

REpubLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE  
UNIVERSITE ABOU BAKR BELKAID – TLEMCEM  
FACULTE DES SCIENCES  
DEPARTEMENT DE CHIMIE



Laboratoire de Chimie Inorganique et Environnement

# MEMOIRE

*En vue de l'obtention du*

## DIPLOME DE MASTER

*Spécialité : Chimie*

*Option : Chimie Inorganique et Environnement*

### Thème

# Dégradation photocatalytique de la rhodamine B en milieu hétérogène

### Présenté par :

☞ M<sup>elle</sup> Hamidi Nawel

☞ M<sup>elle</sup> kacem Meriem

*Soutenu le 19 Juin devant le jury composé de :*

<b>Présidente</b>	Mme Meriah Salima	Professeur Université de Tlemcen
<b>Examinatrice</b>	Mme MOKHTARI Malika	Professeur Université de Tlemcen
<b>Encadreur</b>	Mr GUENFOUD Fouad	Maitre de conférences Université de Tlemcen

**ANNEE UNIVERSITERE 2016-2017**

---

## *Remerciements*

*Nous remercions Dieu tout puissant et miséricordieux qui nous a donné la volonté, la patience et le courage de réaliser ce travail.*

*Nous tenons à exprimer notre profonde gratitude et nos vifs remerciements les plus reconnaissants à notre encadreur Mr **GUENFOUD Fouad** Maître de conférences à l'Université de Tlemcen, pour ses orientations, ses conseils avisés, sa générosité, à ses connaissances et nous le remercions aussi pour le temps qu'il nous a consacré.*

*Nos remerciements vont aussi à Mme **Meriah Salima** Professeur à l'Université de Tlemcen, nous qui nous a fait le grand honneur d'accepter la présidence de notre jury de mémoire.*

*Nous remercions Mme **Malika MOKHTARI** Professeur à l'Université de Tlemcen pour avoir accepté d'examiner ce travail et faire partie du jury.*

## *Dédicaces*

*Gloire à nos mères, gloire à nos pères, pour leurs patience et leurs  
soutient Hommage et Pour notre très chères frères et sœurs Aux  
personne que n'oublierais jamais notre amies En fin à toute  
personne ayant attribué de ce mémoire de près ou de loin .*

*À tous et à toutes.....*

*.....On vous dit Merci*

---

## Liste des Abréviation

**A** : Absorbance.

**C** : Concentration du RB à l'instant t.

**C<sub>0</sub>** : Concentration initiale de la rhodamine b.

**ESH** : électrode standard à hydrogène.

**eV** : électron volt .

**h<sup>+</sup>** :Trous positifs.

**I** : Longueur du chemin optique.

**I<sub>0</sub>** : Intensité de la lumière monochromatique incidente.

**k<sub>app</sub>** : Constante de vitesse apparente.

**L** : litre.

**mn** : minute.

**mL** : Millilitre.

**nm** : Nanomètre.

**pH<sub>naturel</sub>** : potentiel d'hydrogène naturel.

**POA** : Procédé d'Oxydation Avancée.

**R<sup>2</sup>** : Coefficient de corrélation.

**R** : Rapport [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]/ [RB].

**R•** : Radical organique.

**RB** : Rhodamine B.

**T** : Température (°C).

**t** : Temps de dégradation exprimé en minute.

**UV- Vis** : Ultraviolet- Visible.

**UV** : Ultraviolet artificiel fournie par la lampe UV.

**UV<sub>254</sub>** : Ultraviolet à la longueur d'onde de 254 nm.

**V** : volt.

**v** : Volume de la solution.

**ε** : Coefficient d'absorption molaire.

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

**λ<sub>exc</sub>** : longueur d'onde d'excitation.

---

**Liste des Tableaux**

<b>Tableau N°</b>	<b>Titre</b>	<b>page</b>
Tableau 1	Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante	6
Tableau2	Classification chimique des colorants	8
Tableau3	Caractéristiques électroniques des semi-conducteurs usuels en photocatalyse hétérogène	14
Tableau 4	Produits chimiques utilisés dans ce travail	19
Tableau 5	Caractéristiques physicochimique de la rhodamine b	20
Tableau 6	Caractéristiques physicochimique de l'hématite.	21
Tableau 7	Les valeurs d'étalonnages de la Rhodamine B	27
Tableau 8	Les rendements et les constantes de vitesse de dégradation du RB par le procédé $UV_{254nm} / Fe_2O_3$ en fonction du pH.	28
Tableau 9	Les rendements de Dégradation photocatalytique du RB par deux lampes émettant des radiations à 254 nm et à 365nm	34
Tableau10	Les rendements de Dégradation photocatalytique du RB avec l'ajout de $H_2O_2$ à différents pH (3.libre=4.89.12)	35
Tableau 11	les rendements de rapport sur la dégradation de RB par le procédé $UV_{254nm}/H_2O_2/ \alpha-Fe_2O_3$	37
Tableau12	Influence de la nature du photocatalyseur	38

## Liste des Figures

Figures N°	Titre	page
Figure 1	Principe général de la photocatalyse hétérogène	13
Figure 2	Utilisations du dioxyde de titane	17
Figure 3	La structure cristalline de l'hématite	21
Figure 4	Montage utilisé	23
Figure 5	Détermination de $\lambda_{\max}$ de la Rhodamine B	26
Figure 6	courbe d'étalonnage de RB	27
Figure 7	La dégradation du RB (10 mg/L) par photolyse directe	28
Figure 8	Exploitation cinétique par la loi de vitesse générale de la dégradation du RB par photolyse directe à $\lambda_{\max} = 254 \text{ nm}$ :	29
Figure 9	Influence de la longueur d'onde d'irradiation sur la dégradation du RB (10 mg/L) par photolyse directe à pH libre	30
Figure 10	dégradation du RB par la photolyse directe et la photolyse assistée	31
Figure 11	Influence de la masse du catalyseur sur le processus de dégradation de RB en présence de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ / $\text{UV}_{254\text{nm}}$	32
Figure 12	effet de pH sur la dégradation du RB par le procédé $\text{UV}_{254} / \text{Fe}_2\text{O}_3$ , $[\text{RB}] = 10 \text{ mg/L}$ , $[\text{Fe}_2\text{O}_3] = 1 \text{ g/L}$ .	33
Figure 13	Dégradation photocatalytique du RB par deux lampes émettant des radiations à 254 nm et à 365 nm	34
Figure 14	effet de pH sur la dégradation du RB par le procédé $\text{UV}_{254} / \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	35
Figure 15	effet de rapport sur la dégradation de RB par le procédé $\text{UV}_{254\text{nm}} / \text{H}_2\text{O}_2 / \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	36
Figure 16	La vitesse de dégradation de RB par le procédé $\text{UV}_{254} / \text{H}_2\text{O}_2 / \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	36
Figure 17	Influence de la nature du photocatalyseur	38
Figure 18	effet du mélange des deux semi-conducteurs ( $\text{TiO}_2$ et $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) sur la dégradation de RB par la photocatalyse hétérogène	39

---

# Sommaire

---

Introduction général .....	1
----------------------------	---

## CHAPITRE I: Synthèse bibliographique

### La première A : COLORANTS SYNTHETIQUES

1. Généralités sur les colorants .....	5
2. Définition, structure des colorants .....	6
3. Nomenclature et classification des colorants .....	7
4. Les colorants et l'environnement .....	9
a. Eutrophisation.....	9
b. Sous-oxygénation.....	9
c. Couleur, turbidité, odeur .....	9
d. Persistance .....	9
e. Bioaccumulation .....	9
5. Toxicité des colorants .....	10

### La partie B : LA PHOTOCATALYSE HETEROGENE

1. Introduction .....	12
2. Principe de la photocatalyse hétérogène .....	13
3. Choix du photocatalyseur.....	14
4. Influence de quelques paramètres sur l'efficacité du procédé photocatalytique.....	15
4.1 Masse du photocatalyseur.....	15
4.2 Concentration du polluant .....	15
4.3 Influence de longueur d'onde.....	15
4.4 Influence de la température .....	15
4.5 Influence du flux lumineux .....	16
5. Domaines d'application de la photocatalyse hétérogène.....	16

## Chapitre II partie experimental

II .1 Produits et réactifs chimiques .....	19
II.2 Caractéristiques physico-chimique du colorant étudié « Rhodamine B.....	19
II.3 Caractéristiques physico-chimique des semi-conducteurs utilisés dans cette étude	
II.4 Les dispositifs expérimentaux .....	22
➤ Montage utilisé :	
a. Réacteur .....	22
b. Lampe .....	23
II.5 Méthodes d'analyses .....	24
a. Spectrophotométrie uv-visible .....	24
b. Centrifugeuse .....	24
c. Mesure du pH .....	24
Chapitre III Résultats et Discussion	
III.1 Introduction .....	26
III.2 Spectre UV-Visible de la rhodamine B (RB) .....	26
III.3 Courbe d'étalonnage .....	27
III.4 Photolyse directe d'une solution de Rhodamine B .....	28
a) Photolyse du RB sous les radiations UV à 254 nm .....	28
b) Influence de la longueur d'onde des radiations UV .....	29
c) Photolyse combinée (UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) .....	30
III.5 La Photocatalyse hétérogène .....	31
a. Effet de la concentration du photocatalyseur .....	31
b. Effet de pH de la solution .....	32
c. Influence de l'énergie des radiations .....	33
d. Effet de l'ajout de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	35
e. L'effet de rapport $R = [H_2O_2] / [RB]$ .....	36
f. Influence de la nature du photocatalyseur .....	37
g. Effet du mélange de deux photocatalyseurs .....	38
Conclusion générale .....	41
Références bibliographique.....	43

# **Introduction**

## **Générale**

L'eau est l'élément central de tous les processus économiques et sociaux, et son besoin par l'homme agrandit parallèlement avec L'augmentation des activités agro-industrielles et le degré de développement.

Les colorants parmi les polluants les plus dangereux. Ils sont utilisés dans des nombreux secteurs industriels tels que les produits alimentaires, cosmétiques et cliniques, en particulier dans les industries textiles. Les molécules des ces colorants, sont difficilement biodégradables, difficiles à dégrader par les méthodes classiques [1]

L'organisation mondiale de la santé et l'union européenne quand a elle ne fixent pas des lois mais donnent des orientations pour la fixation des orientations maximales admissibles (CMA)[2].

Et parallèlement les chercheurs scientifiques sont Busy de trouver des méthodes pour traiter les eaux usées et la réutilisation afin de mobiliser de plus important volumes d'eau et satisfaire ainsi la demande de plus en plus croissante [3].

Les progrès les plus récents dans le traitement de l'eau ont été réalisés dans l'oxydation des composés organiques. Ces méthodes reposent sur la formation d'entités chimiques très réactives qui vont décomposer les molécules, les plus récalcitrantes, en molécules biologiquement dégradables ou en composés minéraux tels que  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$  : ce sont les Procédés d'Oxydation Avancés POAs . Ces procédés reposent sur la formation des radicaux hydroxyles  $\text{HO}^\bullet$  possédant un pouvoir oxydant supérieur à celui des oxydants traditionnels tels que  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{ClO}_2$  ou  $\text{O}_3$ . Ces radicaux sont capables de minéraliser partiellement ou en totalité la plupart des composés organiques [4].

Actuellement, les techniques d'oxydation avancées connaissent un fort intérêt.

Parmi les polluants majeurs difficiles à éliminer, et pouvant être soumis à des procédés POA, on peut citer : les composés benzéniques et phénoliques, les composés chlorés et polychlorés, les herbicides, les pesticides, les détergents, les tensioactifs et enfin les colorants issus des fabriques de textiles [1].

Dans le souci de contribuer à la lutte contre ce danger, nous avons fixé comme objectif, l'étude de la dégradation photocatalytique du colorant a savoir le Rhodamine B.

Ce manuscrit est réparti sur trois chapitres Le premier chapitre comporte une synthèse bibliographique qui est divisée en deux partie. Nous présenterons dans la première partie des généralités sur les colorants, leurs classification, leurs effets sur l'environnement ainsi que la toxicité de ces composés. Dans la deuxième partie, nous développerons en détaille la photocatalyse hétérogène.

Le deuxième chapitre sera réservé pour détailler l'ensemble des méthodes expérimentales et les techniques d'analyse utilisés dans ce travail.

Le troisième chapitre, sera consacré aux résultats obtenus suite à la dégradation de la Rhodamine B et nous essayerons de trouver les conditions optimales pour un meilleur rendement de dégradation.

Finalement, les principaux résultats obtenus dans ce travail seront synthétisés dans une conclusion générale.

# CHAPITRE I

Synthèse

Bibliographique

**PARTIE A:**  
**LES COLORANTS SYNTHÉTIQUES**

## 1. Généralités sur les colorants :

Depuis le début de l'humanité, les colorants ont été appliqués dans pratiquement toutes les sphères de notre vie quotidienne pour la peinture et la teinture du papier, de la peau et des vêtements, etc. L'importance des colorants naturels au niveau économique a aujourd'hui beaucoup diminuée. On ne les utilise plus, dans l'industrie textile, du cuir et du papier, que pour des traitements spéciaux et sont remplacés dans ces domaines par les colorants synthétiques. Ces derniers sont donc, à partir de la révolution industrielle, utilisés en masse [5].

