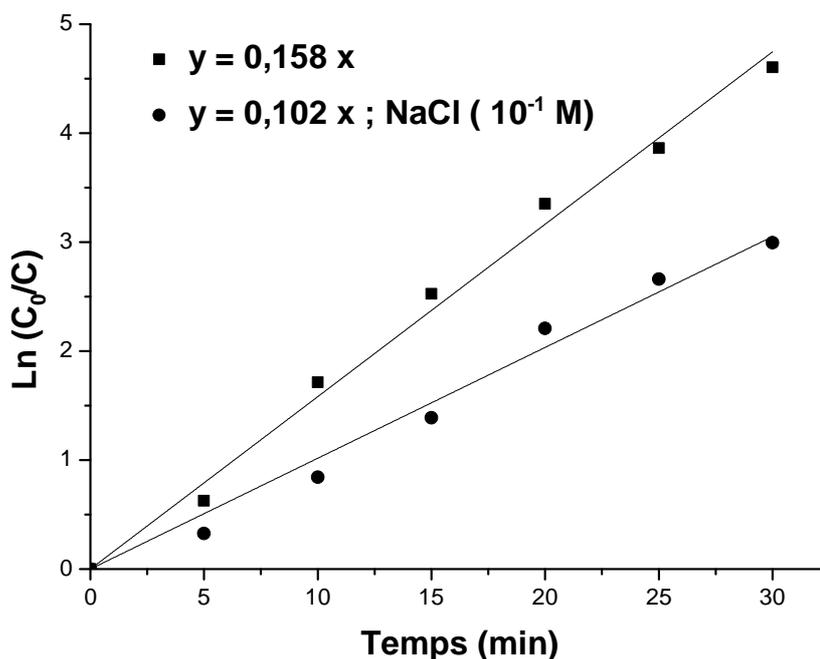


Figure 38: Cinétique de dégradation du VM ; influence de NaCl.

Là aussi, nous avons une dégradation qui suit une cinétique d'ordre 1 et les constantes apparentes de dégradation sont résumées au tableau ci-dessous :

C (M) NaCl	k_{ap}	R^2
0	0,158	0,9973
10^{-1}	0,102	0,9936

II.2.5.2 Effet de Na_2SO_4 :

Pour observer l'effet des ions sulfates sur la photocatalyse du vert de méthyle, on a ajouté au milieu réactionnel des quantités de sulfate de sodium à concentration égale à 10^{-1} M, 10^{-2} M et 10^{-3} M. La (Figure 39) schématise les résultats de la photocatalyse en ces conditions, la concentration initiale du substrat étant de $C_0 = 50$ ppm :

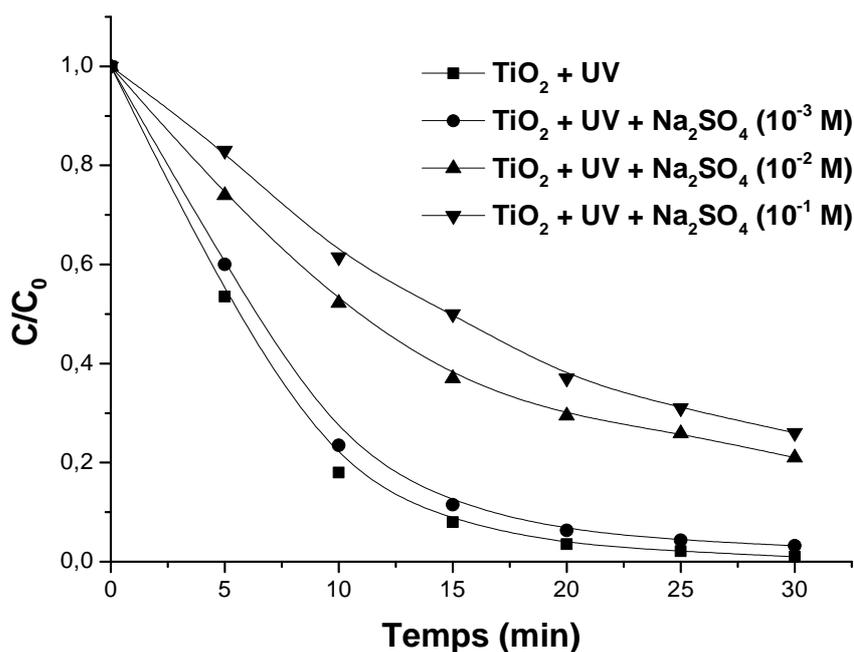


Figure 39: Photocatalyse du VM ; effet de Na_2SO_4 .

On peut conclure que l'ajout du sel en question est néfaste pour la photodégradation du colorant et que l'efficacité de la photocatalyse est inversement proportionnelle à la concentration de ce dernier dans la solution. Les différentes cinétiques de dégradation sont représentées dans la (Figure 40) :

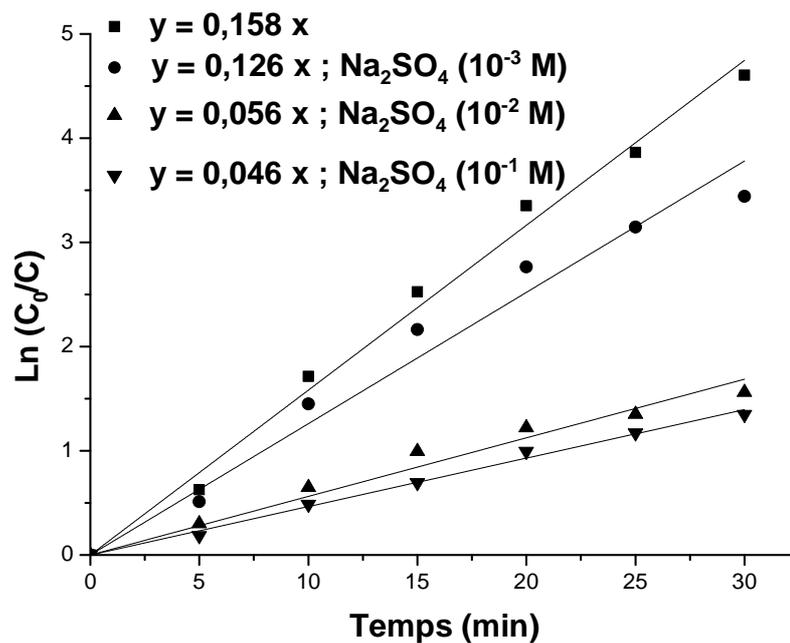


Figure 40: Cinétique de dégradation du VM ; influence de Na_2SO_4 .

