



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



UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID – TLEMCCEN

THÈSE

Présentée à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

**DOCTORAT EN SCIENCES
LMD**

Spécialité : Chimie de l'environnement

Par :

Mme Chaouch Ramdane Assia

Sur le thème

**Exploitation de ressources naturelles pour la préparation d'oxydes
–Nanoparticules- Application en photocatalyse hétérogène**

Soutenue publiquement le à Tlemcen devant le jury composé de :

Président :	Mr Benguella Belkacem	Professeur	Université de Tlemcen
Examinatrice	Mme El Korso Sanaa	Professeur	Université de Tlemcen
Examineur	Mr Maxime Pontié	Professeur	Université d'Angers
Examineur	Mr Ali Dahmane Tewfik	Maitre de conférences	ESSA -Tlemcen
Examineur	Mr Ait Amer Ahcene	Maitre de conférences	Université de Sidi Belabbes
Invitée d'honneur	Mme Mokhtari Malika	Professeur	Université de Tlemcen
Rapporteur	Mr Guenfoud Fouad	Maitre de conférences	Université de Tlemcen

*Laboratoire de chimie inorganique et environnement
BP 119, 13000 Tlemcen - Algérie*

Remerciements

Tous ces travaux de recherche réalisés au cours de ce parcours de ma thèse ont été réalisés au Laboratoire de Chimie Inorganique et Environnement (LCIE) qui se trouve au niveau l'université de Tlemcen.

*Je commence par remercier **ALLAH** qui m'a mis sur ce chemin et m'a fait entourer de personnes aimables. Je tiens à remercier vivement notre cher enseignant **Fouad Guenfoud**, mon directeur de thèse, pour la confiance accordée, pour ses encouragements, ses conseils pratiques et sa disponibilité, tout au long de ce projet de recherche. Je tiens à lui exprimer ma profonde gratitude et reconnaissance pour tous ses précieux conseils. Je tiens à exprimer mes sincères respects à Monsieur **Belkacem Benguella**, notre Professeur à l'université de Tlemcen et notre directeur de laboratoire qui m'a fait un grand honneur de présider le jury de cette thèse, aussi de nous avoir aidé pour le bon déroulement des choses au cours de ces années au niveau de notre laboratoire.*

*Un grand merci à Monsieur **Ait Amer Ahcen** Maitre de conférences à l'université de Sidi Belabbes, Madame **Sanaa Korso** Professeure à l'université de Tlemcen ainsi que Monsieur **Ali Dahamane Tewfik**, Maitre de conférences à l'école supérieure en sciences techniques et appliquées à Tlemcen de me faire l'honneur de participer à l'expertise de ce travail.*

*Je remercie également Monsieur **Maxime Pontié**, Professeur à l'université d'Angers, en France, d'avoir accepté de juger mon projet de recherche et aussi de m'avoir accueilli dans son laboratoire groupe analyse et procédés (GAP) pour réaliser la partie couplage photocatalyse/filtration membranaire ainsi que les analyses de MEB-EDX, DCO et COT. Vous m'avez fait part de votre savoir ainsi que de votre œil d'expert et de spécialiste dans le domaine, je vous remercie.*

*Je remercie également, Madame **Mokhtari Malika**, notre ancienne directrice de laboratoire pour sa rigueur et son travail au sein de notre laboratoire.*

*Je remercie aussi, **Mutlu Celebi**, Professeur à l'université de Ordu, en Turquie qui m'avait permise de pratiquer quelques analyses supplémentaires au sein de son laboratoire.*

*Mes remerciements s'adressent également à Monsieur **Mohammed Benziane**, notre ingénieur de laboratoire pour sa disponibilité, son travail et son aide précieuse tout au long de mon parcours.*

Enfin, j'exprime ma reconnaissance à tous ceux qui ont contribué, de près ou de loin, à la réalisation de ce travail.

Assia Chaouch Ramdane

*A mes chers parents qui ont toujours veillé sur moi et qui
m'ont encouragée sans fin et sans limites*

*A mon époux, mon frère,
ma belle-sœur, ma tante et mon amie Sirine qui
n'ont jamais cessé de me soutenir pour que je
puisse entamer ce travail. A ceux qui sont
partis trop tôt et tous ceux qui me sont chers
en témoignage de ma profonde affection*

Sommaire

Introduction générale.....	1
Références.....	4
Chapitre I : Aperçu sur les procédés d'oxydation avancée et synthèse verte	
I. Les procédés d'oxydation avancée:	5
I.1. Introduction.....	5
I.2. Les radicaux hydroxyles	5
I.3 Les caractéristiques et réactivité des radicaux hydroxyles.....	6
I.4. Cinétique de réaction des radicaux hydroxyles.....	7
I.5 Mécanisme de réaction des radicaux hydroxyles sur les composés organiques et inorganiques en milieu aqueux.....	8
I.6. Production des radicaux hydroxyles par les procédés d'oxydation avancée	11
I.7. Application de la photocatalyse à l'échelle pilote.....	28
I.8. Avantages et challenges de la photocatalyse.....	29
II. Les voies de biosynthèses :.....	30
II. 1. La biosynthèse :	30
II.2. La méthode Sol-Gel :	37
II.3. Les facteurs qui influent la réaction chimique lors de la synthèse par la méthode sol-gel :	41
III. Références.....	43
Chapitre II : Les colorants textiles et les traitements utilisés pour leur dégradation	
I. Les colorants textiles	50
I.1. Le colorant cristal violet et sa structure chimique	51
I.2. Le réactif Black five	54

II. Techniques de traitement des eaux contaminées par effluents textiles.....	55
II.1. Traitements physiques.....	56
II.2. Traitement biologique	57
II.3. Traitements physico-chimiques.....	57
II.4 Couplage photocatalyse/traitement membranaire	58
II.5. Références.....	68

Chapitre III : Partie expérimentale

I. Produits et réactifs chimiques.....	69
II. Propriétés physico-chimique des colorants choisis	70
III. Choix des photocatalyseurs	71
IV. Méthode synthèse des photocatalyseurs et les dispositifs expérimentaux.....	75
IV.1. Méthode de synthèse.....	75
V. Références.....	87

Chapitre IV : Caractérisations des matériaux

I. Caractérisation des matériaux à base de FeVO₄.....	88
I.1. Caractérisation par Diffractions des rayons X des matériaux FeVO₄, Ag/FeVO₄ et Mn/FeVO₄.....	88
I.2. Caractérisation par FT-IR.....	89
I. 3. Caractérisation par le microscope électronique à balayage (MEB) couplé à la microanalyse X (EDX).....	90
I.4. Analyse et mesure de la surface spécifique par BET.....	94
II.Caractérisation du Ag₃PO₄.....	96
II.1. Caractérisation par Diffractions des rayons X.....	96
II.2. Caractérisation par FT-IR.....	97

II.3. Caractérisation par le microscope électronique à balayage (MEB) couplé à la microanalyse X (EDX).....	97
--	-----------

III. Références.....	99
-----------------------------	-----------

Chapitre V: Résultats et discussions

I. Dégradation du cristal violet par photocatalyse hétérogène.....	101
---	------------

I.1. Spectre d'absorption du cristal violet et sa courbe d'étalonnage.....	101
---	------------

I.2. Paramètres influençant la dégradation photocatalytique.....	102
---	------------

I.3. Cycle de vie du photocatalyseur FeVO₄.....	108
---	------------

I.4. Effet des agents piègeurs sur la dégradation photocatalytique du CV.....	109
--	------------

I.5. Identification des composés apparaissant suite à la photodégradation du CV avec FeVO₄ sous lumière visible.....	111
--	------------

I.6. Dopage du photocatalyseur par Ag⁺ et Mn²⁺.....	112
--	------------

I.7. Couplage photocatalyse/filtration membranaire	117
---	------------

I.8. Suivi de la minéralisation du cristal violet par DCO et COT	132
---	------------