En effet, ils permettent de produire en plus grande quantité avec des coûts très inférieurs aux colorants naturels. De plus, ils permettent de mettre en avant de nouvelles inventions et couleurs qui sont inventées dans ce même courant de révolution industrielle, comme le fluo, au XIX<sup>ème</sup> siècle.

L'industrie des colorants synthétiques est née en 1856 quand le chimiste anglais W.H. Perkin, dans une tentative de synthèse de la quinine artificielle pour soigner la malaria, a obtenu la première matière colorante synthétique qu'il appela "mauve" (aniline, colorant basique) [6]. La production mondiale des colorants est estimée à plus de 800 000 t•an<sup>-1</sup> et les colorants azoïques sont majoritaires et représentent 60-70 % [7].

L'arrivée des colorants synthétiques a un effet décisif sur les activités de teinture domestique, artisanale et manufacturière. Ils sont commercialisés sous différentes formes : solide (poudres, granulés) ou liquide (solutions concentrées, dispersions ou pâtes). La mise en œuvre des préparations liquides est plus aisée, en particulier dans le cas des colorants insolubles dans l'eau.

Les colorants textiles constitue un marché économique considérable car de nombreux produits industriels peuvent être colorés, principalement [8] :

- Dans l'industrie textile, fourrure, cuire (textiles à usage vestimentaire, de décoration du bâtiment, du transport, textiles à usage médical...).
- Dans l'industrie des matières plastiques ;
- Dans l'industrie du bâtiment : peinture, matériaux de construction, céramique, ... ;
- Dans l'imprimerie ;
- Dans l'industrie pharmaceutique et dans l'industrie des cosmétiques.

**2. Définition, structure des colorants :**

Les colorants constituent un groupe très diversifié de composés ayant en commun la propriété de colorer d'une manière permanente les tissus, cuirs ou papiers. Tous ces colorants sont des composés aromatiques dont les électrons très délocalisés peuvent absorber la lumière pour certaines longueurs d'ondes. Les propriétés colorantes des composés organiques dépendent de leur structure et de leur composition chimique. En général, les produits utilisés comme colorants sont des composés organiques insaturés et aromatiques. Une molécule type de colorant est constituée de trois parties, c'est-à-dire un chromophore, un auxochrome et un groupe solubilisant. Le tableau 1 résume les chromophores et auxochromes habituels [9].

**Tableau 1:** Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante [5].

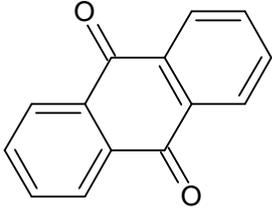
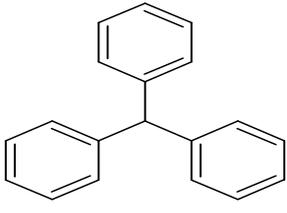
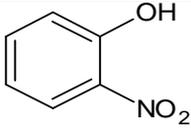
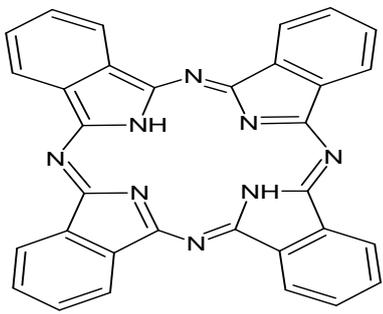
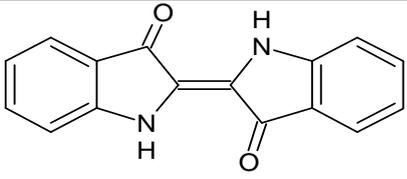
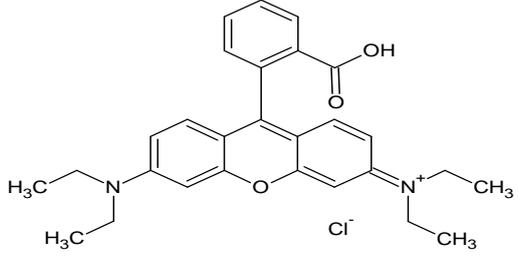
Groupes chromophores			
-N=N-	azo	>C=O	carbonyle
-CH=	méthine	>C=S	thiocarbonyle
-CR=			
-CH=N-	azométhine N substitué	-NO <sub>2</sub>	nitro
-CH=NH-	azométhine	-N=O	nitroso
Groupes auxochromes			
-NR <sub>2</sub>	amine tertiaire	-OCH <sub>3</sub>	méthoxy
-NHR	amine secondaire	-I	iodo
-NH <sub>2</sub>	amine primaire	-Br	bromo
-OH	hydroxyle	-Cl	chloro

### 3. Nomenclature et classification des colorants :

On dénombre environ 800 000 colorants synthétiques chimiquement différents, répertoriés dans le Colour Index sous 40 000 dénominations commerciales [10]. Les colorants y sont classés sous un nom de code indiquant leur classe, leur nuance ainsi qu'un numéro d'ordre (par exemple : CI Acid Yellow 1, CI vert malachite oxalate 42 000, CI crystal violet 42555....). Les cinq volumes du Colour Index ont trait à la classification des colorants selon leur usage (nuance, application, solidité), leurs constitutions chimiques ainsi que leurs marques commerciales [11].

D'une manière générale, la classification des colorants peut être faite aussi sur la base de leur constitution chimique (colorants azoïques, anthraquinoniques, triaziniques ...) (tableau .2) ou sur la base du domaine d'application appelé aussi classification tinctorial. Pour cette dernière classification, elle est liée directement à l'intérêt porté par le fabricant pour les matières colorantes [1].

**Tableau 2** : Classification chimique des colorants [11].

Classification chimique	Colour Index CI	Exemple
Les colorants anthraquinoniques	58000-72999	 <p>Anthraquinone</p>
Les colorants triphénylméthane	42000-42999	 <p>Triphénylméthane</p>
Les colorants nitrés et nitrosés	10000-10300	 <p>2-Nitrophénol</p>
Les colorants Phtalocyanines	74000-74999	 <p>la phtalocyanine</p>
Les colorants indigoïdes	73000-73999	 <p>Indigo</p>
Les colorants xanthènes	45000-45510	 <p>Rhodamine</p>

#### 4. Les colorants et l'environnement :

Beaucoup de colorants sont visibles dans l'eau même à de très faibles concentrations ( $< 1 \text{ mg.L}^{-1}$ ). Ainsi, ils contribuent aux problèmes de pollution liés à la génération d'une quantité considérable d'eau usée contenant des colorants résiduels [12]. Le rejet de ces eaux résiduaires dans l'écosystème est une source dramatique de pollution.

Plusieurs phénomènes induits par les rejets teinturiers représentent des dangers pour l'environnement [13].

1. **Eutrophisation** : sous l'action des microorganismes, les colorants libèrent des nitrates et des phosphates dans le milieu naturel. Ces ions minéraux introduits en quantité trop importante peuvent devenir toxiques pour la vie piscicole et altérer la production d'eau potable. Leur consommation par les plantes aquatiques accélère leur prolifération anarchique et conduit à l'appauvrissement en oxygène par inhibition de la photosynthèse dans les strates les plus profondes des cours d'eau et des eaux stagnantes.
2. **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. La dégradation de 7 à 8 mg de matière organique par des micro-organismes suffit pour consommer dans un litre d'eau.
3. **Couleur, turbidité, odeur** : l'accumulation des matières organiques dans les cours d'eau induit l'apparition de mauvais goûts, prolifération bactérienne, odeurs pestilentielles et coloration ont évalué qu'une coloration pouvait être perçue par l'œil humain à partir de  $5 \times 10^{-6} \text{ g.L}^{-1}$ .
4. **Persistance** : les colorants organiques synthétiques sont des composés impossibles à épurer par dégradation biologique naturelle due à leur réactivité chimique.
5. **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, alors cette substance s'accumule.

### 5. Toxicité des colorants :

Depuis la moitié du XIXème siècle, les chercheurs ont synthétisé des milliers de colorants correspondants à la teinture de différentes fibres, mais parallèlement à cette recherche les toxicologues ont voulu vérifier les effets physiologiques et surtout toxiques de ces colorants de synthèse.

D'une façon générale, La toxicité des colorants vient de l'ignorance des chercheurs ou des utilisateurs de leurs structures chimiques qui diffèrent d'un type à un autre. Ainsi que du mode de l'emploi lors de l'utilisation [14,15].

Les travaux expérimentaux réalisés sur des animaux ont révélé que certains colorants sont toxiques. C'est la raison pour laquelle les pouvoirs publics ont interdit l'utilisation de certains colorants alimentaires et industriels.

L'accumulation des doses du colorant sur certains sites de l'organisme provoque des cancers. L'augmentation du nombre de cancers de la vessie observés chez des ouvriers de l'industrie textile, est reliée à leur exposition prolongée aux colorants [16,17]. Par exemple, les colorants indigoïdes sont considérés très toxiques, leur contact peut causer des irritations de la peau et de l'œil, des hypertensions graves, effets cardiovasculaires et respiratoires pour les patients [18,19].

**PARTIE B:**

**LA PHOTOCATALYSE HÉTÉROGÈNE.**

## 1. Introduction :

La pollution des eaux, accidentellement ou volontairement, par certains composés chimiques d'origine industrielle, pharmaceutique ou agricole constitue une source de dégradation de l'environnement et suscite à l'heure actuelle un intérêt particulier à l'échelle nationale et internationale.

Plusieurs types de polluants minéraux et organiques ont été discernés dans les effluents industriels [20-22], à savoir les métaux lourds, les solvants organiques, les pesticides, les colorants et les médicaments. Plusieurs traitements ont été utilisés pour diminuer l'effet néfaste des effluents rejetés. Les procédés traditionnels tels que les procédés biologiques donnent des résultats non satisfaisants, du fait de la composition de ces rejets en matières toxiques et colorants qui sont difficilement biodégradables, c'est pourquoi de nouvelles techniques, font l'objet d'un grand intérêt au cours des deux dernières décennies, car elles peuvent conduire à une minéralisation complète de ces polluants. Ce sont les procédés d'oxydation avancée (POA), ils sont basés sur la formation d'entités radicalaires très réactives et non sélectives tels que les radicaux hydroxyles ( $\text{OH}^\cdot$ ), qui possèdent un pouvoir oxydant très élevé. La photocatalyse est une des méthodes qui conduit à la production de ce type de radicaux. Elle est une combinaison de photochimie et de catalyse. La réaction est photochimique parce que elle implique la présence de lumière et catalytique parce qu'elle se fait à la surface d'un catalyseur appelé dans ce cas photocatalyseur.

En 1972, Fujishima et Honda ont mis en évidence le principe de la photocatalyse sur la réaction de séparation de l'eau en hydrogène et oxygène par  $\text{TiO}_2$  [20], ouvrant ainsi un nouveau champ de recherche dans le domaine de la photocatalyse hétérogène. Ainsi, à partir de cette date, énormément de travaux ont été consacrés à la compréhension du phénomène photocatalytique et à ses applications dans le domaine de la dépollution des eaux. Dans la suite de ce travail, nous nous intéresserons spécifiquement à la photocatalyse pour l'oxydation de produits organiques.

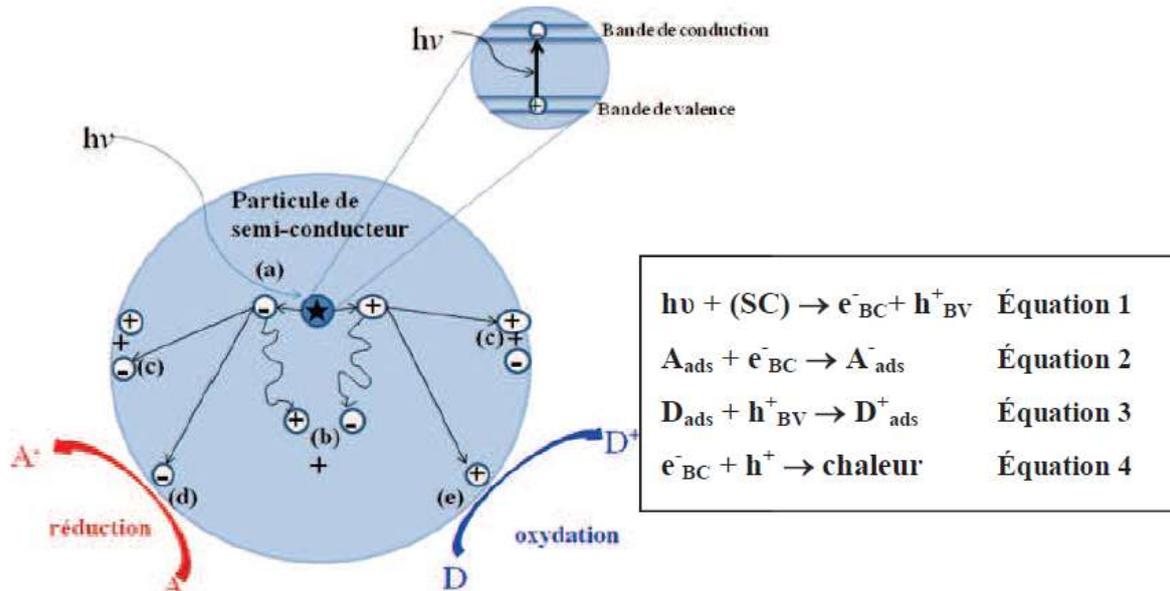
## 2. Principe de la photocatalyse hétérogène :

Les semi-conducteurs sont des matériaux qui se caractérisent par l'existence d'une bande interdite ou (bande gap,  $E_g$ ) séparant les bandes de valence (BV) et de conduction (BC) [3].