Toutes les photocatalyses ont une cinétique d'ordre 1 et les différentes constantes apparentes de dégradation sont résumées au tableau ci-dessous :

C (M) Na_2SO_4	k_{ap} (min^{-1})	R^2
0	0,158	0,997
10^{-3}	0,126	0,990
10^{-2}	0,056	0,990
10^{-1}	0,046	0,997

II.3 Etude comparative :

Après avoir abordé différentes méthodes de photodégradation, nous allons tenter de comparer certains résultats pour en conclure la meilleure façon d'éliminer notre colorant.

La (Figure 41) représente les différentes cinétique de photodégradation abordées plus haut : la photolyse à 254 nm, à 365 nm et la photocatalyse, pour une concentration initiale du substrat de $C_0 = 20$ ppm :

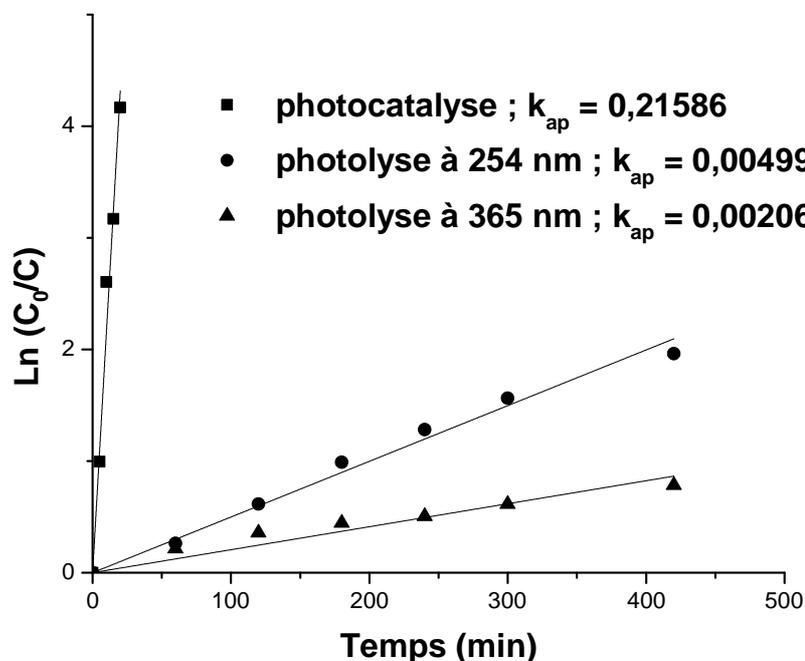


Figure 41: Représentation des cinétiques de différentes photodégradations du VM.

A partir de ce schéma, il est très évident de conclure que la photocatalyse est, de loin, la meilleure méthode photochimique pour l'élimination du vert de méthyle. En effet, nous avons : $\frac{k_{ap} \text{ photocatalyse}}{k_{ap} \text{ photolyse à } 254 \text{ nm}} = 43.807$ c'est à dire que notre substrat se dégrade 44 fois plus facilement par la photocatalyse que par photolyse à 254 nm qui a donné cependant le meilleur résultat concernant la photolyse en général.

II.4 Conclusion :

Les résultats relevant de la photodégradation du vert de méthyle ont permis de conclure que :

- La photolyse directe à 254 nm et celle à 365 nm donnent lieu à une dégradation du vert de méthyle mais prennent un temps considérable pour l'élimination totale des molécules.
- La photolyse à 254 nm est plus performante que celle à 365 nm.
- L'augmentation de la concentration initiale du vert de méthyle lors des différentes photolyses ainsi que la photocatalyse influe négativement la dégradation de ce dernier.
- L'augmentation de l'intensité lumineuse lors de la photolyse influe positivement la dégradation du vert de méthyle.
- La concentration optimale du semi-conducteur TiO_2 pour la photocatalyse du vert de méthyle est de 1 g/l.
- L'ajout du peroxyde d'hydrogène au milieu réactionnel lors de la photocatalyse du vert de méthyle influe positivement la dégradation de ce dernier. Aussi la dégradation du VM par photocatalyse, est proportionnelle à concentration du peroxyde d'hydrogène ajouté au milieu réactionnel.
- L'ajout des sels : Na_2SO_4 et NaCl , influe négativement la dégradation du vert de méthyle lors de la photocatalyse.
- La photocatalyse est plus performante pour dégrader le vert de méthyle que les autres méthodes destructives testées : photolyses à 254 nm et 365 nm.
- Toutes les photodégradations ont une cinétique d'ordre 1.

III. L'adsorption du vert de méthyle :

Les résultats présentés dans cette partie relèvent de l'adsorption du colorant vert de méthyle, sur le charbon actif en poudre. Quelques paramètres, influant ce phénomène, sont étudiés, les résultats discutés. Le support adsorbant est d'origine végétale, mais avant utilisation, ce dernier a été broyé dans un mortier et analysé par granulométrie. Les particules retenues pour la suite des expériences sont de fines, ayant un diamètre compris entre 0.08 mm et 0.1 mm. Les expériences se sont déroulées en "batch method" (dans un erlenmeyer de 250 ml), à température ambiante.

III.1 Cinétique d'adsorption :

Une interaction résulte de la mise en contact d'une suspension du charbon actif en poudre avec le colorant. L'étude de l'adsorption du Vert de méthyle sur ce support, implique la détermination du temps contact ou d'équilibre, temps qui correspond à l'équilibre de l'adsorption (état de saturation du support par le substrat). Ainsi la détermination de ce dernier, permettra l'établissement des isothermes d'adsorption qui sont indispensables pour l'évaluation de la capacité maximale d'adsorption qui définit le type de cette dernière (mono ou multicouches).

La cinétique d'adsorption de notre substrat sur le charbon actif en poudre a été réalisée à pH initial de la solution, pour une concentration initiale du colorant de $C_0 = 20$ ppm et avec une quantité de charbon actif de 1 g/l et une vitesse d'agitation de 250 tours/minute. La (Figure 42) représente la cinétique de l'adsorption en question :

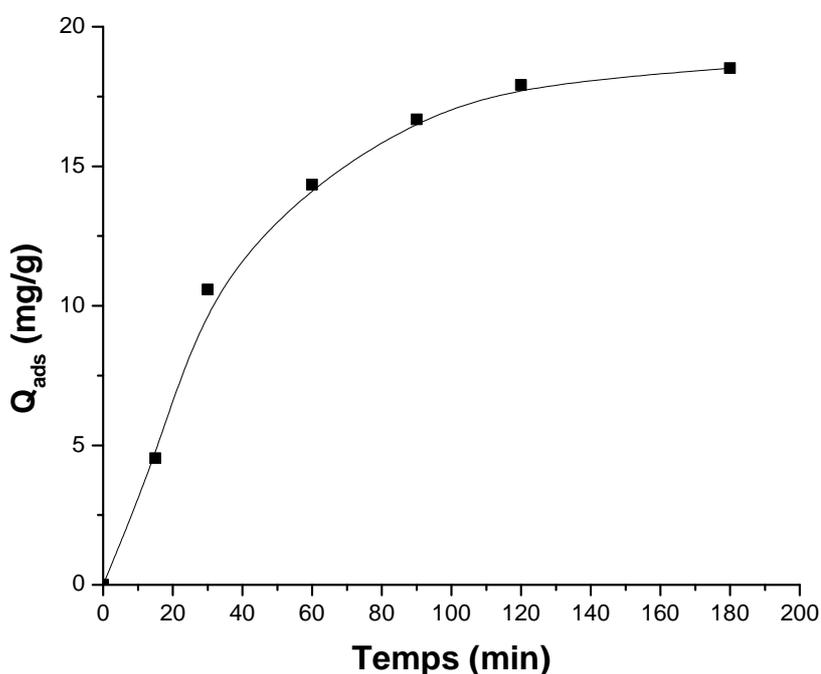


Figure 42: Cinétique d'adsorption du VM sur le charbon actif en poudre ; $C_0 = 20$ ppm.