II. Photocatalyse hétérogène du réactif black five par Ag₃PO₄	137
--	------------

II.1. Spectre d'absorption du RB5 et courbe d'étalonnage.....	137
--	------------

II.2. Paramètre influençant la dégradation photocatalytique du RB5	138
---	------------

III. Références.....	146
-----------------------------	------------

Conclusion générale.....	149
---------------------------------	------------

Liste des tableaux

Tableau.I.1	Potentiels d'oxydoréduction des oxydants utilisés dans le traitement des eaux	7
Tableau.I.2	Constantes cinétiques des radicaux hydroxyles sur des composés aliphatiques	8
Tableau.I.3	Constantes cinétiques des radicaux hydroxyles sur des composés aromatiques monosubstitués et polysubstitués	8
Tableau.I.4	Différents types de matériaux bio-inspirés synthétisés par différentes voies pour de multiples applications	33
Tableau.I.5	Différentes techniques de synthèse vertes et leurs avantages.	34
Tableau.II.1	Ordre de grandeur de perméabilité	63
Tableau.III.1	Les différents produits chimiques utilisés lors de notre travail	69
Tableau.III.2	Propriétés physico-chimiques du cristal violet	70
Tableau.III.3	Propriétés physico-chimiques du réactif black five	70
Tableau.IV.1	Pourcentage massique et atomique des matériaux obtenus grâce aux spectres EDX I : FeVO ₄ , II : Ag/FeVO ₄ et III : Mn/FeVO ₄	93
Tableau.V.1	Perméabilité hydraulique de la membrane d'UF avant et après filtration	120
Tableau.V.2	Turbidité de la solution de CV avant et après la filtration membranaire	120
Tableau .V.3	Perméabilité hydraulique de la membrane de NF90 avant et après filtration	124
Tableau.V.4	Perméabilité hydraulique de la membrane MSO Brésil avant après filtration	126

Tableau.V.5	Tableau représentant les concentrations en carbone organique non-purgeable de chaque échantillon.	135
Tableau.V.6	Tableau comparatif des différents travaux effectués avec le FeVO_4	136

Liste des figures

Figure.1	Pourcentage de chance d'arrachement de l'atome d'hydrogène par le radical hydroxyle dans les trois molécules 1-propanol, 2-propanol et méthanol	11
Figure.2	Production de radicaux hydroxyles par les procédés d'oxydation avancée	12
Figure.3	Classification des ultrasons et leur domaine d'application	18
Figure.4	Principe de fonctionnement de la photocatalyse hétérogène	21
Figure.5	Hétérojonction entre deux semiconducteurs	26
Figure.6	L'hétérojonction directe en schéma-Z	26
Figure.7	L'hétérojonction directe en schéma-S	27
Figure.8	Différent types de matériaux bio-inspirés.	31
Figure.9	Diverses méthodes de synthèse de nanoparticules.	31
Figure.10	Schéma représentatif de la synthèse des nanoparticules biogéniques	36
Figure.11	Etapes du procédé sol-gel	38
Figure.12	Structure chimique du cristal violet	51

Figure.13	Cristal violet	52
Figure.14	Réactif Black five	54
Figure.15	Structure chimique du réactif black five	55
Figure.16	Schéma général d'un procédé membranaire	56
Figure.17	RPM utilisant un photocatalyseur en suspension et une source lumineuse irradiant le module membranaire	59
Figure.18	RPM utilisant un photocatalyseur en suspension et une source lumineuse irradiant directement la solution initiale	60
Figure.19	RPM utilisant un photocatalyseur en suspension et une source lumineuse irradiant le réservoir additionnel	60
Figure.20	La filtration frontale et la filtration tangentielle	61
Figure.21	Sélectivité de la membrane selon la taille des pores	62
Figure.22	Effet du colmatage sur la perméabilité de la membrane utilisée	65
Figure.23	pHpzc du matériau FeVO_4	73
Figure.24	pHpzc du photocatalyseur Ag_3PO_4	74
Figure.25	L'extrait obtenu lors de l'infusion des feuille d'olivier puis filtré	75
Figure.26	Poudre de FeVO_4 obtenue après la modification du pH et calcination du produit	76
Figure.27	Dispositif expérimental utilisé lors du processus de photodégradation	79
Figure.28	Pilote de filtration GE Osmonics, de configuration UF/NF à l'échelle laboratoire	80

Figure.29	Différentes tailles de membrane avec leur perméabilité.	82
Figure.30	Diffractogrammes RX des photocatalyseurs, FeVO ₄ , Ag/FeVO ₄ et Mn/FeVO ₄	89
Figure.31	Spectre infrarouge de (a) : Ag/FeVO ₄ , (b) : FeVO ₄ et (c) : Mn/FeVO ₄	90
Figure.32	Images MEB des trois photocatalyseurs (a) : FeVO ₄ , (b) : Ag/FeVO ₄ et (c) : Mn/FeVO ₄	91
Figure.33	Spectre EDX des trois échantillons (a) : FeVO ₄ , (b) : Ag/FeVO ₄ et (c) : Mn/FeVO ₄	92
Figure.34	N ₂ adsorption/désorption de (a) : FeVO ₄ , (b) : Ag/FeVO ₄ et (c) : Mn/FeVO ₄	95
Figure.35	Diffraction RX du photocatalyseur Ag ₃ PO ₄	96
Figure.36	Spectre Infrarouge du photocatalyseur Ag ₃ PO ₄	97
Figure.37	Image MEB et spectre EDX de Ag ₃ PO ₄	98
Figure.38	Spectre UV-Visible du colorant Cristal Violet en solution	101
Figure.39	Courbe d'étalonnage du cristal violet	102
Figure.40	Influence de la longueur d'onde d'irradiation sur la dégradation du CV par la photolyse directe	103
Figure.41	Teste d'adsorption de FeVO ₄ sur le cristal violet	104
Figure.42	Effet du pH sur la dégradation photocatalytique du cristal violet en présence de FeVO ₄	106
Figure.43	Effet de la concentration du photocatalyseur sur la dégradation du CV	107

Figure.44	Effet de la concentration initiale du CV sur la dégradation du CV	108
Figure.45	Cycle de vie du photocatalyseurs FeVO ₄	109
Figure.46	Effet des agents piègeurs sur la dégradation photocatalytique du CV	110
Figure.47	Courant en fonction du potentiel d'oxydation des sous-produits obtenus après photodégradation	111
Figure.48	Après ajou du para-aminophénol	112
Figure.49	Activité photocatalytique du photocatalyseur FeVO ₄ dopé à l'argent et manganèse sous lumière UV	113
Figure.50	Cinétique de dégradation du CV sous lumière UV avec (a) : FeVO ₄ , (b) : Mn/FeVO ₄ et (c) : Ag/FeVO ₄	115
Figure.51	L'énergie de bande gap du FeVO ₄	116
Figure.52	Dégradation photocatalytique du CV en présence de FeVO ₄ , Mn/FeVO ₄ et Ag/FeVO ₄ sous lumière visible LED 12 W	117
Figure.53	(a): Membrane UFEoLBW30 recouverte de CaCO ₃ . (b): Membrane UFEoLBW30 après l'attaque au NaOCl	118
Figure.54	Spectre EDX de (a) : La membrane UFEoLBW30 recouverte de CaCO ₃ et (b) : La membrane UFEoLBW3° après l'attaque à l'hypochlorite de sodium	119
Figure.55	Détermination de la perméabilité hydraulique de la membrane EoLUFBW30 avant et après filtration	119
Figure.56	Formation d'un gateau suite à la filtration de FeVO ₄ par la membrane	121