La photocatalyse hétérogène implique la photoexcitation d'un semi-conducteur par absorption de la lumière et la réaction avec une molécule en phase adsorbée.

Quand un catalyseur semi-conducteur ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{CdS}$ ...) est illuminé par des photons d'énergie égale ou supérieure à l'énergie de sa bande interdite, ou band gap, ( $E_g < h\nu$ ), il y a ainsi absorption de ces photons et création de paires d'électron ( $e^-$ ) - trou ( $h^+$ ) avec transfert d'un électron de la bande de valence à celle de conduction.

Les trous  $h^+$  réagissent avec les donneurs d'électrons tels que  $\text{H}_2\text{O}$ , les anions  $\text{OH}^-$  conducteur pour former des espèces très oxydantes comme les radicaux hydroxyles  $\cdot\text{OH}$  qui réagissent avec les polluants adsorbés à la surface du semi-conducteur en formant  $\text{R}\cdot$ . Les  $e^-$  réagissent avec des accepteurs d' $e^-$  tels que le  $\text{O}_2$  pour former des radicaux superoxydes  $\text{O}_2^{\cdot-}$  et par la suite  $\text{H}_2\text{O}_2$  (figure 1). [23-24]



**Figure 1:** Principe général de la photocatalyse hétérogène [25].

### 3. Choix du photocatalyseur :

Les oxydes et les sulfures de métaux représentent une grande classe de semi-conducteurs utilisés dans le processus photocatalytique. Le tableau 3 représente les principales caractéristiques des semi-conducteurs les plus utilisés.

**Tableau 3 :** Caractéristiques électroniques des semi-conducteurs usuels en photocatalyse hétérogène [26].

Semiconducteur	Potentiel de la bande de valence (V)/ ESH	Potentiel de la bande de conduction (V) / ESH	Energie de gap (eV)	$\lambda_{exc.}$ (nm)
TiO <sub>2</sub>	+3,1	-0,1	+3,2	387
ZnO	+3,0	-0,2	+3,2	387
ZnS	+1,4	-2,3	+3,7	335
SnO <sub>2</sub>	+4,1	+0,3	+3,8	318
CdS	+2,1	-0,4	+2,5	496
WO <sub>3</sub>	+3,0	+0,2	+2,8	443

TiO<sub>2</sub>, ZnO, WO<sub>3</sub>, SnO<sub>2</sub> ont été testés dans la dégradation photocatalytique des différents polluants organiques, parmi ces catalyseurs le TiO<sub>2</sub> Degussa P25 a donné la meilleure activité photocatalytique [21], contrairement à d'autres études qui ont montré que le ZnO est plus actif que le TiO<sub>2</sub> lors de la dégradation de l'orthophenyl-phénol [22]. ZnO est photo corrosif en milieu acide contrairement au TiO<sub>2</sub> qui s'est montré plus stable.

Le choix d'un semi-conducteur dans le procédé photocatalytique apparaît limité par suite des critères très sélectifs comme l'activité catalytique, l'insolubilité, la non toxicité au contact du milieu réactionnel et sous irradiation. Le TiO<sub>2</sub> s'impose donc comme le meilleur compromis entre l'activité photocatalytique et l'inertie chimique. De plus, le TiO<sub>2</sub> n'est pas coûteux, il est non toxique et peut être utilisé avec la lumière solaire, ce qui réduit le coût du traitement [21].

#### 4. Influence de quelques paramètres sur l'efficacité du procédé photocatalytique :

##### 4.1 Masse du photocatalyseur :

La vitesse initiale de la réaction est directement proportionnelle à la masse du catalyseur en raison d'une plus grande surface irradiée disponible pour l'adsorption et la dégradation. Cependant, au-dessus d'une certaine masse de catalyseur, la vitesse de réaction devient indépendante de la masse du catalyseur. Ce palier est dû à un effet d'écrantage du photocatalyseur, ce qui entraîne l'existence d'une masse optimale qui dépend des conditions opératoires et des propriétés du photocatalyseur. La masse optimale du catalyseur devrait être choisie de sorte à éviter l'excès de catalyseur et assurer une absorption totale des photons [25].

##### 4.2 Concentration du polluant

Généralement, il est admis que la vitesse de la réaction est fonction de la concentration en réactifs et suit le mécanisme de Langmuir- Hinshelwood. En négligeant en première approximation l'adsorption des produits et des intermédiaires, la vitesse de dégradation est proportionnelle au taux de recouvrement des sites actifs. Ainsi, à faible concentration, la vitesse est directement proportionnelle à la concentration en réactif, alors qu'à forte concentration (sites actifs saturés), la vitesse de réaction est indépendante de la concentration [25].

##### 4.3 Influence de la longueur d'onde

La vitesse de réaction est fonction de la longueur d'onde utilisée et dépend donc du spectre d'absorption du catalyseur, avec un seuil correspondant à l'énergie de la bande interdite. Le gap du  $\text{TiO}_2$  est d'environ 3,2 eV pour l'anatase ( $\lambda \leq 388\text{nm}$ ) et de 3,02 eV pour le rutile ( $\lambda \leq 413\text{ nm}$ ) [25].

##### 4.4 Influence de la température

De par l'activation photonique du photocatalyseur, le système photocatalytique ne nécessite pas d'apport énergétique sous forme de chaleur. Toutefois, la température agit sur les propriétés d'adsorption et de désorption des composés à la surface du catalyseur et sur la mobilité des porteurs de charge. Il est ainsi généralement admis qu'un optimum de température existe entre 20 °C et 80°C : à basse température, la désorption des produits demeure l'étape limitante, tandis que l'adsorption des réactifs est défavorisée à haute température .

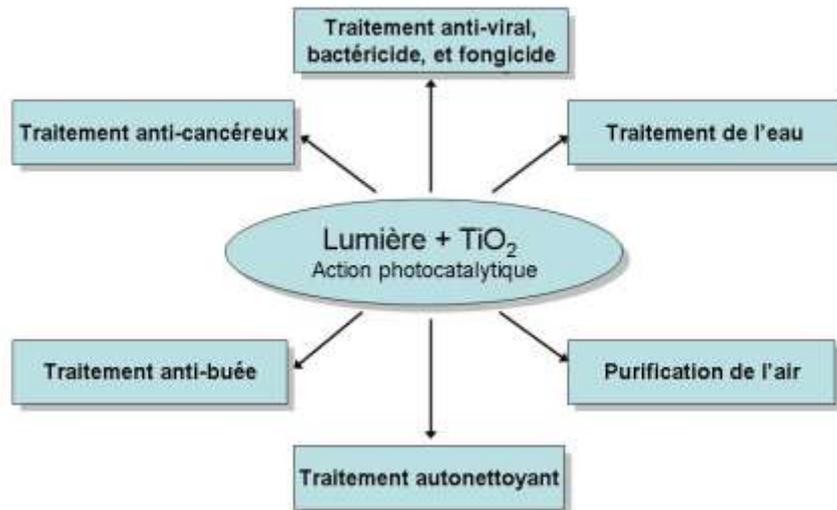
#### 4.5 Influence du flux lumineux

Les photons sont la source d'énergie responsable de l'activité photocatalytique et influent donc directement sur la vitesse de réaction. A faible irradiation, les paires  $e^-/h^+$  sont consommés plus rapidement par les réactions chimiques que par les phénomènes de recombinaison d'où une relation linéaire (le trou est l'espèce limitante dans le cas du  $TiO_2$ ). Aux radiations puissantes fortes, les phénomènes de recombinaison consomment plus rapidement les charges que les réactions en surface, car la vitesse de formation des paires  $e^-/h^+$  devient trop importante. A très forte radiations, la vitesse est alors indépendante des irradiations et on atteint un plateau [25].

### 5. Domaines d'application de la photocatalyse hétérogène

Du fait de son pouvoir destructif de molécules les plus diverses, les applications de la photocatalyse se sont développées ces dernières années. Plusieurs sociétés de traitement des eaux proposent des systèmes basés sur cette discipline. Les premiers prototypes en France ont été proposés par Alsthrom. Ils concernent notamment des réacteurs destinés à l'épuration des effluents phytosanitaires du monde agricole. La purification de l'air et la désodorisation des espaces confinés (rames de métro, lieux publics) est une autre application de la photocatalyse hétérogène sur le  $TiO_2$  [27]. Au niveau industriel, le principe de la photocatalyse est mis à profit dans les verres autonettoyants. L'enduction des façades de bâtiments par des couches de peinture à base de  $TiO_2$ , permet leur autoentretien [28].

D'autres technologies faisant appel au dioxyde de titane sont actuellement en cours de développement voire en phase de commercialisation. Les principales applications sont résumées par le schéma suivant : (figure 2).



**Figure 2 :** Les Différents applications industrielles du dioxyde de titane [27, 29, 30].

# CHAPITRE II

Partie

Expérimentale

### II .1 Produits et réactifs chimiques :

Dans cette étude les produits utilisés sont représentés dans le tableau 4 :

**Tableau 4:** Produits chimiques utilisés dans ce travail.

Produits	Fournisseur	Qualité
Rhodamine B	BIOCHEM chemopharma	97%
Hématite ( $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	Riedel-deHaen	97%
TiO <sub>2</sub> P25	SIGMA-ALDRICH	99.5%
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Sabipharm	30%
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	SIGMA-ALDRICH	95-97%
NaOH	ALDRICH	99%

### II.2 Caractéristiques physico-chimique du colorant étudié « Rhodamine B » :

La Rhodamine B appartient à la classe des colorants xanthenes, c'est un Colorant cationique qui est très soluble dans l'eau, méthanol, éthanol. dans une solution aqueuse d'acide acétique à 30 % en volume sa solubilité est de  $\sim 400 \text{ g.L}^{-1}$ . Il faut utiliser des verreries en verre car le Rb est sujette à adsorption sur tous les plastiques [31].

#### - Utilisation :

La Rhodamine B est un colorant xanthène fortement rouge ,largement appliqué en tant que colorant pour tissus et pigment dans des préparations pharmaceutiques et cosmétiques [32]. Il a été couramment utilisé dans les lasers colorants et comme marqueur fluorescent dans la coloration biologique [33], il est aussi utilisé comme un agent de traçage dans les études sur la pollution de l'eau et marqueur de couleur dans les pulvérisations d'herbicides, verre coloré, teinture de laine de soie , le jute, le cuir et le coton [32].

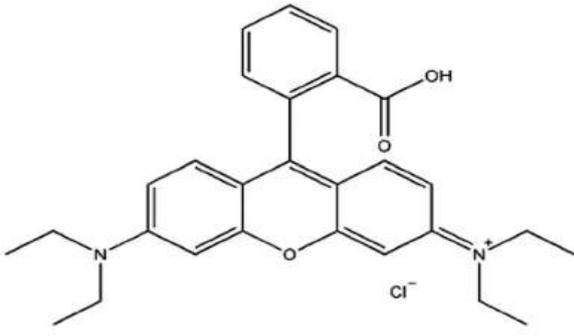
#### - Toxicité :

La Rhodamine B est nocive en cas d'ingestion par les êtres humains et les animaux, et provoque une irritation de la peau, des yeux et voies respiratoires, en raison d'effets multiples sur la santé humaine, certains pays ont légiféré et interdit son application. Au Etats-Unis les

«couleurs dans les règlements alimentaires» a classé la rhodamine B comme un colorant illégal. Ainsi en raison de la nature dangereuse de la rhodamine B.

Quand ces substances s'accumulent dans le corps au fil du temps, il peut même causer le cancer. L'administration des aliments et des médicaments FDA , a maintenant réglementé l'utilisation de rhodamine B des industries cosmétiques, en raison de sa carcinogénèse[32].

**Tableau 5** : caractéristiques physicochimiques de la rhodamine b.

<p><b>Structure</b></p>	
<p><b>Nomenclature</b></p>	<p>Chlorure de [9-(2-carboxyphényl)-6-diéthylamino-3-xanthénylidène]-diéthylammonium</p>
<p><b>Formule brute</b></p>	<p><math>C_{28}H_{31}ClN_2O_3</math></p>
<p><b>Masse molaire</b></p>	<p><math>479,01 \pm 0,028 \text{ g/mol}</math></p>
<p><b>T° fusion</b></p>	<p>210–211 °C décomposition</p>
<p><b>Solubilité</b></p>	<p>50 g·L<sup>-1</sup> à 20 °C dans l'eau</p>
<p><b>Masse volumique</b></p>	<p><math>0,79 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}</math></p>

### II.3 Caractéristiques physico-chimique des semi-conducteurs utilisés dans cette étude :

- **Hématite ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) :**

L'hématite est le plus stable des oxydes de fer d'un point de vue thermodynamique dans les conditions normales de température et pression [34]. Il est abondant, non toxique et photocorrosif résistant c'est un matériau photocatalytique efficace. En raison de l'écart de la bande gap de 1.9-2.2 eV [35].