Ce schéma représente la fonction : $Q_{ads} = f(t)$

Avec :

$$Q_{\text{ads}} \text{ (quantité adsorbée)} = \frac{C_0 - C_t}{m} \cdot V \text{ (mg/g)}.$$

C_0 : Concentration initiale du substrat (mg/l) à $t = 0$.

C_t : Concentration du substrat (mg/l) à l'instant (t) du processus d'adsorption.

V : Volume de la solution (litre).

m : Masse du support (g).

De cette figure, on peut conclure que la vitesse d'adsorption est rapide au début du processus mais devient de plus en plus lente tout au long de l'opération. Après 180 minutes d'agitation, l'adsorption n'a pas encore abouti à son équilibre et le pourcentage de la quantité adsorbée n'est que de 92.58 %. On peut conclure que le vert de méthyle n'a pas une très forte affinité vis-à-vis cet adsorbant dans ces conditions.

III.2 Influence de quelques paramètres sur l'adsorption :

III.2.1 Influence de la concentration initiale du colorant :

On a réalisé le même procédé d'adsorption avec les mêmes conditions, notamment la quantité de l'adsorbant mais pour des concentrations variées de la solution en colorant. La (Figure 43) représente l'influence de la concentration initiale de la solution en vert de méthyle sur l'adsorption de ce dernier :

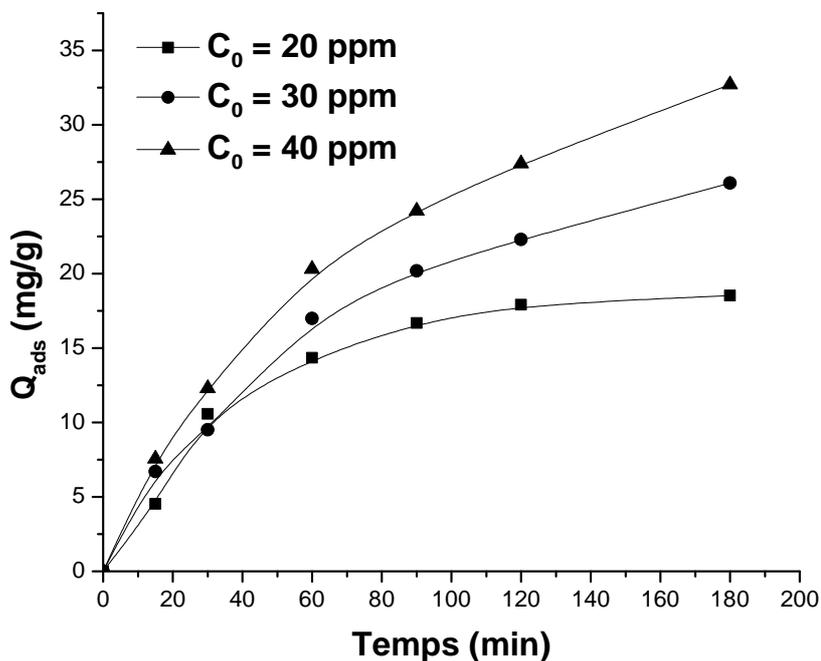


Figure 43: Cinétique d'adsorption du VM sur le charbon actif en poudre ; influence de la concentration initiale en VM.

On constate que l'adsorption, sur le charbon actif en poudre, de notre colorant croît avec l'augmentation de la concentration initiale de la solution en ce dernier.

III.2.2 Influence de la vitesse d'agitation :

Pour l'étude de cet effet, on effectue une variation de vitesse d'agitation pour l'adsorption du vert de méthyle en solution avec les conditions commune pour chaque opération : $C_0 = 20$ ppm ; pH libre ; m (adsorbant) = 1 g/l ; température ambiante. La (Figure 44) présente le résultat de l'effet en question :

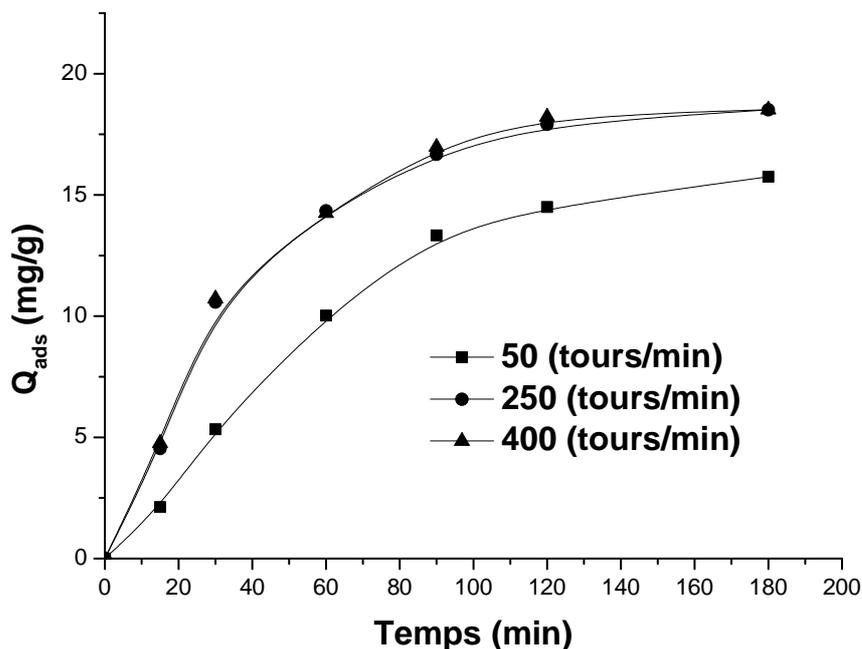


Figure 44: Cinétique d'adsorption du VM sur le charbon actif en poudre ; influence de la vitesse d'agitation.

On remarque que l'augmentation de la vitesse d'agitation influe positivement le phénomène d'adsorption. Les vitesses supérieures à 250 tours/ minute n'ont plus aucun effet sur le rendement de l'opération. A ces conditions, la vitesse de 250 tours/min paraît donc optimale.