Figure.57	(a) : Membrane avant filtration, (b) : Membrane après dépôt du FeVO_4	122
Figure.58	Etapes établies lors de la filtration de la solution du CV traitée sous lumière visible et en présence de FeVO_4	123
Figure.59	Détermination de la perméabilité hydraulique de la membrane EoLNF90 avant et après la filtration membranaire de la solution du CV	124
Figure.60	$(1-A/A_0)$ en fonction de la variation de pression et avec la membrane EoLNF90	125
Figure.61	Détermination de la perméabilité hydraulique de la membrane MSO Brésil avant et après la filtration membranaire de la solution du CV	126
Figure.62	$(1-A/A_0)$ en fonction de la variation de pression et avec la membrane MSO Brésil	127
Figure.63	Images MEB de la membrane EoLNF90 (a) avant la filtration et (b) après la filtration du cristal violet	128
Figure.64	Images MEB de la membrane MSO Brésil (a) avant et (b) après la filtration du CV	129
Figure.65	Absorbance du CV après le couplage indirect avec la filtration membranaire sous deux pressions différentes, 5 et 10 bar	130
Figure.66	Spectre UV-visible du CV après la photocatalyse et après la filtration	131
Figure.67	Débit instantané des membranes après filtration du CV (a) : avec Ag/FeVO_4 et (b) : FeVO_4	132

Figure.68	Analyse DCO des échantillons (a) : CV, (b) : CV/FeVO ₄ /UV _{254nm} , (c) : CV/FeVO ₄ /UV _{254nm} /UF, (d) : CV/AgFeVO ₄ /12 W, (e) : CV/AgFeVO ₄ /12W/NF	133
Figure.69	Concentration des échantillons en carbone organique non- purgeable	135
Figure.70	Spectre d'absorption du réactif black five à pH libre	137
Figure.71	Courbe d'étalonnage du RB5 à pH libre	138
Figure.72	Influence de la longueur d'onde d'irradiation sur la dégradation du RB5	139
Figure.73	Effet du pH initial de la solution de RB5 sur sa photodégradation	140
Figure.74	Effet de la concentration du photocatalyseur Ag ₃ PO ₄ sur la dégradation photocatalytique du RB5	141
Figure.75	Effet de la masse initiale du colorant RB5	142
Figure.76	Cycle de vie du photocatalyseur Ag ₃ PO ₄	143
Figure.77	Pourcentage de dégradation du colorant RB5 en présence d'agents piègeurs des h ⁺ et ·OH	144
Figure.78	Décoloration du RB5 sous différentes sources lumineuses	145

Liste des abréviations et symboles

A: Absorbance de la solution

COT : Carbone Organique Total

CV : Cristal violet

DCO : Demande Chimique en Oxygène

DRX : Diffractogrammes rayons X

E_{gap} : Energie de gap

e⁻ : électron

h⁺ : Trous positifs

I : Intensité du courant

IR : Infrarouge

k_{app} : Constante de vitesse apparente

mL : Millilitre

L : Litre

nm : Nanomètre

NF : Nanofiltration

pH : Potentiel d'Hydrogène

POA : Procédé d'Oxydation Avancée

RB5 : Réactif black five

T : Température

UF : Ultrafiltration

UV: Ultraviolet

V : Volte

ε : Coefficient d'absorption molaire

λ : Longueur d'onde

Introduction générale

Les révolutions industrielles qu'a connu le monde lors du 18^{ème}, 19^{ème} et 20^{ème} siècle ont fait basculer l'humanité, en offrant plus de commodité, de facilité mais en contribuant et d'une manière significative à la pollution environnementale actuelle, provoquant une contamination de l'air, de l'eau et du sol et qui peut être ressentie à différentes échelles car ce n'est pas que l'être-humain qui est touché mais aussi les animaux, les végétaux, les écosystèmes, le climat et la vie aquatique, en globalité, la faune et la flore peuvent être affectées.

En Algérie, par exemple et selon un rapport publié en 2000 par la Fédération des industries de textile, l'utilisation colorants dans les unités de production textile et entreprises ayant un aspects d'utilisation de teinture comme les imprimeries, dépasse les 4012 tonnes annuellement [1]. Sachant qu'en Algérie, les disponibilités en eau sont estimées à 17 milliards de m³ par an dont 12 milliards de m³ se situent la région Nord et 5 milliards de m³ dans le Sud et en tenant compte que toutes les ressources souterraines du Nord sont mobilisées, il est donc nécessaire de lancer une politique de dépollution des eaux et d'instaurer cet esprit [2, 3].

Dans notre travail, nous nous sommes intéressés à la désinfection des ressources en eau qui se caractérise par la présence de micro-organismes, de substances chimiques ou des déchets industriels et qui peuvent avoir diverses origines : industrielle telle que nous l'avions cité, agricole et domestique, ceci en se retournant vers des matériaux sophistiqués et de taille nanométrique, nous parlons de nanoparticules synthétisés par voie verte, substituant des réactifs chimiques par des réactifs issus de sources naturelles, pour un meilleur développement de la chimie verte et du principe du développement durable. Il est primordial d'exploiter les ressources naturelles afin de minimiser l'utilisation des réactifs toxiques, nous allons procéder à une biosynthèse afin d'arriver à répondre aux principes de la chimie verte, tout en exploitant une chimie plus sûre. Nous mentionnerons aussi que l'Algérie est un pays ensoleillé d'où l'avantage de mettre à profit ce large spectre qui pourrait être économique, renouvelable et rentable.

Nous nous sommes consacrés à essayer de trouver le moyen d'élaborer des matériaux qui sont issus d'une synthèse verte et qui peuvent être activés sous lumière visible, nous avons pensé à préparer par voie verte des semi-conducteurs. La méthode, en question est dans notre cas, la méthode sol-gel, solution-gélification et qui se fait à des températures nettement plus basses que

celles des voies classiques de synthèse telle que la précipitation, la méthode sol-gel demande moins d'énergie. C'est un procédé qui nous permet de réaliser des couches minces d'oxydes minéraux à basse température ainsi que des matériaux hybrides. La procédure que nous avons choisie est de faire appel aux propriétés de la nature, dont les extraits de feuilles, les écorces ou les graines de plantes pour être utilisés dans la synthèse de nos matériaux et qui servent d'agent de complexation des métaux de transition. Dans notre projet de recherche, nous avons employé dans notre synthèse d'oxyde métallique, de l'extrait de feuilles d'olivier, fraîchement cueillies dans la région ouest de la ville de Tlemcen, pour la synthèse de différents photocatalyseurs, notamment le FeVO_4 , nommé vanadate de fer qui est un photocatalyseur efficace, n'ayant pas fait l'objet de beaucoup de recherches, pourtant, le fer reste un métal disponible et le vanadium ayant un degré d'oxydation de 5 V^{5+} dans FeVO_4 a des performances sous des lumières UV-visible, ensuite nous l'avons dopé pour former l' Ag/FeVO_4 et le Mn/FeVO_4 . Les phosphates d'argent, Ag_3PO_4 , ont aussi fait l'étude de notre recherche, ce semi-conducteur a prouvé son efficacité sous la lumière visible.