Les oxydes de fer sont déjà utilisés dans le domaine cosmétique en tant que pigments dans divers produits. Dans ce cas, ce sont leurs propriétés optiques, dans le domaine de visible qui sont utilisées [34].

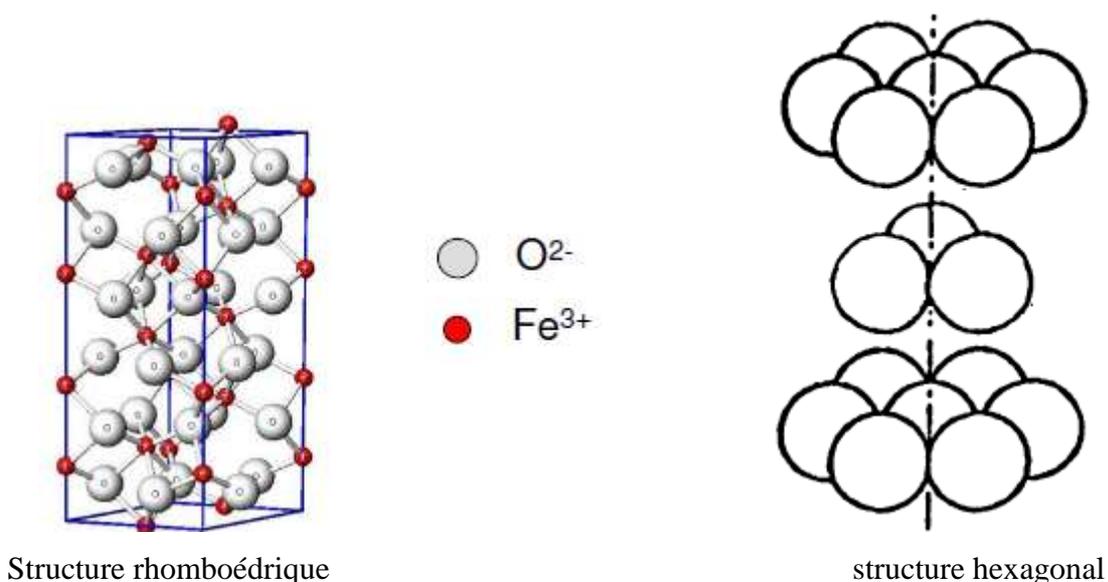
**Tableau 6** : caractéristiques physicochimiques de l'hématite.

<b>La formule brute</b>	<b><math>\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3</math></b>
<b>Masse volumique</b>	5.24 g/cm <sup>3</sup>
<b>Température de fusion</b>	1565 °C
<b>Solubilité</b>	Insoluble dans l'eau. Lentement soluble dans HCl
<b>pH (PZC)</b>	4.4 [36]

- **Structure cristalline :**

L'hématite est constituée uniquement d'ions oxygène  $\text{O}^{2-}$  et d'atomes de fer trivalent  $\text{Fe}^{3+}$ . Ce composé cristallise dans la structure type corindon ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) que l'on peut décrire dans le système rhomboédrique. Cette structure est composée d'un empilement compact d'atomes d'oxygène. Les cations  $\text{Fe}^{3+}$  occupent les 2/3 des sites octaédriques. Chaque cation  $\text{Fe}^{3+}$  est donc entouré de six anions  $\text{O}^{2-}$ .

Dans le système hexagonal, les ions oxygène sont arrangés en un assemblage hexagonal compact et deux tiers des sites octaédriques sont occupés par les ions fer trivalents [34-37].



**Figure3** : la structure cristalline de l'hématite [34-37].

➤ **Dioxyde de titane :**

Le TiO<sub>2</sub> Dégussa P25 est le plus utilisé à l'échelle internationale dans la plus part des applications environnementales. La proportion observée entre les deux phases, 75 % anatase - 25% rutile, est la meilleure d'après la littérature [38].

-La bande gap: 3.2 ev [31].

-Surface spécifique: 54 m<sup>2</sup>/g [3]

-pH (PZC) : La charge de surface du photocatalyseur est usuellement définie par la valeur du pH de point de charge nulle (zéro point charge), soit  $\text{pH}_{\text{PCN}} = \text{pH}_{\text{PZC}} = 6.6$ . C'est le pH où la charge de surface due aux ions H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> et OH<sup>-</sup> s'annule [38].

#### **II.4 Les dispositifs expérimentaux :**

➤ **Montage de la dégradation:**

**a. Réacteur :**

Pour cette expérience la dégradation de rhodamine B a été réalisée dans un réacteur de volume 500 ml, cylindrique à double parois pour la circulation de l'eau de refroidissement, c'est un dispositif en verre borosilicaté.

A l'aide d'un barreau magnétique la solution reste sous agitation continue pour son homogénéité.

Pour se faire protéger du rayonnement UV émis, le réacteur doit être recouvert par un film d'aluminium.

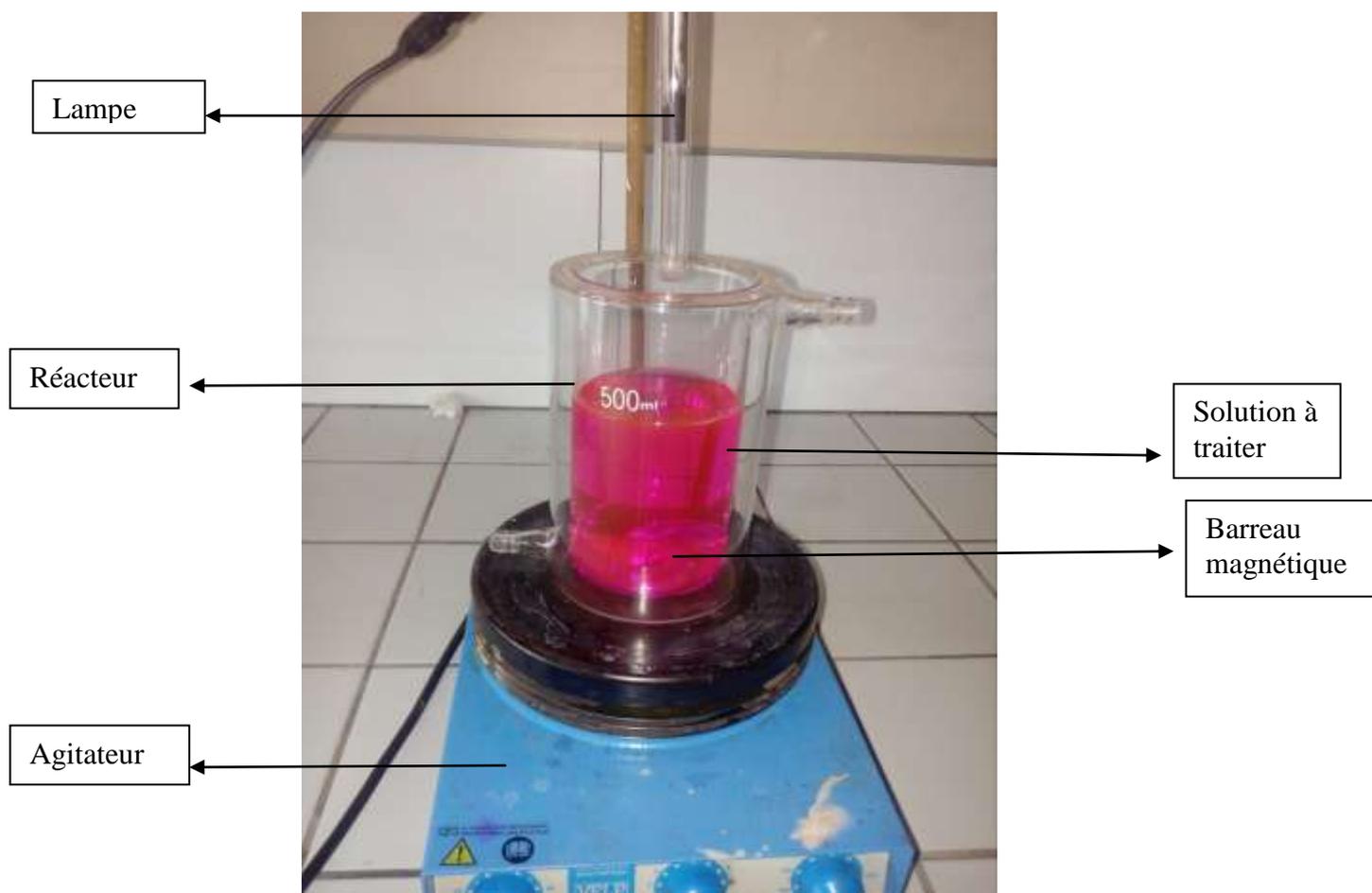


Figure 4 : Montage utilisé pour la dégradation du RB.

**b. Lampe :**

Les radiations UV sont produites techniquement avec deux lampes UVP crayon à basse pression de vapeur de mercure dans l'argon, qui provient de chez Pen-Rey lampe group type (25W-18mA).

La décharge électrique entre les deux électrodes de la lampe crée une excitation des atomes du mercure [39], et leur retour à l'état fondamental émet des radiations. Les longueurs principales d'émission sont situées à 254 et 365 nm.

Pour émerger la lampe dans le liquide réactionnel, il doit le sauvegarder dans un tube en quartz supracil.

**II.5 Méthodes d'analyses :****a. Spectrophotométrie UV-visible :**

Le spectrophotomètre utilisé est du modèle OPTIZEN POP, fabriqué au korai.

D'après la loi de Beer Lambert. La spectrophotométrie est basée sur la mesure de l'intensité  $I$  de la lumière transmise après qu'un échantillon soit soumis à une lumière monochromatique incidente d'intensité  $I_0$  de puissance  $P_0$ .

$$A = -\log I/I_0 = \epsilon LC.$$

**b. Centrifugeuse :**

La marque SIGMA de modèle 1-6P, fabriquée en Germany, c'est l'appareil utilisé pour faire séparer le mélange SC/solution de chaque prise d'essai avant de faire les analyses UV-visible.

**c. Mesure du pH :**

Le pH mètre utilisé au cours de ce travail (Consort, C3030), muni d'un électrode de verre combinée. Pour ajuster le pH de RB, on utilise :

- Une solution d'acide sulfurique  $H_2SO_4$  (1M).
- Une solution d'hydroxyde de sodium NaOH (3M).

# **CHAPITRE III**

Résultats &

Discussions

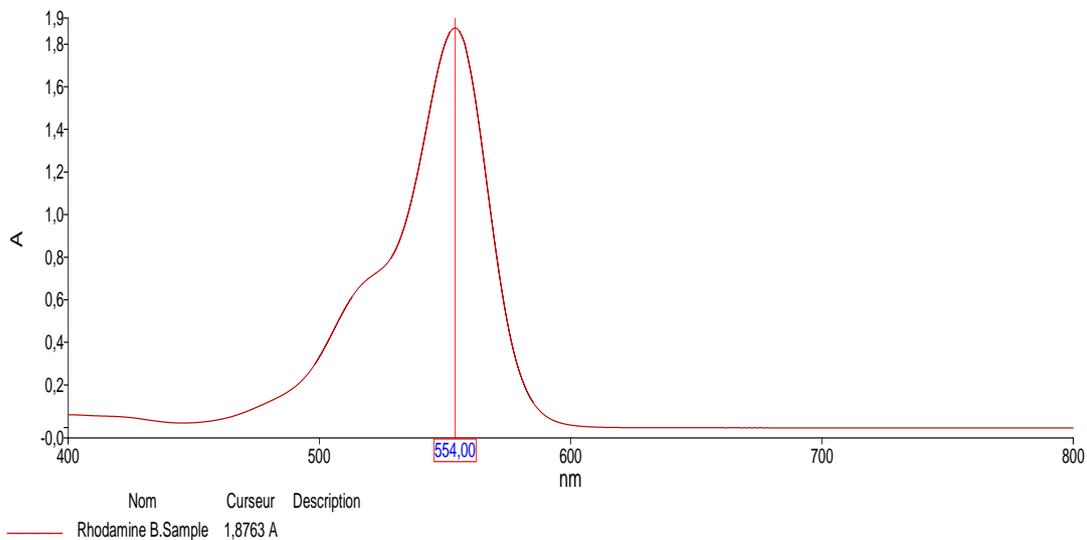
### III.1 Introduction :

Le but de ce travail porte sur la dégradation d'un colorant textile, la rhodamine B, par les procédés d'oxydation avancée suivants: UV seul, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV, UV/ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, UV/TiO<sub>2</sub>, UV/TiO<sub>2</sub>/ Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Elle a été suivie par spectrophotométrie UV-Visible en mesurant l'absorbance de la rhodamine B qui diminue en fonction du temps de traitement, et pour une durée de temps suffisamment long, on obtient une absorbance nulle.

### III.2 Spectre UV-Visible de la rhodamine B (RB) :

Avant d'effectuer les études de dégradation par les différents procédés d'oxydation avancée du colorant « Rhodamine B », la première approche consiste en la détermination des propriétés spectrophotométriques UV-Visible de ce colorant, c'est-à-dire la détermination de  $\lambda_{\max}$  pour laquelle l'absorbance est maximale et la vérification de la loi de Beer-Lambert dans un domaine de concentration.