III.2.3 Influence de la masse du charbon actif sur l'adsorption :

Dans cette partie du travail, nous allons voir l'impact de la masse du charbon actif en poudre sur l'adsorption de notre colorant. Pour ce, on garde une concentration constante du vert de méthyle pour toutes les adsorptions en faisant varier à chaque fois, la masse de l'adsorbant utilisé. La (Figure 45) schématise les différentes cinétiques d'adsorption qui résultent :

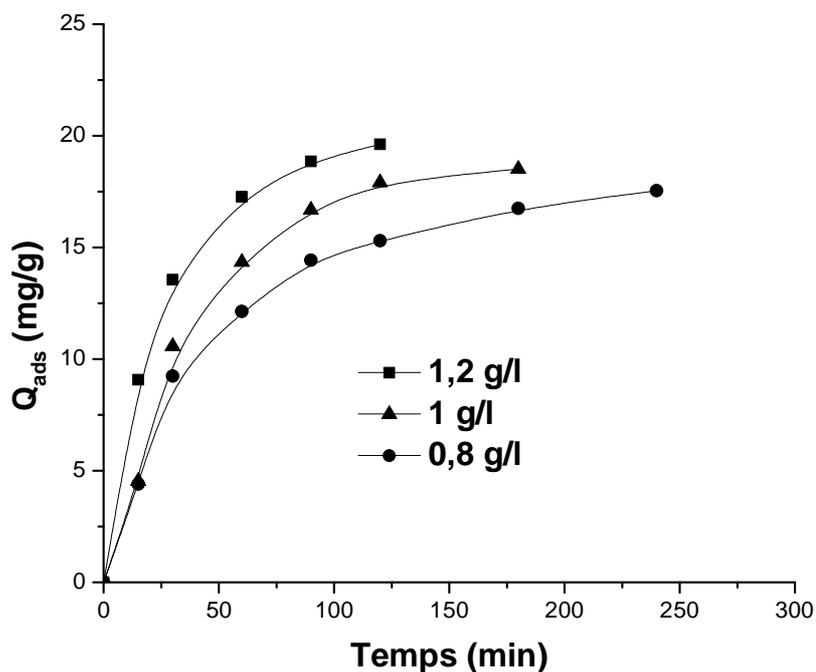


Figure 45: Cinétique d'adsorption du VM sur le charbon actif en poudre ; influence de la masse de l'adsorbant.

Il est à noter que l'augmentation de la masse du charbon actif, améliore considérablement le phénomène d'adsorption. On peut expliquer ce rendement par une disponibilité plus importante des sites actifs d'adsorption et ceci proportionnellement à la masse du charbon actif utilisée.

III.3 Ordre cinétique de l'adsorption :

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

L'équation du modèle cinétique du premier ordre a la forme suivante :

$$\text{Log}_{10} (Q_e - Q) = \text{log}_{10} Q_e - \frac{K_1}{2.303} t$$

Avec :

Q_e : La quantité adsorbée du colorant à l'équilibre (mg/g).

Q : La quantité adsorbée du colorant à un temps donné (mg/g).

K_1 : La constante cinétique du premier ordre de l'adsorption (min^{-1}).

La (Figure 46) présente le tracé de $\text{Log}_{10} (Q_e - Q)$ en fonction du temps pour l'adsorption du vert de méthyle sur le charbon actif en poudre :

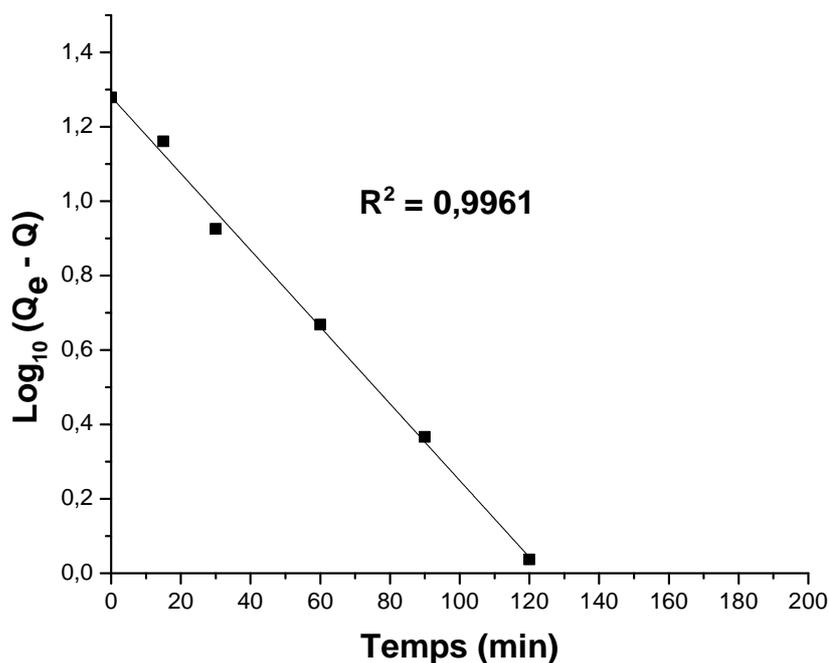


Figure 46:Tracé de la forme linéaire du modèle cinétique du premier ordre.

L'équation du modèle cinétique du deuxième ordre a la forme suivante :

$$\frac{dQ}{dt} = K_2 (Q_e - Q)^2$$

Dont la forme linéaire s'écrit :

$$\frac{1}{(Q_e - Q)} = \frac{1}{Q_e} + K_2 t$$

Avec cette fois-ci :

K_2 : La constante cinétique du deuxième ordre de l'adsorption (mg/g.min).

La (Figure 47) présente le tracé de $1 / (Q_e - Q)$ en fonction du temps pour la même adsorption:

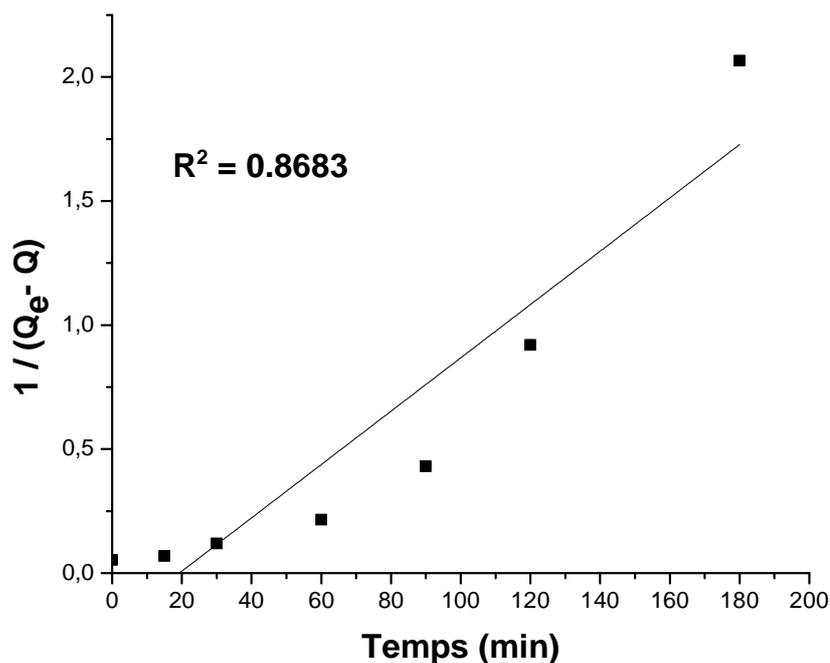


Figure 47: Tracé de la forme linéaire du modèle cinétique du deuxième ordre.