Comme deuxième étape, il s'agissait de choisir des colorants modèles, nous avons procédé à la dégradation du cristal violet, un colorant basique faisant parti de la classe des triphénylméthane, très utilisé dans l'industrie alimentaire, textile et cosmétique, ce colorant a été éliminé par les photocatalyseurs suivants, FeVO_4 sous une lumière UV ensuite nous avons réfléchi à améliorer les capacités de ce matériau en introduisant l' Ag^+ pour former l' Ag/FeVO_4 , le Mn^{2+} pour obtenir le Mn/FeVO_4 afin d'essayer d'opérer sous une lumière visible. Comme deuxième polluant industriel sélectionné, nous avons opter pour un colorant acide qui est le réactif black five, il est utilisé dans un large domaine en industrie textile, notamment lors de la teinture des fibres de cellulose, ce dernier a été dégradé par notre deuxième photocatalyseur qui est, le phosphate d'argent, Ag_3PO_5 sous lumière visible. Ces derniers vont être dégradés grâce à la photocatalyse hétérogène qui pour un bon déroulement nécessite une sélection de plusieurs paramètres, qui sont l'effet de la longueur d'onde, le pH, l'effet de la concentration du colorant et l'effet de la masse du photocatalyseur. Les matériaux synthétisés par voie sol-gel, utilisant un agent complexant l'extrait de feuilles d'olivier, au lieu des polymères synthétiques, nécessitent des caractérisations physico-chimiques pour bien comprendre les phénomènes ou bien pour les prévoir.

Comme la décoloration du CV sous une lumière visible en présence d' Ag/FeVO_4 n'était pas complète, nous avons pensé, comme troisième volet, à un couplage photocatalyse

hétérogène/filtration membranaire en utilisant dans ce cas bien précis des membranes régénérées ou pour bien préciser, des membranes recyclées pour leur offrir une deuxième vie, dans cette approche, nous avons essayé de nous rapprocher de l'échelle pilote afin de finir le traitement photocatalytique qui reste l'alternative la plus propre pour se débarrasser définitivement des polluants réfractaires, aussi et grâce à la filtration membranaire, nous pourrions récupérer le maximum de notre photocatalyseur, FeVO_4 qui restait en suspension dans la solution finale, après traitement photocatalytique, pour une prochaine réutilisation. Pour la finalisation du traitement, les membranes utilisées, sont des membranes de nanofiltrations, recyclées et pour la récupération du photocatalyseur, nous avons employé des membranes d'osmose inverse recyclées en membranes d'ultrafiltration.

Pour conclure si, nos études ont eu un impact positif et une bonne efficacité, les analyses de demande chimique en oxygène et de carbone organique total sont indispensables, ces deux analyses nous permettent de trancher sur le bon fonctionnement de notre sujet de recherche, cet aspect sera mis en œuvre dans la partie résultats et discussion.

Pour finir, ce travail essaye de toucher à une problématique de recherche pluridisciplinaire afin d'essayer de remédier à des problèmes d'actualité, répondant à quelques principes de la chimie verte, un sujet d'actualité favorisant l'exploitation des ressources naturelles pour des applications de dépollution de l'eau, minimisant l'utilisation des produits chimiques à aspect cancérigènes, toxiques et éliminant les déchets de façons appropriées.

Références:

1. Boudiaf, S., *Etude de l'élimination d'un colorant contenu dans les rejets d'industrie de textile par un procédé hybride (Biologique/POA)*. 2024, université de Constantine
2. AKLI, S., *ÉCONOMIE DES RESSOURCES EN EAU EN ALGÉRIE*. 2015, ENSA.
3. GUENFOUD, F.Z., *Synthèse et Caractérisation des Couches Minces d'Oxyde Spinelle Mg Cr₂O₄ Dopé Sn par Procédé Sol-gel*. 2020, université ibn khaldoun-tiaret.

Chapitre I

Aperçu sur les procédés d'oxydation avancée et synthèse verte

I. Les procédés d'oxydation avancée :

1.1. Introduction

Actuellement, une grande importance est donnée à la décontamination des milieux aquatiques, en particulier les eaux issues de l'industrie textile, cette activité représente une grande importance, représentée parmi les leaders industriels mondial, cependant, elle est la cause de plusieurs catastrophes environnementales et plusieurs maladies, notamment le cancer parce que cette dernière nécessite l'utilisation de solvants et de colorants qui sont avérés être mutagènes et cancérigènes, c'est pourquoi il est essentiel de trouver un moyen de les détériorer. C'est à ce stade que va intervenir les procédés d'oxydation avancée (POA) qui sont définis par Galze and al. comme suit « *Les procédés d'oxydation avancée, sont des procédés de traitement des eaux dans des conditions de pressions et de températures ambiantes générant des radicaux fortement réactifs (plus généralement des radicaux hydroxyles ·OH) en quantité suffisante pour effectuer la purification de l'eau.* » .

Avec les procédés d'oxydation avancée, différentes façons sont élaborées pour produire les radicaux hydroxyles ainsi que d'autres espèce radicalaires, d'ailleurs les POA sont devenus actuellement un grand domaine d'intérêt servant à la dégradation des polluants organiques réfractaires [4].

1.2. Les radicaux hydroxyles

Les radicaux hydroxyles sont des espèces très réactives définies par un cycle de demi-vie allant à 10^{-9} s, très peu sélectifs et sont capables de réagir facilement avec n'importe quel polluant, ils ont été découverts par Haber et Weiss en 1934 dans le procédé Fenton. Les radicaux hydroxyles sont produits grâce à une rupture homolytique de la liaison covalente, ce qui leur confère un caractère polaire et très réactif. Les radicaux HO· sont des espèces oxydantes responsables de la réaction d'oxydation se produisant à la surface de l'eau [5, 6].

Ces derniers sont connus pour avoir un pouvoir oxydant très élevé ($E^{\circ} = 2.7$ V/ENH), la forme conjuguée du radical hydroxyle est $O^{\cdot-}$ et on le retrouve dans le milieu alcalin fort, selon la réaction suivante[7, 8] :



Dans un milieu acide, c'est la forme acide qui prédomine connue pour être très lente

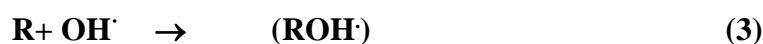


1.3. Les caractéristiques et réactivité des radicaux hydroxyles

Le radical $\cdot\text{OH}$ absorbe dans une région du spectre à une longueur d'onde de 235 nm, ce qui correspond à la région UV, les $\cdot\text{OH}$ ont un coefficient d'extinction molaire qui est $\epsilon = 600 \text{ L. mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Les radicaux hydroxyles se trouvent en faible concentration donc une mesure quantitative est assez difficile à établir, vu que la durée de vie de ces derniers est faible, ils peuvent facilement se combiner avec d'autres espèces radicalaires, ou bien provoquer une réaction d'addition électrophile ou de transfert d'électrons [9].

Dans le cas de présence de substrats organiques, nous retrouverons principalement, les réactions d'addition électrophile et d'élimination de l'atome d'hydrogène. Selon les réactions suivantes [10] :

Réaction d'addition du radical OH^\bullet Sur un composé organique



Réaction d'élimination d'un atome d'hydrogène



Pour obtenir ces espèces radicalaires qui vont participer à la dépollution des eaux, trois étapes sont importantes et qui sont la réaction d'initiation, la réaction de propagation qui peut aussi générer des espèces radicalaires susceptibles de participer à la dégradation des polluants organiques et la réaction de terminaison. Ces radicaux peuvent par la suite réagir avec d'autres radicaux (réaction de terminaison) ou bien vont réagir avec un autre oxydant moléculaire, ce qui va conduire à une réaction de propagation [11].

Ils ont cet avantage d'être facilement générés, peu sélectifs, ils réagissent facilement avec les composés organiques et inorganiques car ils ont un caractère fortement polaire et ils sont simples à manipuler, ces derniers sont considérés comme étant des oxydants très puissants.