Le spectre UV/Visible du RB (Figure5) à pH naturel (pH=6.34) et en milieu dilué ([RB]= 10 mg.L<sup>-1</sup>), montre une bande intense à 554 nm, avec un coefficient d'absorption  $\epsilon$  à cette longueur d'onde égale à  $10.09 \cdot 10^4$  L.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>.



**Figure 5** : Détermination de  $\lambda_{\max}$  de la Rhodamine B.

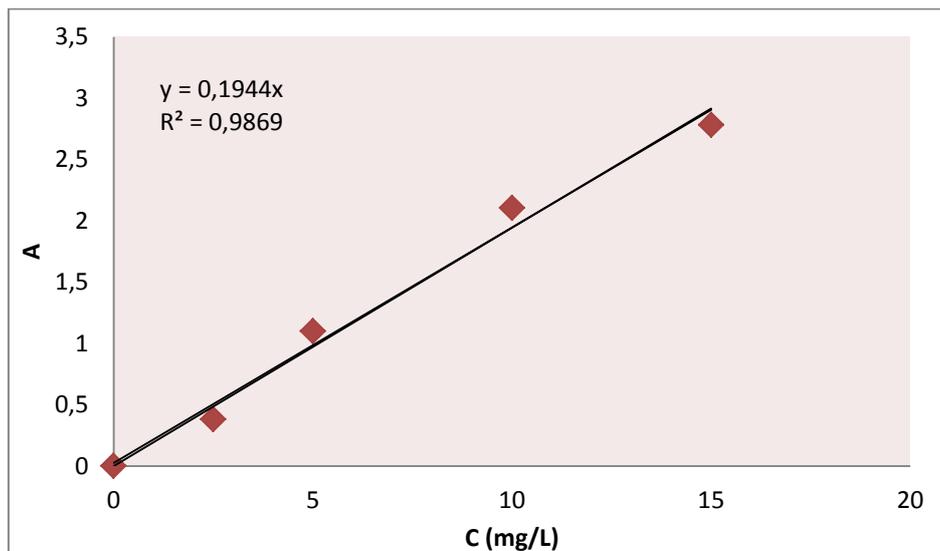
### III.3 Courbe d'étalonnage :

Afin de vérifier la loi de Beer-Lambert, nous avons tracé la courbe d'étalonnage pour le colorant utilisé dans le domaine des concentrations entre 0 - 20 mg/L. Les résultats sont illustrés sur le tableau 7 et la figure 6.

**Tableau 7** : Les valeurs d'étalonnages de la rhodamine B

C (mg/L)	A
2	0.38
5	1.099
10	2.106
15	2.783

La courbe d'étalonnage qui représente les valeurs de l'absorbance de la rhodamine B en fonction de leur concentration a été tracée. La figure 6 illustre que la linéarité est respectée donc dans ce domaine de concentration la RB respecte la loi de Beer-Lambert.

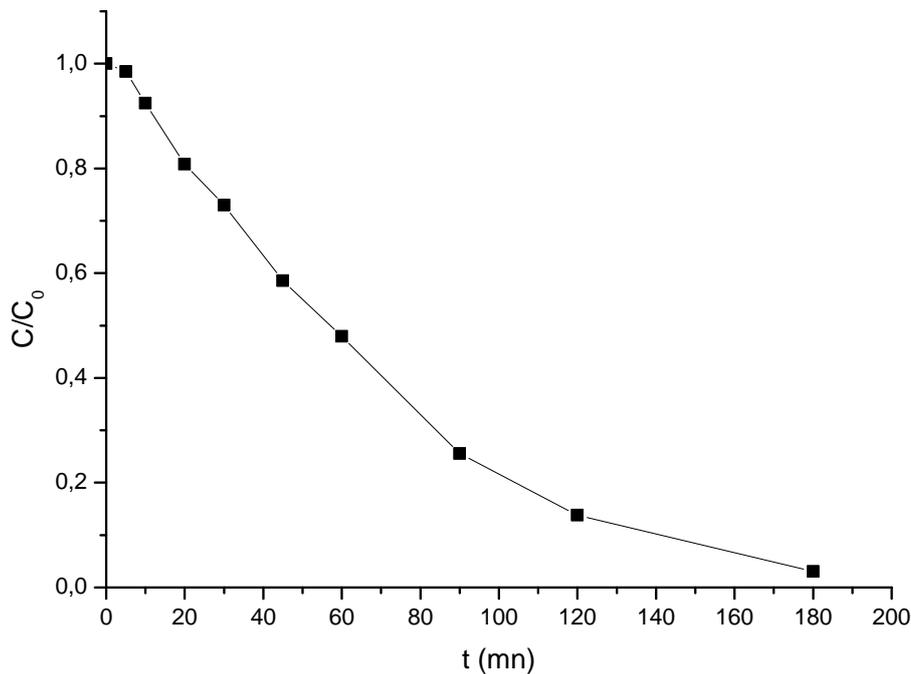


**Figure 6** : courbe d'étalonnage de RB.

### III.4 Photolyse directe d'une solution de rhodamine B :

#### a) Photolyse du RB sous les radiations UV à 254 nm :

Les expériences de dégradation d'une solution aqueuse de rhodamine B à une concentration massique de 10 mg/L, par la photolyse directe utilisant une lampe émettant principalement à 254 nm, dans les conditions opératoires de pH naturel et de température, conduit à la diminution de la concentration des substrats avec un rendement de 97% durant 180 min de traitement, comme le montre la figure 7.



**Figure 7:** La dégradation du RB (10 mg/L) par photolyse directe

**Conditions Opératoires : pH libre=6.34.**

Dans cette expérience, la photolyse de l'eau, contribue à la dégradation des molécules organiques en solution aqueuse. Elle est considérée comme une source importante des radicaux OH •, par la réaction suivante [40].



**\*L'ordre cinétique de la réaction de dégradation du RB par la photolyse directe :**

Comme il est montré dans la figure 7, la décroissance de la concentration présente une allure exponentielle donc la variation de  $\ln C_0/C$  en fonction du temps (Figure 8) donne une droite de très bonne linéarité car le coefficient de corrélation est égal à 0,986 avec une constante de vitesse égale à la pente de la droite  $k_{app}=1,1.10^{-2} \text{ min}^{-1}$ . Ce qui conduit à dire que la photolyse directe du Rhodamine B suit une cinétique pseudo premier ordre selon l'équation de la vitesse suivante :

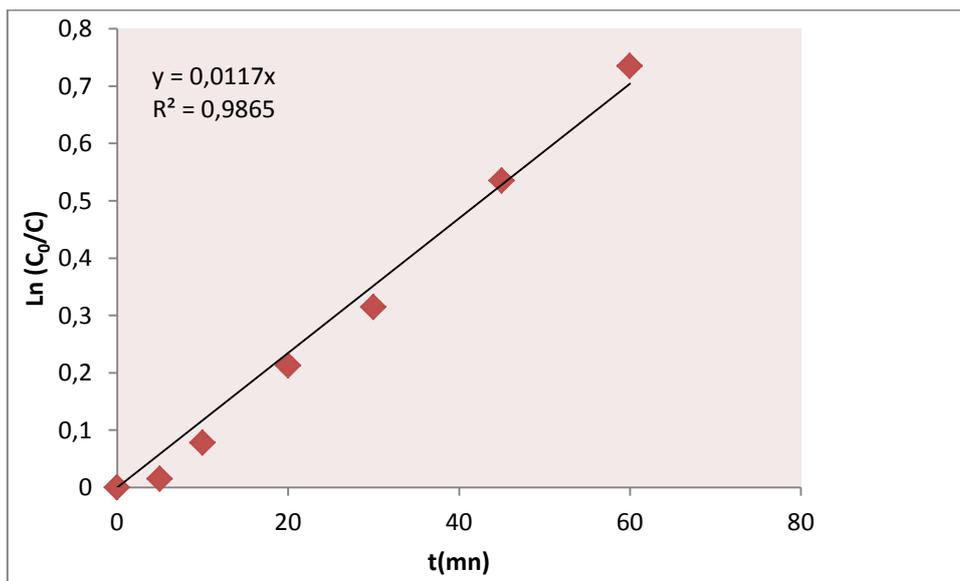
$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = k_{app}t$$

Avec

$k_{app}$ : constante de vitesse de réaction ( $\text{min}^{-1}$ );

$C$ : concentration du colorant à un instant  $t$  ( $\text{mg L}^{-1}$ );

$C_0$ : concentration du colorant à  $t = 0 \text{ min}$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ).



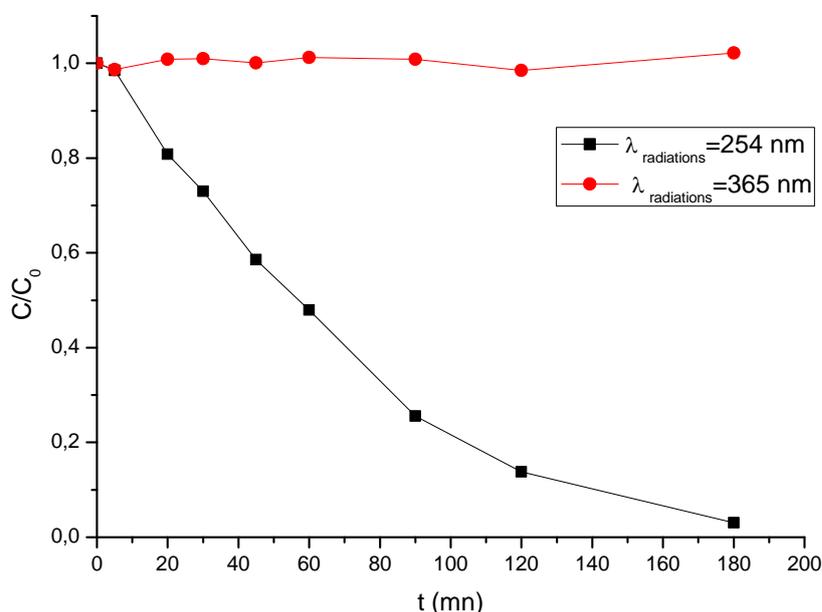
**Figure 8 :** Exploitation cinétique par la loi de vitesse générale de la dégradation du RB par photolyse directe à  $\lambda_{max} = 254 \text{ nm}$ : ( $[\text{RB}] = 10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $\text{pH}_{naturel} = 6.34$ ,  $T = 20^\circ\text{C}$ ).

**b) Influence de la longueur d'onde des radiations UV :**

Afin d'étudier l'effet de la longueur d'onde des radiations UV, nous avons irradié la solution du colorant par deux lampes UV de longueurs d'onde à 254 nm et à 365 nm.

La figure 9 montre qu'aucune dégradation n'est observé si nous irradiions la solution du colorant RB par une lampe de longueur d'onde de 365 nm, ce fait pourrait être attribué au flux

photonique incident émis par les lampe à 254 nm, plus énergétique à celui émis à 365 nm et au coefficient d'absorption molaire ( $\epsilon_{254\text{nm}} > \epsilon_{365\text{nm}}$ ) [41].

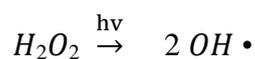


**Figure 9:** Influence de la longueur d'onde d'irradiation sur la dégradation du RB (10 mg/L) par photolyse directe à pH libre= 6.34.

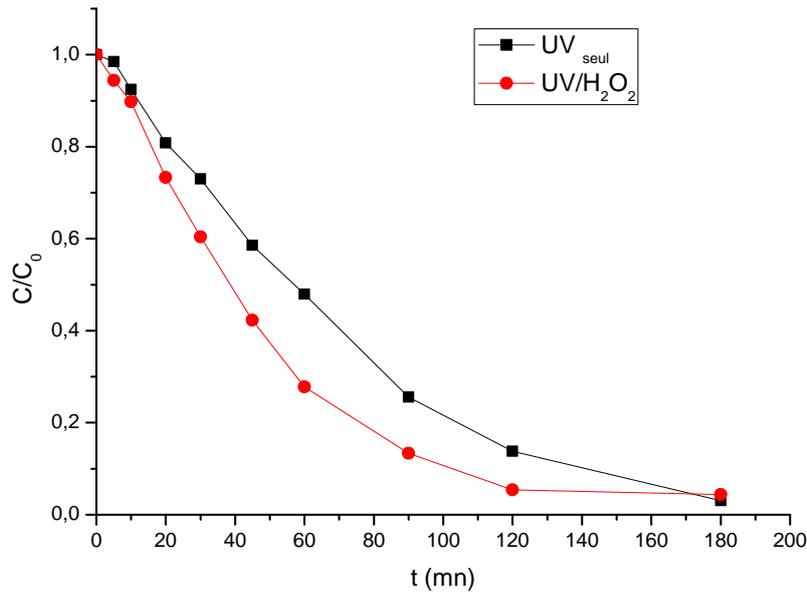
### c) Photolyse combinée (UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) :

Dans le but d'améliorer l'efficacité de la dégradation de la Rhodamine B par la photolyse directe, nous avons ajouté du peroxyde d'hydrogène dans le milieu. En effet, il se produit alors une photolyse du peroxyde d'hydrogène, donnant lieu à la formation de radicaux hydroxyles à des vitesses et concentrations contrôlables.