D'après les deux figures précédentes et vu les coefficients de corrélation, il est clair que le modèle cinétique pouvant s'appliquer à notre adsorption est plutôt le premier. L'adsorption suit donc, une cinétique du premier ordre.

La constante cinétique d'adsorption calculée dans ces conditions a donc la valeur de $K_1 = 4.47.10^{-3} \text{ min}^{-1}$.

III.4 Isothermes d'adsorption :

Nombreux sont les modèles théoriques développés pour décrire les isothermes d'adsorption. Dans ce travail, nous nous intéresserons seulement aux modèles de Langmuir

et Freundlich, les modèles les plus simples et les plus répandus. Ces isothermes d'adsorption peuvent être obtenues par la représentation graphique de $Q_e = f(C_e)$.

Avec :

Q_e : La quantité du substrat adsorbée par g d'adsorbant.

C_e : La concentration du substrat à l'équilibre.

La détermination des temps d'équilibre, nous a permis de réaliser la représentation graphique de la fonction $Q_e = f(C_e)$ représentée dans la (Figure 48) :

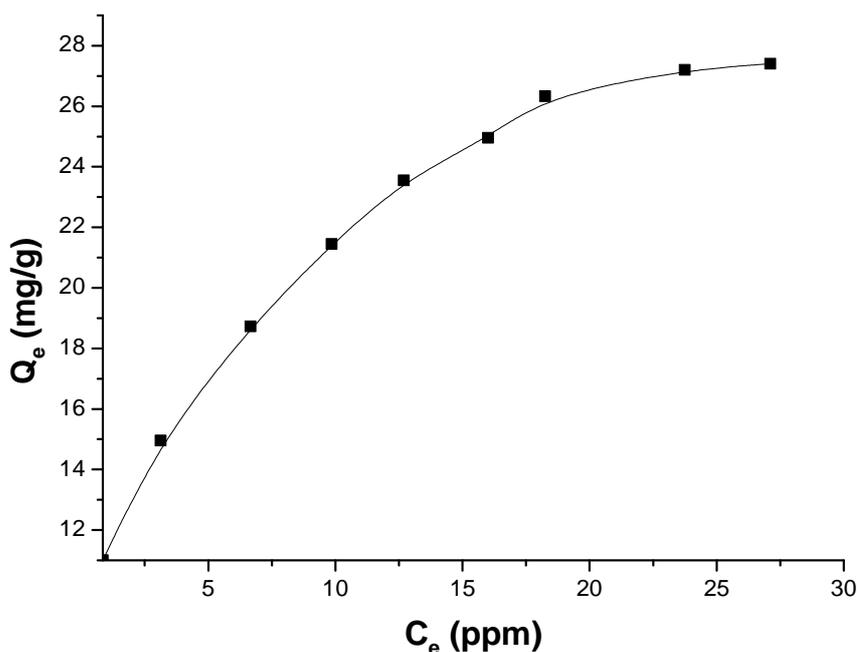


Figure 48: Adsorption isotherme du vert de méthyle.

III.4.1 Isotherme de FREUNDLICH :

Comme il a été expliqué plus haut, la linéarisation de l'équation de FREUNDLICH a la forme suivante : $\ln Q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e$

Avec :

Q_e : Quantité du substrat adsorbé à l'équilibre (mg/g).

K_f : Constante de FREUNDLICH (mg/g).

$\frac{1}{n}$: Constante exprimant l'intensité de l'adsorption.

C_e : Concentration du colorant à l'équilibre.

On peut déterminer les deux dernières constantes graphiquement, en représentant :

$$\ln Q_e = f(\ln C_e)$$

La (Figure 49) schématise la fonction en question :

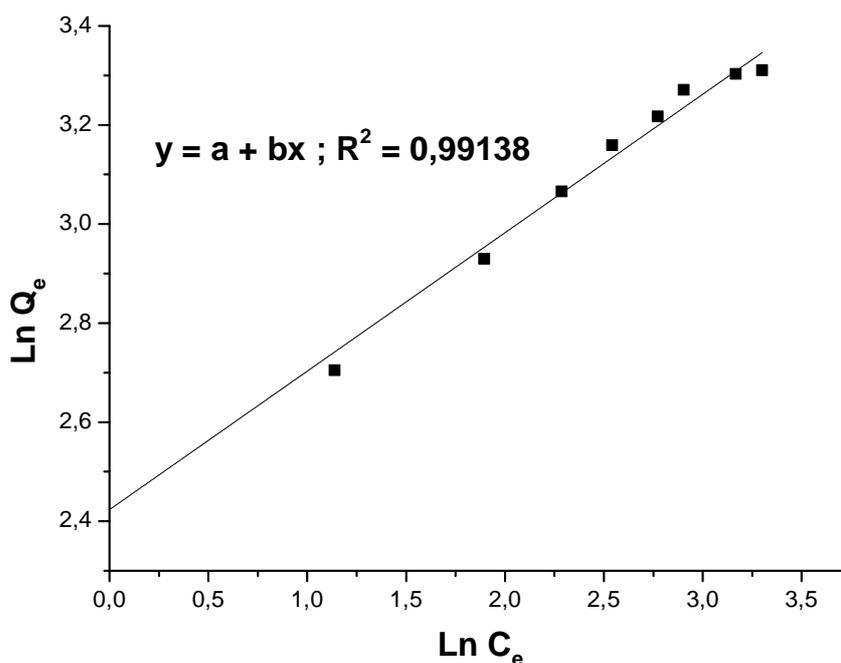


Figure 49:Modèle linéaire de FREUNDLICH.

De cette figure, on peut conclure que l'adsorption du vert de méthyle sur le charbon actif en poudre suit le modèle isotherme de FREUNDLICH. Les constantes de ce modèle ont pour valeur :

$$K_f = 11.2849 \text{ (mg/g)}.$$

$$n = 3.5775.$$

III.4.2 Isotherme de LANGMUIR :

Cette fois-ci, la linéarisation de l'équation de LANGMUIR a pour formule :

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1 + aC_e}{Q_0 \cdot C_e} = \frac{1}{Q_0 \cdot aC_e} + \frac{1}{Q_0}$$

Q_e : Quantité du substrat adsorbé à l'équilibre (mg/g).