Les potentiels d'oxydoréduction de certains oxydants utilisés principalement dans la dépollution des eaux sont présentés dans le tableau I.1 :

Tableau.I.1. Potentiels d'oxydoréduction des oxydants utilisés dans le traitement des eaux[11]

Couple red/ox	Réactions	Potentiels (V/ENH), 25°C)
Br ₂ /Br	Br ₂ (l) + 2e → 2Br ⁻	1.06
I ₂ /I ⁻	I ₂ + 2e → 2I ⁻	0.53
O ₃ /O ₂	O ₃ + 2H ⁺ + 2e → O ₂ + H ₂ O	2.07
HClO/Cl ⁻	HClO + H ⁺ + 2e → Cl ⁻ + H ₂ O	1.49
ClO ₂ /ClO ₂ ⁻	ClO ₂ + e → ClO ₂ ⁻	0.95
S ₂ O ₈ ²⁻ /SO ₄ ²⁻	S ₂ O ₈ ²⁻ + 2e → Cl ⁻ + H ₂ O	2.05
Cl ₂ /Cl ⁻	Cl ₂ (g) + 2e → 2Cl ⁻	1.36
MnO ₄ ⁻ /Mn ²⁺	MnO ₄ ⁻ + 8H ⁺ + 5e → Mn ²⁺ + 4H ₂ O	1.51
OH ⁻ /H ₂ O	OH ⁻ + H ⁺ + e → H ₂ O	2.81
H ₂ O ₂ /H ₂ O	H ₂ O ₂ + 2H ⁺ + 2e → 2H ₂ O	2.07

Pour l'étude de la réactivité, de nombreux paramètres sont à prendre en compte, comme les effets stériques, la densité électronique des molécules, la stabilité du radical qui résulte et les substituants portés, exemple, connaissant le caractère électrophile marqué par le radical hydroxyle, les groupements donneurs d'électrons présents sur les aromatiques (ex : OH, NH₂, CH₃) sont capables de réagir plus rapidement avec ces derniers et conduisent à la formation de composés en ortho et para hydroxylés alors que les autres groupements attracteurs d'électrons (ex : NO₂, -COOH) sont moins réactifs.

I.4. Cinétique de réaction des radicaux hydroxyles

Comme mentionné précédemment, les radicaux hydroxyles sont plus susceptibles de réagir avec les composés aromatiques qui possèdent des groupements donneurs d'électrons que ceux qui possèdent des groupements attracteurs d'électrons. De plus, ils réagissent plus rapidement avec les composés monosubstitués que avec les composés polysubstitués, comme le démontrent les deux tableaux suivants (tableau I.2 et tableau I.3) [8, 11].

Tableau.I.2. Constantes cinétiques des radicaux hydroxyles sur des composés aliphatiques

[7, 11]

Composés aliphatiques	Substituants	$K_{OH}(\text{L.mol}^{-1}.\text{sec}^{-1})$
Ethanol	-OH	$1.9.10^9$
Méthane	-H	11.10^7
Méthanol	-OH	97.10^7
Méthylamine	-NH ₂	420.10^7
Acide acétique	-COOH	$1.6.10^7$
Acide oxalique	-COOH	$0.14.10^7$

Tableau.I.3. Constantes cinétiques des radicaux hydroxyles sur des composés aromatiques monosubstitués et polysubstitués[8, 11].

Composés aromatique monosubstitué	$K_{OH}(\text{L.mol}^{-1}.\text{sec}^{-1})$	Composés aromatique polysubstitués	$K_{OH}(\text{L.mol}^{-1}.\text{sec}^{-1})$
Benzène	$7.8.10^9$	Benzènesulfonamide	$4.7.10^9$
Phénol	14.10^9	2,6-Dichlorophénol	$6.8.10^{10}$
Cyclopentane	$7.7.10^9$	Dichlorobenzène	5.10^9
Cyclohexane	$6.1.10^9$	HAPs	1.10^9
Ethylbenzène	$7.5.10^9$	Atrazine	$2.6.10^9$
Toluène	3.10^9	Phtalates	4.10^9

I.5. Mécanisme de réaction des radicaux hydroxyles sur les composés organiques et inorganiques en milieu aqueux

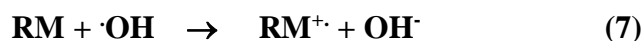
Selon la littérature, le mécanisme de réaction des radicaux $\cdot\text{OH}$ avec les composés organiques se fait selon trois étapes : Arrachement d'un atome d'hydrogène des liaisons CH, NH ou OH, il se produit généralement sur la chaîne saturée(R-H) et conduit à une rupture homolytique d'une liaison (C-H)[12].



Addition électrophile qui se produit sur les composés aromatiques comme sur les composés aliphatiques et qui a pour résultat la formation des radicaux. Dans le cas des aromatiques, elle conduit par la suite à une chaîne linéaire éthylénique ou cyclohexadiényle [4, 12].



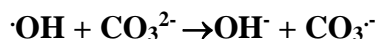
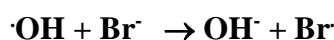
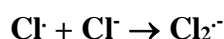
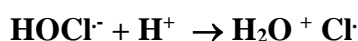
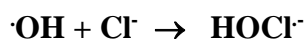
Transfert d'électron, cas dans lequel $\text{OH}\cdot$ est l'accepteur d'électron, ce mécanisme se produit avec les ions organométalliques et minéraux[10-12].

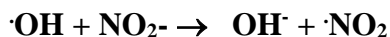


Sous l'action des radicaux libres et en présence d'oxygène beaucoup de radicaux libres peuvent être libérés et des dérivés monohydroxylés du substrat de départ sont obtenus qui seront attaqués à leur tour par les radicaux hydroxylés et l'oxygène va provoquer des réaction d'oxydation ce qui va donner des dérivés polyhydroxylés ou quinoniques qui sous l'action de l' O_2 vont subir une réaction d'ouverture du cycle[4].

I.5.1. Transfert d'électron des radicaux hydroxyles avec les ions inorganiques

Certains composés inorganiques sont oxydables, tels que les chlorides, bromines, les carbonates et les nitrites et peuvent produire des radicaux qui ont un potentiel non-négligeable comme les $\text{Cl}_2\cdot^-$, $\text{Br}_2\cdot^-$, $\text{CO}_3\cdot^-$ et $\text{NO}_2\cdot^-$ c'est des espèces très réactives et peuvent être impliquées dans une oxydation monoélectronique[5]

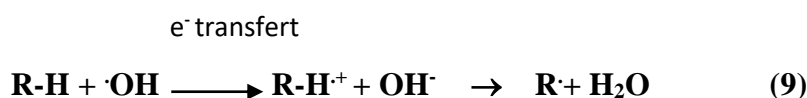




Les radicaux OH^\cdot peuvent aussi réagir avec les cations, comme lors de l'oxydation des Fe^{2+} en Fe^{3+} dans la réaction de Fenton. Les OH^\cdot peuvent réagir avec les composés de différentes manières et prendre différents chemins.

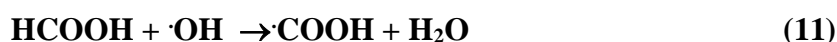
I.5.2. Réaction de transfert d'électron des radicaux hydroxyles avec les composés organiques

Dans le cas d'un composé organique où un électron se trouve arraché, nous aurons la formation du radical cation, comme c'est une forme instable, ce dernier va subir une déprotonation et conduira à un radical déprotoné. Le radical formé va mieux réagir avec l'oxygène dissous plutôt que le R-H[5].



I.5.3. Arrachement d'un atome d'hydrogène avec les composés organiques

Pour les composés organiques aliphatiques sans la double liaison $\text{C}=\text{C}$ réagissent avec les radicaux $\cdot\text{OH}$ grâce à l'arrachement de l'atome d'hydrogène, comme souvent, nous avons des hydrogènes liés à différents atomes dans une même molécule, donc plusieurs possibilités peuvent se présenter, nous avons comme exemple, l'arrachement de l'atome d'hydrogène de l'acide formique et l'acide acétique qui dans les deux cas s'est produit l'arrachement d'un hydrogène lié au carbone[5].