La photolyse du peroxyde d'hydrogène, à des longueurs d'onde comprises entre 200 et 300 nm, provoque une coupure homolytique de la liaison O—O de la molécule de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et conduit à la formation des radicaux hydroxyles qui participent également, par des réactions secondaires, à la décomposition du peroxyde d'hydrogène [40].



La figure 10 montre que l'ajout du peroxyde d'hydrogène accélère la vitesse de la dégradation avec une constante de vitesse de  $1,5 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ .



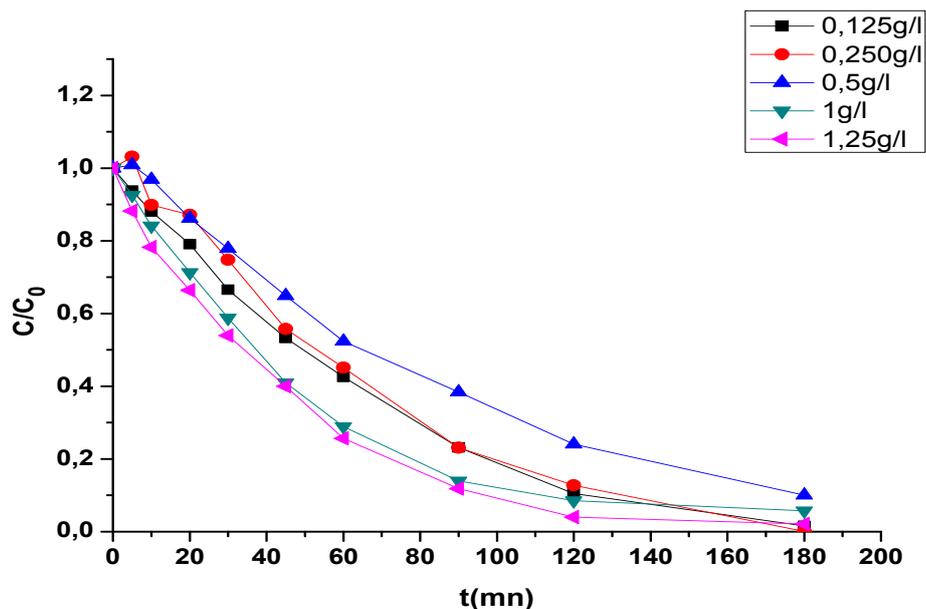
**Figure 10:** dégradation du RB par la photolyse directe et la photolyse assistée  
Conditions Opératoires pH= 6.34,[RB]=10 mg/L ,[H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]=0.89 mol/L.

### III.5 La Photocatalyse hétérogène :

Nous nous sommes intéressés dans cette partie à déterminer les conditions optimales de dégradation photocatalytique de la rhodamine B en solution aqueuse, utilisant l'hématite ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) comme semi conducteur. L'influence de certains paramètres a été examinée à savoir : la concentration du catalyseur, le pH, l'ajout du peroxyde d'hydrogène.

#### a. Effet de la concentration du photocatalyseur :

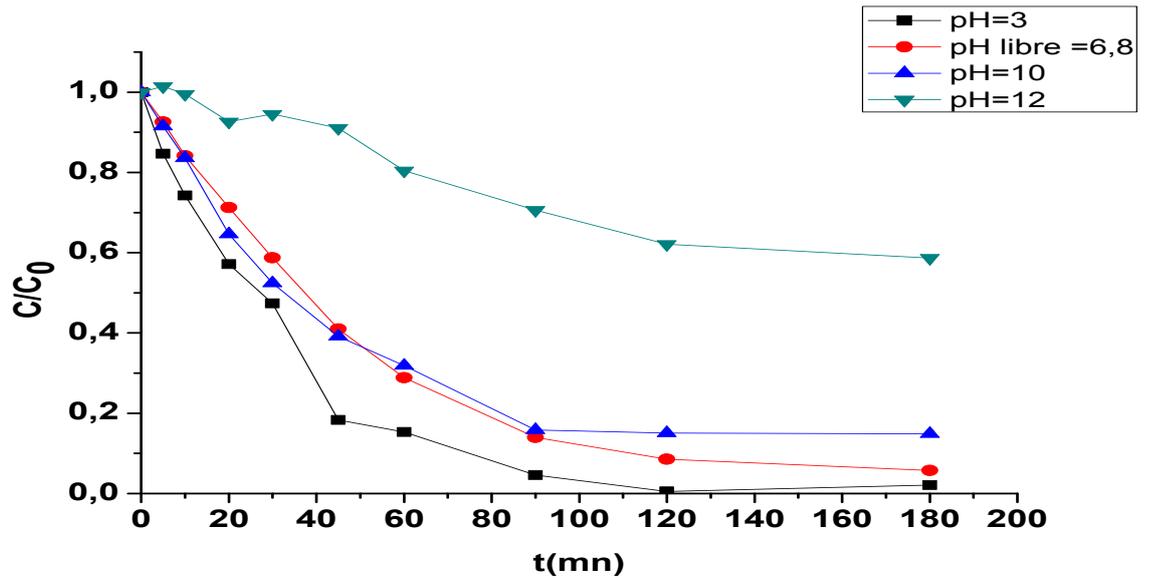
Afin d'optimiser la concentration du photocatalyseur  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nécessaire pour l'absorption des photons émis par la lampe UV, l'effet de la masse du photocatalyseur sur la vitesse de dégradation de la rhodamine B a été étudié à l'aide des échantillons contenant des concentrations de  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> allant de 0.125 à 1.25 g/L et une concentration initiale du RB fixe à 10 mg/L et à pH de milieu. Nous constatons de la figure 11 que la masse optimale du photocatalyseur pour une meilleure dégradation est fixée à 1,25g/L.



**Figure 11** : Influence de la masse du catalyseur sur le processus de dégradation de RB en présence de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{UV}_{254\text{nm}}$  Conditions Opératoires : [RB]=10mg/L , pH libre.

#### b. Effet de pH de la solution :

Vue l'importance de ce paramètre dans la photodégradation catalytique du RB qui peut influencer sur la charge de la surface du photocatalyseur et sur la structure de la molécule du polluant (forme anionique et forme moléculaire), nous avons étudié leur impact en utilisant le photocatalyseur à une concentration de 1g/L. Le pH a été ajusté par addition de NaOH ( $1 \text{ mol L}^{-1}$ ) pour le milieu basique et  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $1 \text{ mol L}^{-1}$ ) pour le milieu acide.

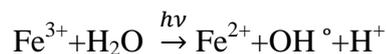


**Figure 12:** effet de pH sur la dégradation du RB par le procédé UV254 / $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  
[RB]=10mg/ L, [ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>]=1g/L.

**Tableau 8:** Les rendements et les constantes de vitesse de dégradation du RB par le procédé UV<sub>254nm</sub> /  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en fonction du pH.

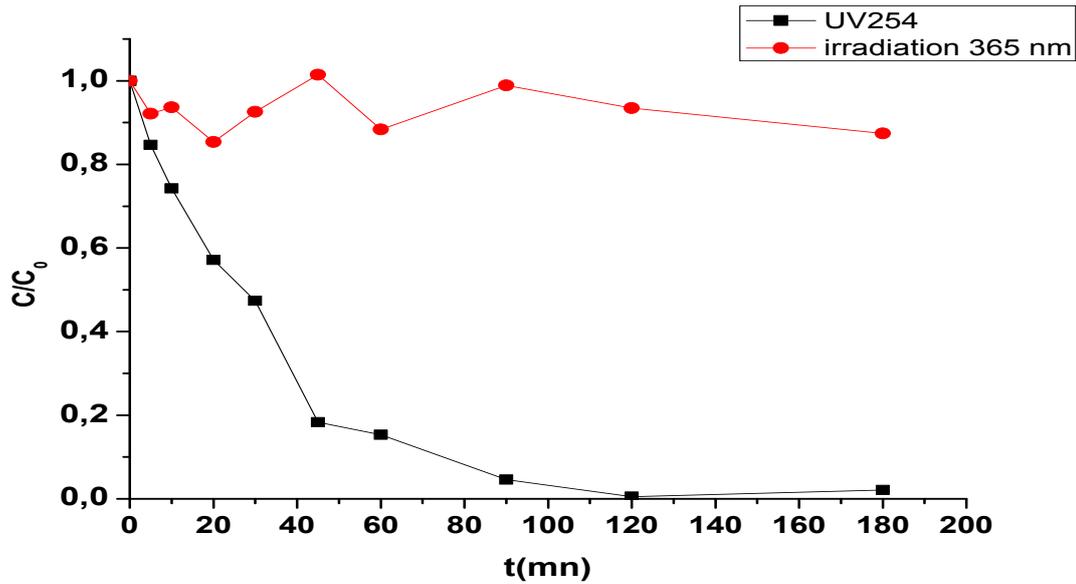
Le pH	Le rendement(%) à 180 min	K <sub>app</sub> (min <sup>-1</sup> )
3	97,87	2,4 .10 <sup>-2</sup>
pH <sub>Libre</sub> = 6.34	94,92	1,7.10 <sup>-2</sup>
10	85,11	2,2 .10 <sup>-2</sup>
12	41,30	2.10 <sup>-3</sup>

D'après le tableau 8 et la figure 12, On constate globalement qu'une diminution du pH accélère d'une manière modérée la disparition du RB. L'irradiation ultraviolette des ions ferriques (provenant de la photodissolution de l'hématite en milieu acide) avec une longueur d'onde de 254nm conduit à la formation des ions ferreux et au radical hydroxyle [42].



**c. Influence de l'énergie des radiations :**

Le domaine de longueur d'onde d'irradiation approprié, pour activer le photocatalyseur dépend principalement du spectre d'absorption de ce dernier influencé par la largeur de sa bande interdite. L'hématite possède une bande interdite d'énergie moyenne égale à 2.3 eV.



**Figure 13** : Dégradation photocatalytique du RB par deux lampes émettant des radiations à 254 nm et à 365nm dans les conditions pH=3, [Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>]= 1g/L, V=500ml

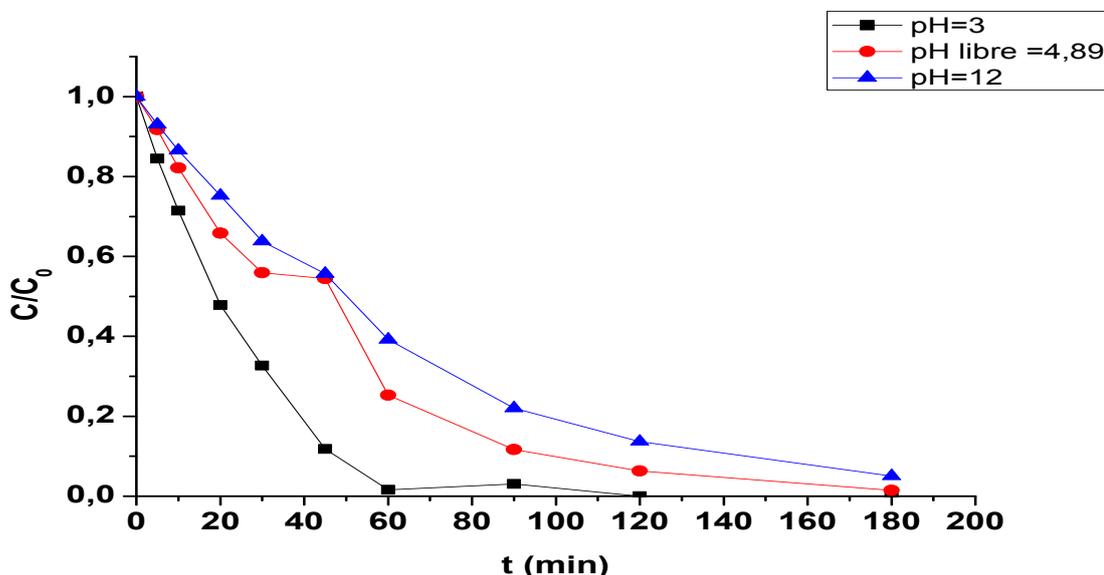
**Tableau 9** : les rendements de Dégradation photocatalytique du RB par deux lampes émettant des radiations à 254 nm et à 365nm

Longueur d'onde des radiations	rendement% à 180 min
365 nm	12.58
254 nm	97.87

Ces résultats confirment que la lampe 254 est plus efficace que la lampe 365nm avec un rendement de 97.87% à 180 min qui s'explique essentiellement par les différences d'absorptivité, d'intensité du flux photonique incident et des rendements quantiques de dégradation. La vitesse de dégradation augmente lorsque l'intensité d'émission augmente et que le temps de demi- vie diminue lorsque cette intensité croit [3] .puis les UV-C correspondent aux longueurs d'onde allant de 200 à 280 nm. Ce sont les ultraviolets de courtes longueurs d'ondes les plus agressifs [40].

**d. Effet de l'ajout de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> :**

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> est parmi les oxydants très forts utilisés pour la dégradation des colorants. La première expérience consiste en l'étude de l'activité de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> à différents pH (3, pH<sub>libre</sub>=4.89,12).