Q_0 : Capacité d'adsorption correspondant à la saturation (formation d'une monocouche)
(mg/g)

a : Coefficient d'adsorption.

La capacité et le coefficient d'adsorption peuvent être déterminés graphiquement par la représentation de : $\frac{1}{Q_e} = f\left(\frac{1}{C_e}\right)$

La (Figure 50) représente la fonction ci-dessus :

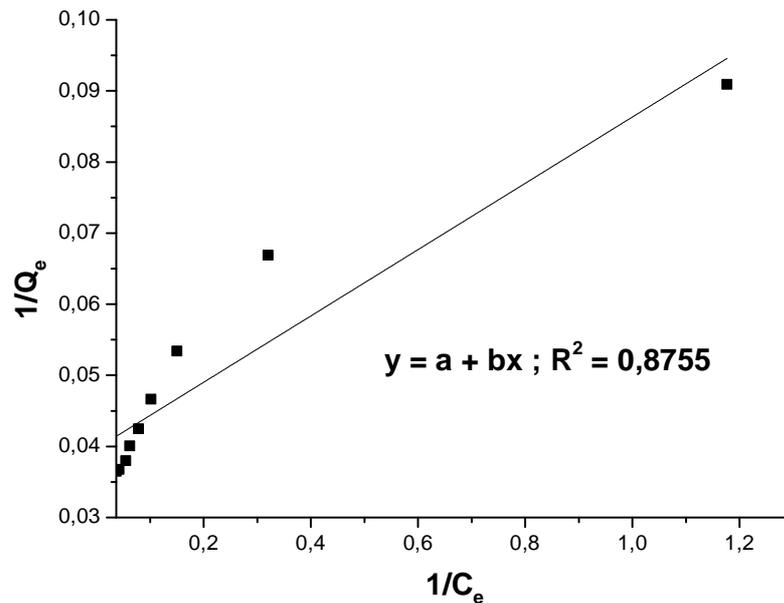


Figure 50:Modèle linéaire de LANGMUIR.

Il semble que l'adsorption du vert de méthyle sur le charbon actif en poudre ne suit pas vraiment le modèle linéaire de LANGMUIR.

III.5 Conclusion :

Les résultats présentés dans cette partie permettent de conclure que :

- Le vert de méthyle n'a pas une bonne affinité vis-à-vis le charbon actif en poudre dans les conditions des manipulations.
- L'augmentation de la concentration initiale, la masse de l'adsorbant et la vitesse d'agitation, influent positivement le phénomène d'adsorption.
- La cinétique d'adsorption du vert de méthyle sur le charbon actif en poudre est du premier ordre.
- Le modèle linéaire de FREUNDLICH représente bien le processus d'adsorption du VM tandis que celui de LANGMUIR ne s'applique pas correctement à celle-ci.

Conclusion générale

Conclusion générale

Dans ce travail on a testé l'efficacité de deux méthodes distinctes pour l'élimination du colorant vert de méthyle, en milieu aqueux. La première approche est de nature destructive et épouse plusieurs voies photochimiques, en l'occurrence : la photolyse directe (milieu homogène) et la photocatalyse (milieu hétérogène). La deuxième, n'est pas destructive et consiste en l'adsorption du substrat sur le charbon actif en poudre. Les résultats issus des manipulations assujetties à ces méthodes ont permis de mettre en évidence l'efficacité de ces dernières.

Pour la photolyse, les résultats ont montré que l'irradiation à 254 nm donne une meilleure dégradation du vert de méthyle que celle à 365 nm, et pour une concentration initiale du substrat de $C_0 = 20$ ppm, le rapport des constantes apparentes de dégradation est de : $\frac{k_{ap}^{365}}{k_{ap}^{254}} = 0.413$. Ceci est apparemment dû à l'absorption photonique du substrat qui est plus importante à 254 nm qu'à 365 nm. Aussi, il a été noté que l'intensité du flux lumineux lors des deux types de photolyse joue un rôle important au rendement de la dégradation, et l'augmentation de celui-ci influe positivement la photolyse. Cependant l'augmentation de la concentration initiale en colorant donne un effet négatif lors des différentes photolyses.

Pour la photocatalyse, on a noté une dégradation accélérée du vert de méthyle et l'élimination des molécules ne prend que quelques minutes. L'oxydation par les radicaux hydroxyles paraît plus appropriée. Pour les conditions de ce processus, on peut conclure que la masse optimale du support catalyseur est de 1 g/l et l'augmentation de la concentration initiale de la solution à traiter, en colorant, influe négativement le processus de dégradation. Aussi, l'ajout du peroxyde d'hydrogène au milieu réactionnel donne un résultat de dégradation plus rapide et encore plus, satisfaisant. L'impact des sels ajoutés à la solution (NaCl, Na₂SO₄) lors de la photocatalyse a été mauvais pour la dégradation de notre colorant. La formation des entités oxydantes telles que : Cl[·] et SO₄^{-·} est issue d'une concurrence d'adsorption sur le support catalyseur avec les molécules du colorant. Malgré leurs potentiels oxydants, la dégradation photocatalytique a été donc ralentie.

D'autre part, toutes les cinétiques de photodégradations testées sont du premier ordre et la photocatalyse possède la plus grande constante apparente de dégradation qui est de : $K_{ap} = 0.21586 \text{ min}^{-1}$.

Concernant l'adsorption, le vert de méthyle n'a pas montré une bonne affinité vis à vis le charbon actif en poudre et le processus de décoloration prend un temps relativement long. La cinétique de l'adsorption en question, est apparemment du premier ordre et le modèle isotherme pouvant s'appliquer à ce phénomène est celui de FREUNDLICH. Par contre, le modèle de LANGMUIR ne représente pas correctement ce processus. Aussi, les paramètres tels que l'augmentation de la concentration initiale de l'adsorbant, la masse de l'adsorbat et la vitesse d'agitation, favorise l'élimination des molécules et la décoloration de la solution.

D'après tous ces résultats, la photocatalyse parait la méthode la plus appropriée parmi toutes les méthodes d'élimination étudiées. Cette méthode présente un temps minimal pour une élimination destructive. En effet, lors de l'adsorption, les molécules toxiques sont toujours présentes, retenues par le support adsorbant, alors que la photocatalyse, offre une alternative de dégradation plus rapide.