Dans le cas de l'alcool, on a constaté que l'hydrogène lié au carbone est plus réactif que celui lié à la fonction alcool. La figure ci-dessous illustre l'arrachement de l'atome d'hydrogène du 1-propanol, 2-propanol et méthanol [5].

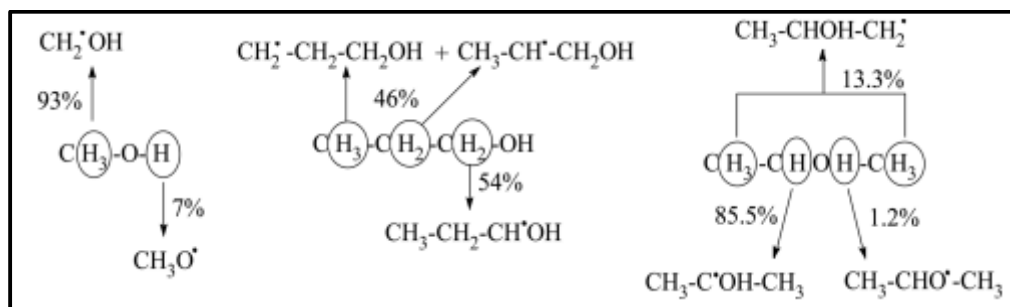


Figure 1. Pourcentage de chance d'arrachement de l'atome d'hydrogène par le radical hydroxyle dans les trois molécules 1-propanol, 2-propanol et méthanol.

La présence des hétéroatomes dans les chaînes aliphatiques enclenchent des réactions de compétition entre l'arrachement de l'atome d'hydrogène lié au carbone et l'atome d'hydrogène lié à l'hétéroatome, par exemple, lors de la présence de l'azote dans une chaîne aliphatique, l'arrachement de l'hydrogène lié au carbone est plus favorable que celui lié à l'azote, tandis que l'hydrogène lié au soufre est plus favorable à arracher[5].

La même chose se produit lorsqu'il s'agit de la présence des alcènes ou des aromatiques, l'addition des $\cdot\text{OH}$ se produit sur la liaison instaurée grâce à l'arrachement d'un atome d'hydrogène. L'arrachement de l'hydrogène est souvent favorable lorsque nous avons la présence de substituants chargés positivement [5].

I.5.4. Réaction d'addition sur les doubles liaisons et les cycles aromatiques

En ce qui concerne les aromatiques, les réactions d'addition et d'élimination sont très fréquentes. Il peut y avoir des réactions d'addition en ortho, méta et même en position para lors de la présence des radicaux hydroxyles [5].

I.6. Production des radicaux hydroxyles par les procédés d'oxydation avancée

Pendant ces dernières années, les activités de préservation de l'environnement ont été largement valorisées, tant sur le plan politique, législative que social. Cela a entraîné le développement et l'élaboration de procédés et de méthodes visant à protéger l'environnement de manière efficace. Parmi ces méthodes avancées, nous mentionnons les procédés d'oxydation avancée (POA), qui se distinguent par leur point commun, à savoir la production

de radicaux hydroxyles. Les OH sont idéaux pour la minéralisation des polluants et constituent un moyen essentiel pour traiter les eaux résiduaires [13].

Plusieurs processus peuvent être impliqués pour produire les radicaux hydroxyles

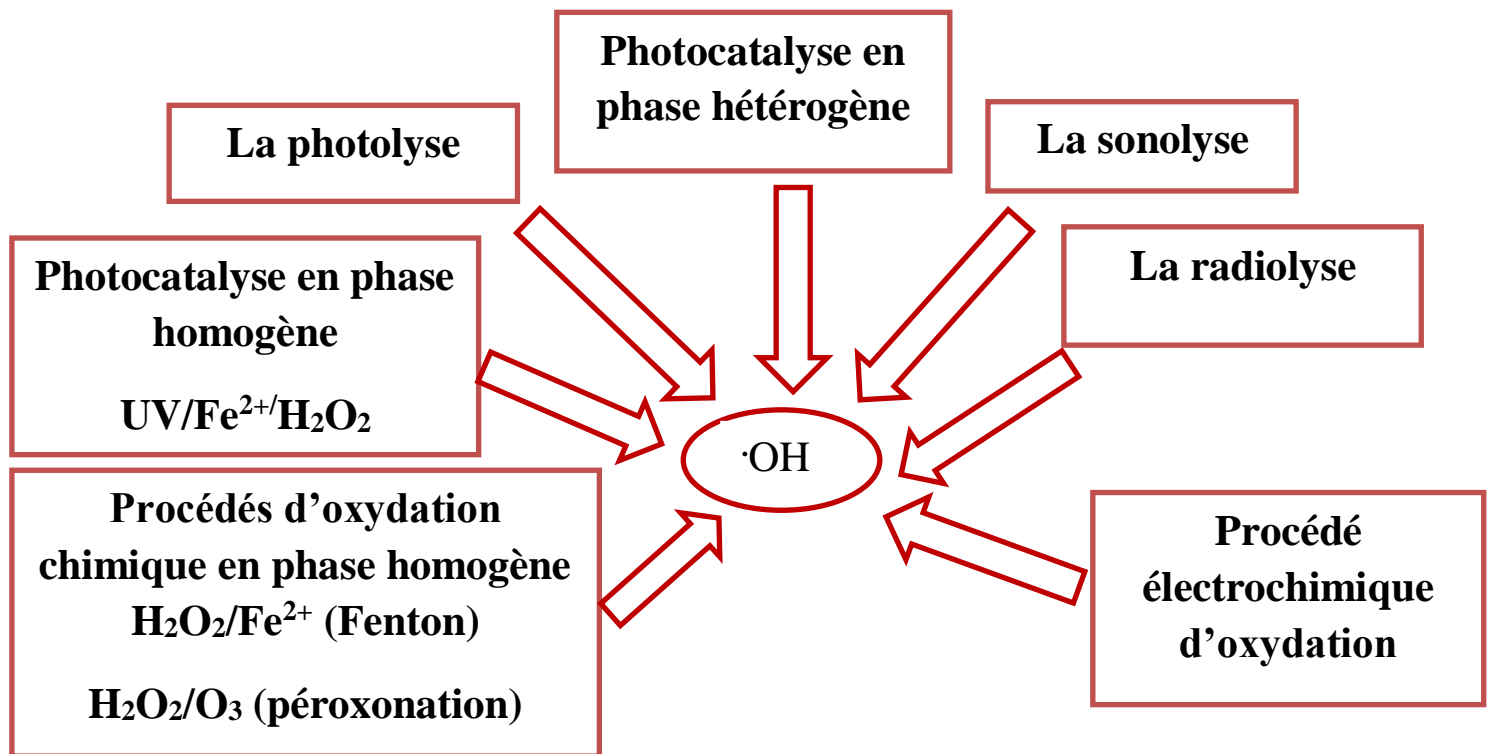


Figure 2. Production de radicaux hydroxyles par les procédés d'oxydation avancée.

I.6.1. Production de radicaux hydroxyles par photolyse de l'eau

La lumière ultraviolette (UV) est une onde électromagnétique (irradiation) dont la longueur d'onde est comprise entre 400 nm (plus courte que la lumière visible) et 10 nm (plus grande que les rayons X). La lumière UV peut être utilisée pour la dégradation des polluants et la désinfection microbienne par photolyse directe et indirecte. Les chromophores sont des molécules qui absorbent la lumière. En absorbant une radiation de longueur d'onde adéquate, elles entraînent une transition d'un état électronique fondamental à un état électronique excité, ce qui entraîne la formation d'entités actives telles que les radicaux [14].

Ce type de processus dépend de certains facteurs et qui sont les suivants [14] :

- Le spectre d'absorption du produit chimique.
- Le rendement quantique de la réaction photochimique caractérise la capacité d'une molécule à se transformer suite à l'absorption d'un photon et il est défini comme étant le nombre de molécules décomposées sur le nombre de photons absorbés.
- L'exposition du produit à l'irradiation photonique.