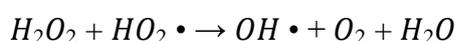
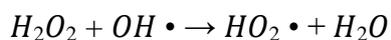
**Figure 14:** Effet du pH initial sur la dégradation du RB en présence H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Conditions opératoires : [RB]=10 mg/L, [α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>]= 1g/L,[H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]=0.89mol/L)

**Tableau 10 :** les rendements de dégradation photocatalytique du RB avec l'ajout de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> à différents pH (3.libre=4.89.12)

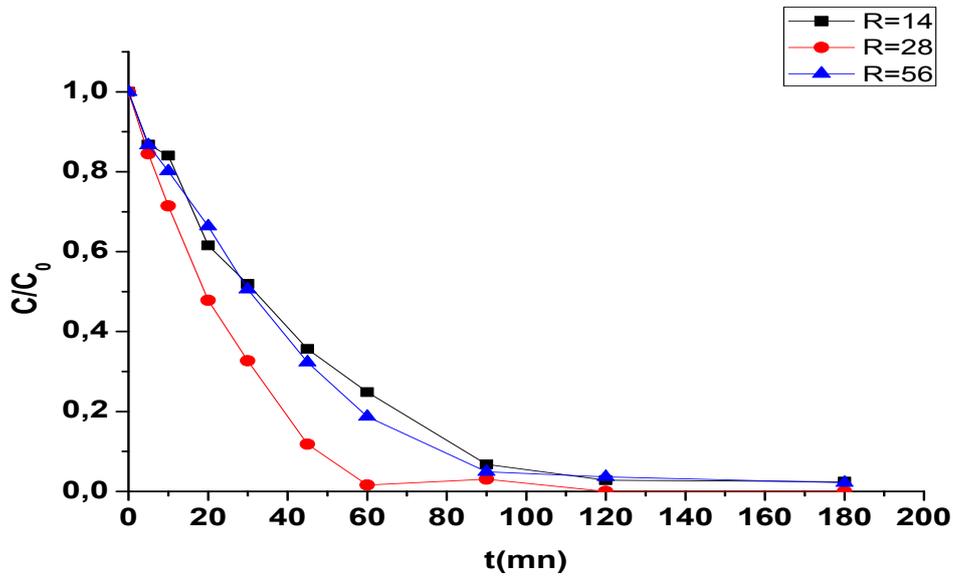
UV/α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	rendement% à 180min
pH=3	100
pH libre	98.56
pH =12	94.92

La dégradation du colorant est plus efficace à pH =3. Le taux de photolyse du peroxyde d'hydrogène dépend du pH de la solution irradiée. L'acidification du milieu est préférée car HO<sub>2</sub>• possède probablement un coefficient d'absorption molaire plus élevé à 254 nm, les radicaux hydroxyles peuvent attaquer le peroxyde d'hydrogène menant à la séquence suivante [41] :

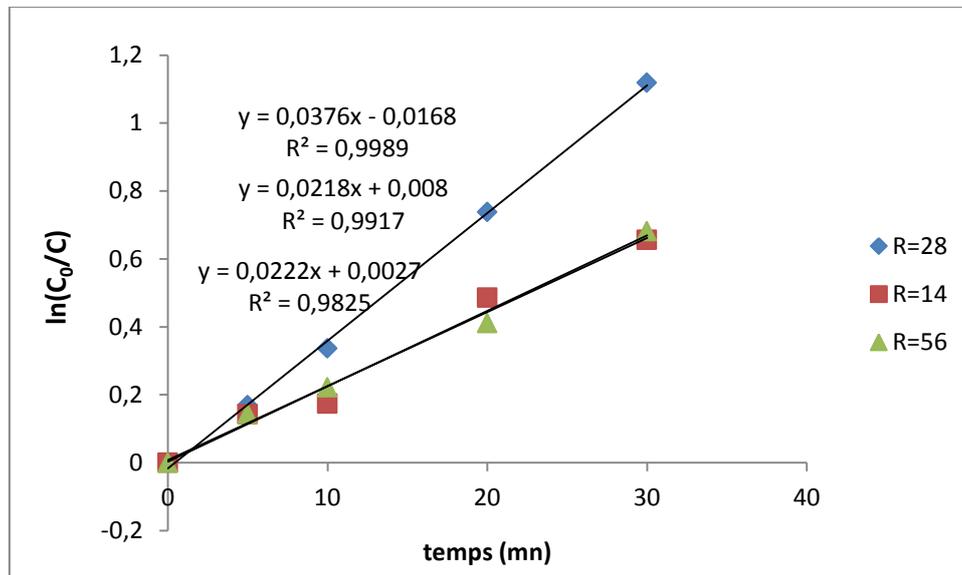


e. L'effet de rapport  $R = [H_2O_2] / [RB]$  :

Comme il a été indiqué précédemment, l'effet de la concentration de peroxyde d'hydrogène joue un rôle important sur la désinfection de polluant. Dans ce cas, nous avons fait varier le rapport  $R = [H_2O_2] / [RB]$  de 14 et 56 et en fixant le pH (pH=3) et la concentration du colorant (10 mg/L). Les résultats sont consignés dans la figure 15.



**Figure 15** : effet de rapport sur la dégradation de RB par le procédé  $UV_{254nm}/H_2O_2/\alpha-Fe_2O_3$   
**Conditions opératoires** : pH=3,  $[\alpha-Fe_2O_3]=1mg/L$ ,  $V = 500 mL$ .



**Figure 16** : La vitesse de dégradation de RB par le procédé  $UV_{254}/H_2O_2/\alpha-Fe_2O_3$

**Tableau 11** : les rendements de rapport sur la dégradation de RB par le procédé

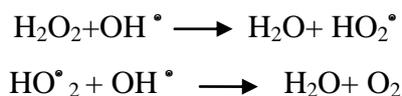
UV<sub>254nm</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/ α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

UV254/H2O2/ Fe2O3	Rendement % à 180	K <sub>app</sub> (min <sup>-1</sup> ).10 <sup>2</sup> à 30 min
R =14	97.58	2,1
R=28	100	3,7
R=56	97.84.	2,1

D'après ces résultats, on trouve que l'ajout de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> avec un rapport de 28 augmente la dégradation du RB jusqu'à 100 % à 180 min ceci due à la formation des radicaux hydroxyles a partir des H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> :

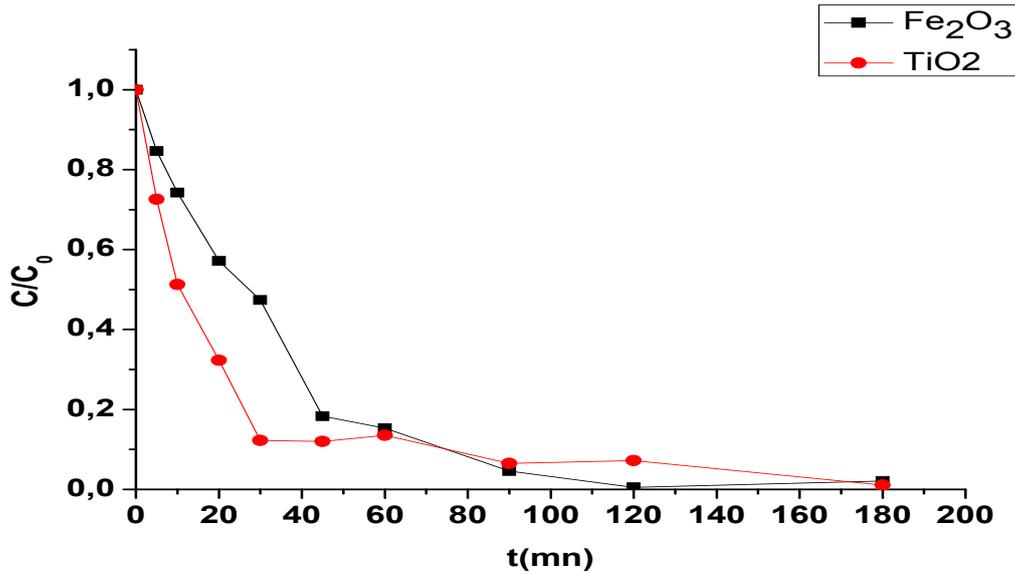


Au delà de cette concentration une diminution des taux de décoloration la dégradation de RB .Avec un excès de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> la décoloration diminue à cause du piégeage des radicaux hydroxyles selon [41] :



#### f. Influence de la nature du photocatalyseur :

Dans cette étude nous avons essayé de comparer l'efficacité des deux semi-conducteurs : l'hématite et le dioxyde de titane (TiO<sub>2</sub> Degussa P25) afin de vérifier après l'effet du mélange des deux photocatalyseurs dans le même milieu réactionnel.



**Figure 17:** Influence de la nature du photocatalyseur.

Conditions opératoires (pH=3, [SC]=1 g/L).

**Tableau 12 :** Influence de la nature du photocatalyseur

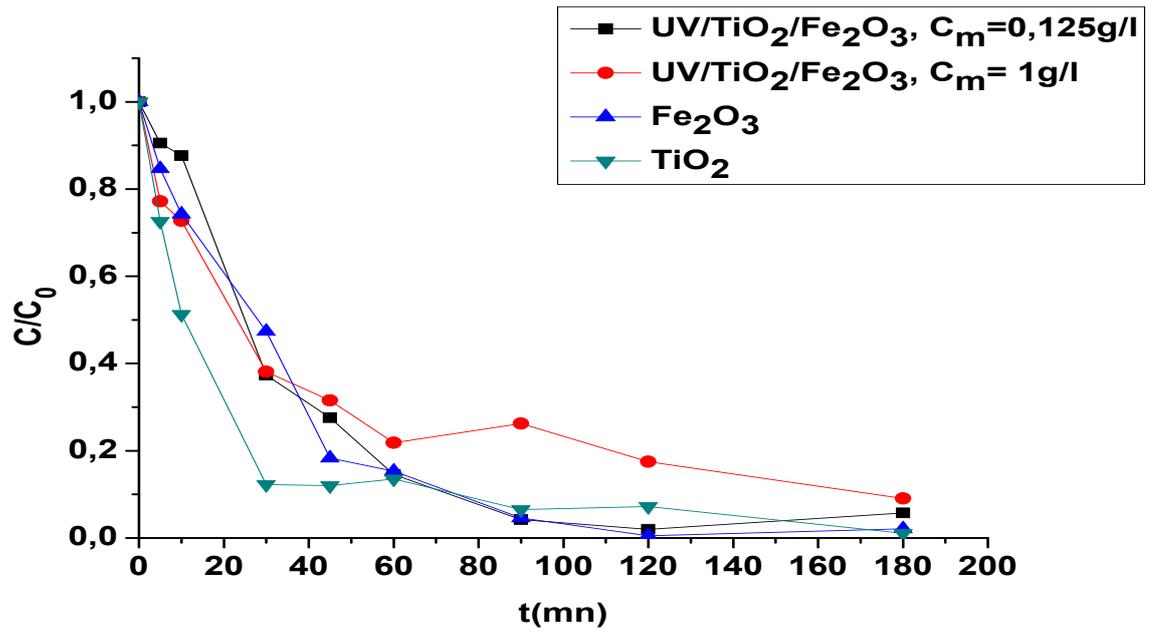
Photocatalyseur	Rendement à 180 min
$\alpha$ - Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	98.17
TiO <sub>2</sub>	98.88

Les résultats de la figure 17 et le tableau 12 montrent que le TiO<sub>2</sub> (degussa P25) est plus efficace que l'hématite pour la dégradation du RB dans les 45 premières minutes. Après ce temps la dégradation est la même. L'efficacité de dégradation du TiO<sub>2</sub> est traduite par sa surface spécifique la plus importante.

**g. Effet du mélange de deux photocatalyseurs:**

Pour le but d'étudier l'effet de synergie entre les semi-conducteurs, nous avons irradié une solution du colorant en présence de deux photocatalyseurs : l'hématite et le TiO<sub>2</sub>-P25 pour deux concentrations 0.125 g.L<sup>-1</sup> et 1,00 g.L<sup>-1</sup>.

Les résultats obtenus dans la figure 18 montrent que la présence de deux semi-conducteur au même temps dans le milieu réactionnel ralentie la dégradation du RB.



**Figure 18** : effet du mélange des deux semi-conducteurs (TiO<sub>2</sub> et  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) sur la dégradation du RB par la photocatalyse hétérogène.

Conclusion

Générale

Au cours de ce travail, nous nous sommes intéressés à l'étude de la dégradation photocatalytique de la rhodamine B en utilisant comme semi-conducteur un oxyde de fer naturel, c'est l'hématite.

En photochimie, les techniques destructives de la RB utilisent la photolyse directe par irradiation 245 et 365nm, et les procédés d'oxydation avancés UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> à  $\lambda=254$  nm les résultats obtenus indiquent que :

- l'efficacité de la photolyse directe UV est mieux observée à 254 qu'à 365 nm
- l'efficacité du procédé UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ([H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]=0.89 M au irradiation 254 nm) dans l'élimination de notre colorant, avec une constante de vitesse  $1.5 \cdot 10^{-2} \text{ mn}^{-1}$

Dans cette étude on a constaté que la photocatalyse hétérogène par l'hématite est plus efficace à des conditions bien précises :

-Une concentration massique de photocatalyseur fixée à 1.25 g/L garanti une meilleure dégradation

- Un pH de milieu acide (pH=3) accélère l'élimination du colorant pour les conditions expérimentales : [RB]= 10mg /L, [ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>]= 1g/L, avec un pourcentage de dégradation 97.87%

-L'ajout d'un agent oxydant (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) avec un R=28 permet une élimination totale du colorant au bout de 180 mn.