L'application à grande échelle de la photocatalyse ainsi que l'adsorption pose un problème de filtration qui pourrait valoriser le processus de traitement de l'eau. Des solutions sont étudiées pour l'amélioration des conditions de la photocatalyse notamment la fixation du catalyseur sur des supports, afin d'offrir de nouvelles solutions

Références bibliographiques

Références bibliographiques :

1. **Arnauld, Paul.** *Cours de chimie organique.* [éd.] Dunod. 15e édition. 1990.
2. **Universalis, Encyclopédie.** *les colorants.* 2003.
3. **Capon, M, Courilleu, v et Valette, M.** *Chimie des couleurs et des odeurs.* Nantes : Culture et technique, 1999.
4. **Pagga, U et Brown, D.** 4, 1986, Chemosphere, Vol. 15, pp. 479-491.
5. **Recueil des nomes françaises de textiles.** *Code de solidité de teinture et impression.* 4e édition. s.l. : afnor, 1985.
6. **Bauer, C, Jacques, P et Kalt, A.** 140, 2001, Photochem. Photobiol, pp. 87-92.
7. **DEPA (Danish Environmental Protection Agency).** *Survey of azo-colorants in Denmark, Toxicity and fate of azo dyes.* 2000.
8. **Stolte, M et Vieth, M.** 2, 2001, Acta Endosc, Vol. XXXI, pp. 125–130.
9. *Environ. Mutagène.* **Kornbrust, D et Barfknecht, T.** 7, 1985, pp. 101-120.
10. **Lederer, Jean.** *Encyclopédie de l'hygiène alimentaire.* s.l. : Nauewelears, 1986. Vol. IV.
11. **Kebiche, Ounissa.** *Biodégradabilité, adsorbabilité et échange ionique de quelques colorants.* université Mentouri Constantine : Thèse de Magistère, 1996.
12. **Manahan, S.E.** *Environmental chemistry.* 6. s.l. : Lewis publisher, 1994.
13. **Willmott, N.J, Guthrie, J.T et Nelson, G.** 114, 1998, JSDC, pp. 38-41.
14. **Cooper, P.** *Colour in dyestuff effluent, the society of dyers and colourists.* oxford : Aden Press, 1995.
15. **Ganesh, R.** *Fate of azo dye in sludges.* Virginia polytechnic institute and state university : s.n., 1992. p. 19.
16. *Critical review in Environ.* **Brown, M.A et Devito, S.C.** 3, 1993, Sc. Techn, Vol. XII, pp. 405-414.
17. **Culp, S.J, Beland, F.A et Heflich, R.H.** *Mutation research.* 2002. pp. 55-63.
18. **Santé Canada.** *Chloration de l'eau, votre santé et vous.* Mars 1999.

19. **Mills, C, Bull, R.J et Cantor, K.P.** *Maladie chronique au Canada*. 1998. p. 3, rapport d'un groupe d'experts.
20. **Meink, F, Stoof, H et Kohschuter, H.** *Les eaux résiduaires industrielles*. 2e édition. s.l. : Masson, 1977.
21. **Barclay, S et Buckley, C.** *Waste minimization guide for the textile industry, a step towards cleaner production*. 1ère édition. s.l. : The pollution research group, University of Natal Durban, South Africa, For the south African. Water Research Commission, 2000.
22. **Kurbus, T, Slokar, Y.M et Le Marechal, A.M.** *Dyes Pigments*. 54e édition. 2002. pp. 67-78.
23. **Vendevivere, P.C, Bianchi, R et Verstraete, W.** 72, 1998, Chem. Technol. Biotechnol, pp. 289-302.
24. **Taylor, J.S et Jacobs, E.P.** *Water treatment membrane processes*. New York : s.n., 1996. pp. 1-9 ; 70.
25. **Raghavacharya, C.** 32, 1997, Chem. Eng. World, pp. 53-54.
26. **Eckenfelder, W.W.** *Chemical oxidation*. s.l. : Technomic Publishing Company Inc, 1992. pp. 1-10.
27. *la tribune de l'eau*. **Dussart, O, Marmier – Dussart, D et Seraud, B.** 1991, pp. 15-22.
28. **Sani, R.K et Banerjee, U.C.** *Enzyme and microbial Tech.* 1999. pp. 433-437.
29. **Hitz, H.R, et al.** *Dyers and colorists*. 2e édition. 1978. pp. 71-76.
30. **Carliell, C.M, Barclay, S.J et Naidoo, N.** *Water SA*. 1995. pp. 61-69.
31. **Montgomery, Y.J.M.** *Water traitement principales and designs*. New York : s.n., 1985.
32. **Weber, W.J. Jr, Mc Ginley, P.M et Katz, L.E.** *Water Res.* 1991. pp. 499-528.
33. **Matson, J.S et Mark, H.B.** *Activated carbon. Surface chemistry and adsorption from solution*. New York : Marcel Dekker, 1971.

34. **DeLaat, J.** *Contribution à l'étude du mode de l'élimination de molécules organiques modèles sur le charbon actif en grain. Interaction entre les processus d'adsorption et de biodégradation.* Université de Poitiers. 1988. Thèse de doctorat de 3ème cycle.
35. **Matson, J. S, et al.** *colloid Interface science.* 1969.
36. **Bekouche, Salim.** *Etude de l'adsorption du phénol sur le TiO₂.* université Mentouri-Constantine. 2003. Thèse Magistère.
37. **Damel, S.G.** *Trans. Farad.* 1951.
38. **Weber, W.J et Vanvliet, B.M.** *Activated carbon adsorption of organic from the aqueous phase.* 1ère édition.
39. **Bellir, Karima.** *Caractérisation de la rétention du cuivre par des métaux naturels utilisés dans l'imperméabilisation des décharges.* Université mentouri-Constantine. 2002. Thèse magistère.
40. **Slejko, E.L et Dekker, M.** *Adsorption Technologie ; a step by step approach solutions to process evaluation and application.* New York : M. Dekker, 1985.
41. **Tace, El Mostfa.** *Etude cinétique de la dégradation des chloroethanes et de S. triazines en milieu aqueux par irradiation UV en absence et en présence de H₂O₂.* université de Poitiers. 1993. Thèse de doctorat.
42. **Giles, C.H et Smith, D.** *Colloid Interf. Sci.* 1974. pp. 755-765.
43. **Belmouden, M.** Faculté des Sciences d'Agadir. 2000. Thèse de doctorat.
44. **Langmuir, I.** 40, 1918, J. Am. Chem. Soc, p. 1361.
45. **Smisek, M et Cerney, S.** *Active carbon . Manufacture properties and applications.* s.l. : Elsevier Publishing Company Amesterdam, 1970.
46. **Jelly, M.** *Information Chimie.* 1977. pp. 157-171.
47. **Cookson, J.T.** *Adsorption Mechanismes : the chemitry of organic adsorption on activated carbon.* s.l. : Arbor science, 1978.
48. **Snoyink, V.L et Weber, W.J.** *Environ Sci.Tech.* 3e édition. 1967. Vol. I.
49. **Dubin, M.M.** 24, 1955, Uspekki Khim.