Lorsque l'eau subit un rayonnement UV à une longueur d'onde inférieure à 185 nm, il résultera une rupture homolytique des deux liaisons O-H ce qui va générer des radicaux hydroxyles comme montre la réaction ci-dessous[7] :

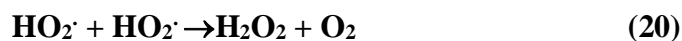
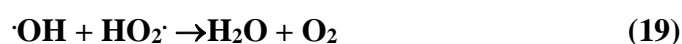
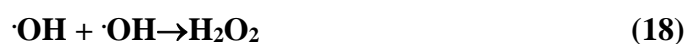
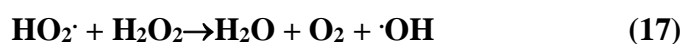


I.6.2. Procédé d'oxydation chimique en phase homogène

Nous allons entamer dans cette partie, tout ce qui est procédés chimiques ou bien photochimiques, englobant, les procédés Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$) et le procédé photo-Fenton qui consiste en l'ajout de la lumière UV au procédé Fenton, aussi nous allons discuter sur le procédé d'ozonation ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$).

- **UV/ H_2O_2**

Dans le but d'augmenter l'efficacité du procédé de photolyse, l'ajout du peroxyde d'hydrogène est souvent établi pour améliorer le rendement catalytique, ce qui signifie dans ce cas que nous allons appliquer ce que nous appelons une photolyse combinée ou assistée. Dans cette situation, l'action de la lumière va décomposer le H_2O_2 en radicaux hydroxyles libres grâce à la rupture homolytique de la liaison O-O, réaction d'initiation (15), elle sera suivie ensuite par les réactions de propagation (16 et 17) et l'étape finale qui correspond à l'étape de terminaison (18, 19 et 20) conduit à la recombinaison des radicaux formés [4, 15].



L'efficacité de ce procédé dépend de la capacité du peroxyde d'hydrogène à absorber les rayons UV qui dépend du coefficient d'extinction molaire, il a été remarqué que l'absorption de la lumière UV par H_2O_2 augmentait au fur et à mesure que la longueur d'onde diminuait. Le coefficient d'extinction molaire lors de l'absorption des photons par H_2O_2 dans la région allant de 200 à 204 nm est égal à $180 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$, à 254 nm ce coefficient est égal à $19.6 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ et à 300 nm, il est égal à $0.88 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ [15, 16].

La plupart du temps, quand un traitement UV combiné à du peroxyde d'hydrogène (UV/H₂O₂) est effectué, les conditions du milieu réactionnels sont neutres ou bien acides mais il convient de mentionner que dans des conditions alcalines, H₂O₂ est déprotonné et donne la formation de l'anion suivant HO₂⁻ qui a un coefficient d'extinction molaire nettement plus élevé que H₂O₂ lui-même (240 l.mol⁻¹.cm⁻¹ à 254 nm) par conséquent, ce radical obtenu procède efficacement et se dissocie avec formation de radicaux hydroxyles et des anions oxygène (O⁻²). Ces derniers se combinent avec les molécules d'eau, donnant des radicaux hydroxyles et des anions hydroxydes [15, 16].

- **Procédé photo-Fenton (UV/Fe²⁺/H₂O₂)**

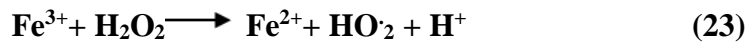
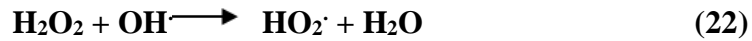
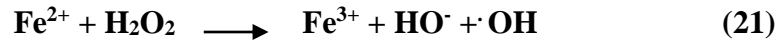
Fenton et Jones (1900) ont fait l'expérience de tester le pouvoir oxydatif de Fe²⁺ en présence de H₂O₂ dans un milieu homogène et acide (pH < 3) sur un nombre incalculable de composés, ce fut la découverte du procédé Fenton qui est basé principalement sur le transfert d'électron entre le peroxyde d'hydrogène et un métal agissant comme un catalyseur, le fer reste le métal le plus utilisé. Les espèces présentes lors de ce procédé sont principalement Fe²⁺ et Fe³⁺, elles sont sous formes de complexes octaédriques hexacoordonnés par des ligands H₂O et HO⁻, et les espèces prédominantes dans la solution dépendent principalement du pH du milieu. Les ions ferreux en solution sont prédominants à des pH < 3 puis ils vont subir une réaction d'hydrolyse lorsque le pH augmente. Arriver pH=3, nous aurons la prédominance des ions Fe³⁺ [17-20]. Le fer ferrique va subir une réaction d'hydrolyse d'une façon suivante



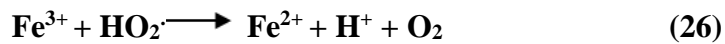
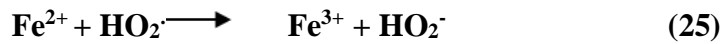
Par contre, en milieu basique ou neutre, nous aurons la formation de [Fe(OH)]⁺ et [Fe(OH)₂] qui à pH=8 se présente sous forme de précipité [20]. Nous concluons que le système Fenton dépend fortement du pH du milieu.

Dans milieu très acide ou le pH varie entre 2 et 3, nous aurons des réactions bien distinctes qui sont représentées ci-dessous :

Tout d'abord, il va y avoir une génération des radicaux hydroxyles et oxydation du Fe^{2+} en Fe^{3+} grâce à la décomposition du peroxyde d'hydrogène puis le fer ferrique va réagir avec H_2O_2 pour régénérer le fer ferreux [20].



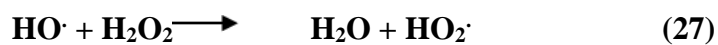
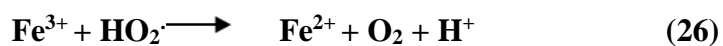
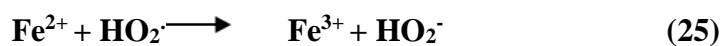
Grace à la réaction qui suit (25), nous aurons une source d'oxygène dans notre milieu réactionnel



Cependant le système Fenton dépend beaucoup de la concentration des réactifs ajoutés, c'est-à-dire la concentration de $[\text{H}_2\text{O}_2]$ et bien sur celle de $[\text{Fe}^{2+}]$. Dans milieu équimolaire, les réactions peuvent être simplifiées comme il a été cité ci-dessous, aussi, il peut y avoir une étape limite dans un milieu très acide et qui est l'étape de formation du complexe $\text{Fe}(\text{OOH})^{2+}$ (ion hydroperoxyde du fer (III)) surtout lorsque nous avons $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 > [\text{Fe}^{2+}]_0$ [20].

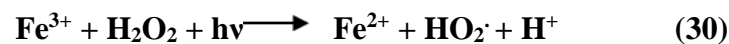
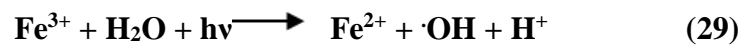


Ce complexe se décomposerait très lentement en solution



En présence de rayons UV, du peroxyde d'hydrogène et d'ions ferreux, les radicaux hydroxyles sont produits en plus grande concentration. La réaction Fenton généralement accumule beaucoup d'ions ferrique dans le système réactionnel et une fois tous les Fe^{2+} consommés, la réaction ne se produit plus par contre lors de la présence de rayons UV, il se produit une régénération de Fe^{2+} grâce à un processus photochimique à l'aide d'une photoréduction des ions ferriques dans le procédé photo-Fenton et se déroule d'une façon plus rapide en présence du rayonnement UV[21, 22].