Les résultats obtenus sur l'effet de rapport indique que :

L'efficacité de procédé UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est meilleur pour un rapport R=28 dans l'élimination du colorant, avec un pourcentage de décoloration 100%.

L'étude de l'efficacité de TiO<sub>2</sub> montre que ce semi-conducteur est plus efficace que l'hématite avec une élimination quasi-totale du colorant, soit 98.88%, et ou de mélange de ces deux semi-conducteurs n'a montre aucune amélioration.

Références

Bibliographiques

- [1] Benaissa Akila , " Etude de la dégradation photocatalytique d'un colorant synthétique et d'un tensioactif", Thèse de Doctorat en Sciences En Génie des procédés, Université Mentouri Constantine , 2011.
- [2] Bendou samira ,utilisation des argiles traités pour la décoloration des bains de teinture, mémoire de Magister , Université M'hamed Bougara , boumerdes ,2009.
- [3]-GUENFOUD Fouad, Elimination du Vert Malachite par des procédés d'oxydation avancée, Thèse de doctorat, Université Aboubekr Belkaid- Tlemcen ,2015.
- [4] Ala Abdessemed, étude de l'élimination de l'éthyle violet par adsorption sur la kaolinite et le charbon actif et par des méthodes photochimiques en milieu aqueux, mémoire de magister, Université MENTOURI-CONSTANTINE,2009
- [5] Perrin. R, et Schared. J.P. « chimie industrielle », 2<sup>ème</sup> édition Dunod, Paris, 1999 p. 661-678
- [6] Abel, A., 16 - The history of dyes and pigments: from natural dyes to high performance pigments A2 - Best, Janet, in Colour Design, Woodhead Publishing.2012 : p. 433-470.
- [7] Mansour, H.B., Boughzala, O., Dridi, D., Barillier, D., Chekir-Ghedira, L., Mosrati, R., (2010). Les colorants textiles sources de Contamination de l'eau : Criblage de la toxicité et des méthodes de traitement. Erudit Vol. 24, n° 3: p. 238
- [8] Ikfar, S. and Jaberidoost, M. Dyes and Colorants A2 - Wexler, Philip, in Encyclopedia of Toxicology (Third Edition). Academic Press: Oxford. 2014 :p. 252-261.
- [9] J.J. Donzé, Colorants textiles, Techniques de l'Ingénieur, K 350, 2008.
- [10] Pezzella, C., Giacobbe S., Giacobelli, V.G., Guarino, L., Kylic, S., Sener, M., Sannia, G., Piscitelli, A. Green routes towards industrial textile dyeing: A laccase based approach, Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic, Part B. 2016. 134 :p. 274-279.
- [11] Chattopadhyay, D.P. 19 - Azoic dyeing A2 - Clark, M, Handbook of Textile and Industrial Dyeing, Woodhead Publishing.2011.

- [12] Bliefert. P. Chimie de l'environnement: Air, eau, sols, déchets, 2ème édition française . Edition De Boeck Supérieur, 1997 : p. 10-12
- [13] Parisi, M.L., Fatarella, E., Spinelli, D., Pogni, R., Basosi, R. Environmental impact assessment of an eco-efficient production for coloured textiles, *Journal of Cleaner Production*, Part A. 2015. 108 :p. 514-524.
- [14] Gopinathan, R., Kanhere, J., Banerjee, J. Effect of malachite green toxicity on non target soil organisms, *Chemosphere*, 2015. 120 :p.637-644.
- [15] Spies, R.B., Hardin, D.D., Toal, J.P., Organic enrichment or toxicity? A comparison of the effects of kelp and crude oil in sediments on the colonization and growth of benthic infauna, *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology*, 1988.124 :p. 261-282.
- [16] Gouda, M.A., Eldien, H.F., Girges, M.M., Berghot, M.A. Synthesis and antitumor evaluation of thiophene based azo dyes incorporating pyrazolone moiety, *Journal of Saudi Chemical Society*, 2016. 20 :p. 151-157.
- [17] Khandare, R.V., Govindwar, S.P. Phytoremediation of textile dyes and effluents: Current scenario and future prospects, *Biotechnology Advances*, 2015. 33 :p. 1697-1714.
- [18] Jackson, A.H., Jenkins, R.T., Grinstein, M., de Sancovich, A.M.F., Sancovich, H.A. The isolation and identification of indigoid pigments from urine, *Clinica Chimica Acta*, 1988. 172 :p. 245-252.
- [19] Peter, F ., Guengerich, M.V., Martin, W.A ., McCormick, L.P., Nguyen, E.,Glover, C.A., Aryl hydrocarbon receptor response to indigoids in vitro and in vivo, *Archives of Biochemistry and Biophysics*, 2004. 423 :p. 309-316.
- [20] Fujishima, A. and Honda, K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *Nature*, 1972. 238: p. 37-38.
- [21] Sudha, D. and Sivakumar, P. Review on the photocatalytic activity of various composite catalysts. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 2015. 97: p. 112-133.

- [22] Khodja, A.A., Sehili, T., Pilichowski, J.-F., Boule, P. Photocatalytic degradation of 2-phenylphenol on TiO<sub>2</sub> and ZnO in aqueous suspensions. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2001. 141(2–3): p. 231-239.
- [23] Renzi, C., Guillard, C., Herrmann, JM., Pichat, P., Baldi G., Effects of methanol, formamide, acetone and acetate ions on phenol disappearance rate and aromatic products in UV-irradiated TiO<sub>2</sub> aqueous suspensions. *Chemosphere*, 1997. 35(4): p. 819-826.
- [24] Guillard, C., Charton, N., and Pichat, P., Degradation mechanism of t-butyl methyl ether (MTBE) in atmospheric droplets. *Chemosphere*, 2003. 53(5): p. 469-477.
- [25] Lê Vinh.H , Comparaison des rendements énergétiques de dégradation de trois composés organiques par plusieurs procédés d'oxydation avancés en milieu aqueux, thèse de doctorat , L'UNIVERSITE DE POITIERS,2009
- [26] Akpan, U.G. and Hameed, B.H., Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO<sub>2</sub>-based photocatalysts: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 2009. 170(2–3): p. 520-529.
- [27] Fujishima, A., Zhang, X. and Tryk, D.A.Heterogeneous photocatalysis: From water photolysis to applications in environmental cleanup. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2007. 32(14): p. 2664-2672.
- [28] Nakata, K., Ochiai, T., Murakami, T., Fujishima A.Photoenergy conversion with TiO<sub>2</sub> photocatalysis: New materials and recent applications. *Electrochimica Acta*, 2012. 84: p. 103-111.
- [29] Fujishima, A. and Zhang, X.Titanium dioxide photocatalysis: present situation and future approaches. *Comptes Rendus Chimie*, 2006. 9(5–6): p. 750-760.
- [30] Nakata, K. and Fujishima A., TiO<sub>2</sub> photocatalysis: Design and applications. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 2012. 13 (3): p. 169-189.
- [31]Anna-Karin Gustavsson- Emil Schϳuler, Solar Photocatalytic Degradation of Rhodamine B by TiO<sub>2</sub>Nanoparticle Composites
- [32].shi, j. and l. chen, Determination of rhodamine b in lipsticks by high performance liquid chromatography after extraction with AOT reversed micelles. *Analytical Methods*, 2014. 6: p. 8627.

- [33] Helttunen, K., et al., Interaction of aminomethylated resorcinarenes with rhodamine B. *New Journal of Chemistry*, 2009. 33(5): p. 1148.
- [34] Laurianne Truault. Synthèse et caractérisation de nanoparticules à base d'oxydes de cerium et de fer pour la filtration des UV dans les produits solaires. Autre. Université d'Orléans, 2010. Français. <NNT : 2010ORLE2056>. <tel-00604174>
- [35] Ceboliyozakha Leonard Ndlangamandla- Krish Bharuth-Ram-OsmanMuzi Ndwandwe-Balla Diop Ngom-andMalik Maaza , Aqueous Synthesis of Ru Doped Hematite Nanostructures: A Morphological, Structural, Optical, and Magnetic Study, Hindawi Publishing Corporation *Journal of Nanoparticles* ,2015, Article ID 654587, 7 pages
- [36]Hassena H (2016) Photocatalytic Degradation of Methylene Blue by Using Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nano Composite under Visible Light. *Mod Chem appl* 4: 176.
- [37] Sophie MEILLON ,étude des nouvelles PROPRIETES DE LA MAGNETITE ET DE L'HEMATITE APRES TRANSFORMATION PAR IRRADIATION ET PAR MECANOSYNTHESE
- [38] Nadjat Hadj Salah. Etude de la dégradation photocatalytique de polluants organiques en présence de dioxyde de titane, en suspension aqueuse et en lit fixe.. Autre. Université Grenoble Alpes, 2012. Français. <NNT : 2012GRENA014>. <tel-00781668>
- [39] BENOMARA Amina, Élimination photolytique et photocatalytique de la diéthylènetriamine en solution aqueuse, mémoire de master ,Université Abou Bakr Belkaid–Tlemcen,2015
- [40] : Mohamed El Amine. K, Dégradation photocatalytique des composés organiques en solution aqueuse en présence de TiO<sub>2</sub> et des oxydes de fer. Influence des acides carboxyliques, thèse de doctorat, UNIVERSITÉ DES FRERES MENTOURI CONSTANTINE.2016
- [41] A.A. Jahagirdar- M.N. Zulfiqar Ahmed-- N. Donappa- H. Nagabhushana-- B.M. Nagabhushanae , Photocatalytic degradation of rhodamine B using nanocrystalline  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> , *Jahagirdar et al* , 2014, 1426-1433

[42] :Gaffour.H ,élimination du 4-nitrophénol par des procédés d'oxydation avancée , thèse de doctorat ;université de Tlemcen .2011

## **Résumé :**

La pollution de l'environnement est l'un des défis majeurs aux quels l'humanité est confrontée aujourd'hui. Les colorants constituent un facteur majeur de cette pollution qui engendre sa dégradation et la disparition de la vie des faunes et flore.

La photocatalyse hétérogène est parmi les solutions pour régler ce souci, ce procédé est réalisé par deux semi-conducteurs : l'hématite qui est un bon candidat potentiel pour la photocatalyse parce qu'il est un matériau stable, moins cher, disponible dans la nature (minerai de fer) et il a une bande interdite suffisamment petite (2.1 eV) ; et le TiO<sub>2</sub>, le photocatalyseur le plus largement utilisé récemment.

L'objectif de ce travail est l'élimination de la rhodamine B, c'est un colorant xanthène de l'industrie textile, par la photocatalyse hétérogène sous l'influence de certains paramètres (pH, [ $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>], la longueur d'onde, et le rapport R).

La dégradation de cette substance a été suivie par spectrophotométrie UV/Visible. Les résultats montrent que la meilleure dégradation est réalisée par la photocatalyse à pH acide et une masse de semi conducteur égal à 1,25 g/L et en présence de peroxyde l'hydrogène R=28.

Mots clés : rhodamine B, dégradation, photocatalyse, POAs.

## **Abstract :**

Pollution of the environment is one of the major challenges facing humankind, today's Dyes constitute a major factor in this pollution, which causes its degradation and the disappearance of the life of fauna and flora.

Heterogeneous photocatalysis is among the solutions to solve this concern, this process is carried out by two semi-conductor: The hematite which is a good potential candidate for photocatalysis because this material is stable, cheaper, available in nature (iron ore) and it has a sufficiently small band gap (2.1 eV); TiO<sub>2</sub>, the most widely used photocatalyst.

The objective of this work is the elimination of rhodamine b, it is a xanthene dye representative of the textile industry , by heterogeneous photocatalysis under the influence of certain parameters (pH, [Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>], wavelength, and rapport R).

The degradation of this substance was monitored by UV / Visible spectrophotometry, The results indicated that the photocatalytic activity of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was greatly enhanced in presence of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and UV light at pH acid and semiconductor mass equal to 1 g / L.

Key words: rhodamine B, degradation, photocatalysis, POAs.

## **ملخص :**

الأصبغ من اهم اسباب تلوث المياه الذي يعتبر أحد التحديات الرئيسية التي تواجه البشرية اليوم الذي يسبب تدهور وفقدان حياة الحيوانات والنباتات.

من بين الحلول المستعملة التحفيز الضوئي الغير متجانس. و من بين هذه المحفزات الهيماتيت هو مرشح جيد لتحفيز ضوئي وهذه المواد هي مستقرة كيميائياً، متوفرة في الطبيعة و لديها فجوة صغيرة بما فيه الكفاية (2.1 فولت) في بحثنا هذا قمنا بدراسة حول كيفية ازالة الصبغة المسماة رودامين ب باستخدام تقنية المحفز الضوئي و تأثيرات بعض العوامل (درجة الحموضة , تركيز المحفز, ...).

نتبعنا تحلل هذه المادة بواسطة جهاز التحليل الطيفي و وجدنا ان هذه الصبغة تتلاشى في محيط حمضي و تركيز للمحفز = 1 غ/ل مع وجود ماء اوكسجيني

الكلمات المفتاحية : رودامين ب , تفكيك , التحفيز الضوئي. POAs