50. **Atkins, P.W.** *adsorption at surfaces, in Physical chemistry.* s.l. : Oxford University press, 1978.
51. **Fenere, M.** *Industries et Nuisances.* 1986. pp. 45-47.
52. **Suppan, P.** *principales of photochemistry, Monographs for Teachers.* s.l. : Chemical Society, 1972. p. 22.
53. **Chiron, S, et al.** 34, 2000, Wat. Res.
54. **Ince, N.H et Tezcanli, G.** *Dyes and pigments.* 2001. pp. 145-153.
55. **Lide, D.R.** *Hanbook of chemistry and physics, Solubility of selected gases in water.* 79e édition. Cleveland : Chemical Rubber, 1999. pp. 8-86.
56. **Duguet, J.P, Anselme, C et Mallevalle, J.** *Water Nagoya.* 1989.
57. **Fenton, H.J.H.** 65, 1894, Chem. Soc, pp. 899-910.
58. **Spadaro, J.T, Isabelle, L et Renganathan, V.** 26, 1994, Envir. Sci. Techn.
59. **De Heredia, J.B, et al.** 45, 2001, Chemopshere, pp. 85-90.
60. **Kuo, W.G.** 26, 1992, Wat. Res, pp. 881-886.
61. **Haber, F et Willstater, R.** 64, 1931, Ber. Deutch Chem, p. 2884.
62. **Acero, J, et al.** 41, 2002, Chem. Res, pp. 4225-4232.
63. **Kang, S.F, Liao, C.H et Hung, H.P.** 65, 1999, hazard. Mat, pp. 317-333.
64. **Karunakaran, C et Anilkumar, P.** 265, 2007, Molecular Catal, pp. 153-158.
65. **Bessekhouad, Y, Robert, D et Weber, J.V.** 157, 2003, Photochem. Photobiol, pp. 47-53.
66. **Sunada, F et Heller, A.** 32, 1998, Environ. Sci. Technol., pp. 282-286.
67. **Herrmann, J.M.** 53, 1999, Catal. Today, pp. 115-129.
68. *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de Paris.* **Formenti, M, Juillet, F et Teichner, S.J.** 1970. pp. 138-141.

Résumé :

Ce travail a pour but : tester l'efficacité de quelques méthodes de dépollution, dont l'application concerne le colorant vert de méthyle, en milieu aqueux. La première méthode est de nature destructive et comporte deux techniques distinctes qui sont la photolyse (milieu homogène) et la photocatalyse (milieu hétérogène). La deuxième méthode n'est pas destructive et consiste en l'adsorption du substrat sur un support solide qu'est le charbon actif en poudre.

La photolyse à 254 nm et 365 nm ont abouti à une décoloration de la solution et donc à une dégradation des molécules polluantes. Cependant, l'irradiation à 245 nm a donné de meilleurs résultats. Les résultats ont aussi montré que l'augmentation de l'intensité du flux lumineux favorise la photodégradation, contrairement à l'effet noté lors de la variation croissante des concentrations initiales des solutions en substrat.

De tous les procédés photochimiques, la photocatalyse a donné les meilleurs résultats de décoloration. L'influence de l'ajout du peroxyde d'hydrogène a été l'accélération du processus de dégradation, tandis que l'effet des sels : sulfate de sodium et chlorure de sodium a été néfaste pour celle-ci. Les processus photochimique ont tous épousé une cinétique du premier ordre.

Le traitement du polluant en milieu aqueux, par adsorption sur le charbon actif, a permis l'élimination partielle des molécules polluantes. L'augmentation, de la concentration initiale en substrat, la masse de l'adsorbat ainsi que la vitesse d'agitation ont accéléré la vitesse de ce phénomène. Le modèle de FREUNDLICH a bien représenté le processus d'adsorption du vert de méthyle sur le charbon actif en poudre.

Summary:

The aim of this work is to test the effectiveness of some pollution control methods, applied to the methyl green in an aqueous environment. The first method is destructive and has two distinct techniques that are photolysis (homogeneous environment) and photocatalysis (heterogeneous environment). The second method is not destructive and involves the adsorption of the substrate on a solid support that is activated carbon powder.

The photolysis at 254 nm and 365 nm resulted in discoloration of solution and, therefore, elimination of the polluting molecules, however, irradiation at 245 nm gave the best results. The results have also showed that the increase of light intensity promotes photodegradation, contrary to the effect noted when increasing initial concentrations of substrate solutions.

Among all photochemical processes, photocatalysis has given the best discoloration results. The influence of hydrogen peroxide was the acceleration of the degradation process, while the effect of salts: sodium sulphate and sodium chloride was detrimental to it. All photochemical processes have adopted first-order kinetics.

The treatment of methyl green solutions, by adsorption on activated carbon, has partially removing pollutant molecules. The increase of: initial solution concentrations, the adsorbate weight and agitation rate, accelerated this phenomenon. The process of methyl green absorption on activated carbon powder has followed FREUNDLICH model.

ملخص:

يهدف هذا العمل إلى دراسة فعّالية بعض الطرق الكيميائية لمعالجة المحاليل المائية لأخضر المثل. الطريقة الأولى هي ذات طابع تفكيكي للجزيئات و تشمل تقنيتين مستقلتين و هما التحليل الضوئي (وسط متجانس) و التحفيز الضوئي (وسط غير متجانس). الطريقة الثانية هي غير تفكيكية و تتمثل في الإدمصاص على سطح مسحوق الكربون النشط.

أعطى التحليل الضوئي في 254 نانومتر و 365 نانومتر تلاشي في لون المحلول و هذا يدل على تدمير الجزيئات الملوثة غير أن الإشعاع في 254 نانومتر أعطى أفضل النتائج. وأظهرت النتائج أيضا أن الزيادة في شدة الضوء الوارد تزيد من فعّالية التحليل الضوئي على عكس التأثير الملاحظ من زيادة التركيز الأولي للمحاليل.

بيّنت النتائج أنه من بين كل طرق المعالجة الضوئية, التحفيز الضوئي هو أحسن طريقة لمعالجة المحاليل المائية لأخضر المثل. أدت إضافة بيروكسيد الهيدروجين لعملية التحفيز الضوئي إلى تحسين مردود هذا الأخير على خلاف التأثير الملاحظ للملحين كلوريد الصوديوم و كبريتات الصوديوم. كل نتائج عمليات المعالجة الضوئية اتبعت حركية من الدرجة الأولى.

أدت عملية الإدمصاص على سطح الكربون النشط إلى إزالة جزئية للجزيئات الملوثة, غير أنّ الزيادة في التراكيز الأولية, كتلة الكربون الفعّال و سرعة الرج, حسّنت من مردود هذه العملية و كل هذه النتائج اتبعت نموذج فرندلش.