Il a été reporté que les conditions acides sont plus favorables dans le cas d'un procédé photo-Fenton et ceci est aussi au fait de la conversion des carbonates et des bicarbonates en acide carboniques qui a une faible réactivité avec les radicaux hydroxyles[22].



I.6.3. Procédé d'oxydation sonochimique

Le procédé sonochimique est un procédé faisant intervenir les ultrasons noté US, ils sont différenciés grâce à leur fréquence et leur puissance, leur son est imperceptible à l'oreille humaine et nous pouvons les situées entre deux domaines, les US à basses fréquences qui vont de 16 à 100 kHz, les US de hautes fréquences qui vont de 100 kHz à 1 MHz ainsi les US de très haute fréquence qui sont supérieurs à 1 MHz[2].

Lorsque la puissance correspondante est assez faible, inférieur à 1 W, les ultrasons dans ce cas précis n'induisent pas de modification dans le milieu traversé par contre lorsque la puissance est supérieure à 10 W, dans cette situation, les US modifient le milieu traversé. Nous avons dans la figure ci-dessous, la classification des US et leur domaine d'application[2, 7].

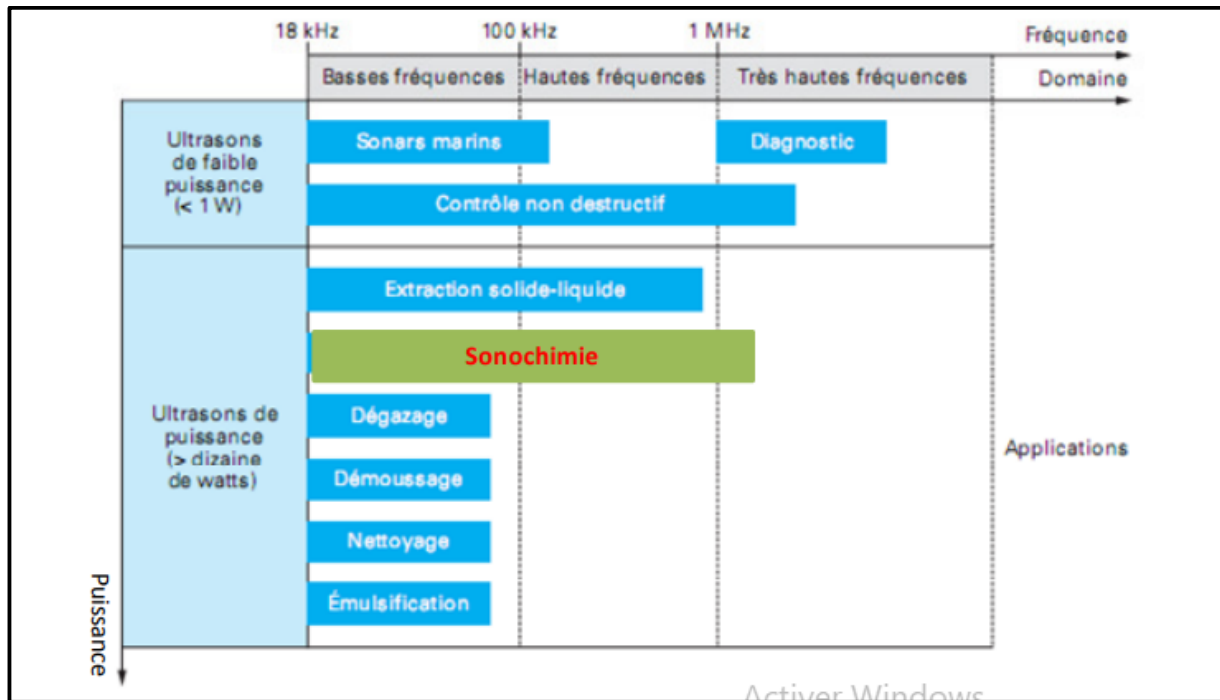
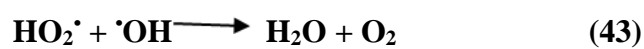
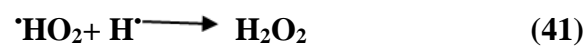
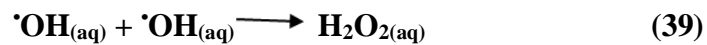
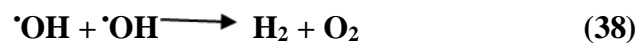
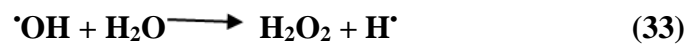
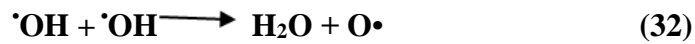


Figure 3. Classification des ultrasons et leur domaine d'application[23].

- **Principe de formation de la bulle de cavitation acoustique**

La cavitation acoustique est l'apparition de bulles de gaz dans un liquide soumis à une onde acoustique, une succession de surpression et de dépression va avoir lieu. Lorsque les ondes US traversent un milieu liquide, des espèces oxydantes sont générés grâce à l'implosion de cette bulle de cavitation qui se caractérise par des bulles de vapeur qui grossissent à chaque détente qui se déroule jusqu'à atteindre un seuil de puissance critique qui va les pousser à imploser et libérer des espèces chimiques. Le principe étant le suivant, lorsque le milieu liquide est soumis à des US, une série de compression et de détente se produit dans ce milieu. Dans une partie de ce milieu à faible pression, il peut y avoir apparition d'une bulle de vapeur, elle pourra donc imploser une fois qu'elle ne pourra plus résister aux forces pratiquées sur cette dernière, l'implosion est généralement violente et donc la température pourrait être très élevée et la pression intérieure est très faible par rapport à la pression extérieure, c'est ce que nous nommerons phénomène de cavitation[2].

Cet effondrement de la bulle de cavitation dans un milieu aqueux va provoquer la libération de radicaux libres, les réactions qui ont lieu sont exprimées ci-dessous [4, 24-26].



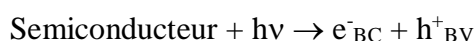
I.6.4 La photocatalyse hétérogène

Avec l'intérêt mondial croissant pour les questions environnementales telles que le réchauffement climatique, la pollution de l'eau et de l'air et la gestion des déchets, de nombreux efforts sont déployés pour trouver des processus rentables et durables pour la production d'énergie, l'élimination de la pollution ou le recyclage.

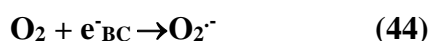
- **Principe**

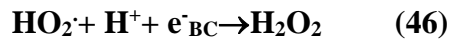
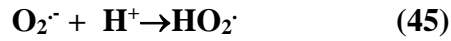
La photocatalyse hétérogène est un concept qui comprend l'association d'un photon et d'une catalyse, ce qui signifie que la présence d'une lumière et d'un catalyseur va accélérer une réaction chimique. Ce principe fut introduit en 1972 par Fuijshima et Honda dont l'objectif est de dégrader des substances organiques présentes dans l'eau en présence d'un semi-conducteur et d'une lumière visible ou UV [27].

Le principe étant le suivant (illustré sur la figure 4), tout d'abord, il faudrait savoir qu'en photocatalyse, nous utilisons un semi-conducteur, un matériau qui n'est ni conducteur ni isolant et qui va nous permettre le contrôle du passage des électrons. Dans un semi-conducteur, nous avons deux bandes, une bande qui se trouve en bas nommée la bande de valence remplie d'électron et une bande en haut nommée bande de conduction qui est vide à 0K. Une énergie sépare les deux niveaux qui est nommée bande gap. Lors de l'irradiation du semi-conducteur par une lumière ayant une énergie égale au supérieur à sa bande gap, les électrons sont excités et vont se déplacer de la bande de valence vers la bande de conduction, laissant derrière ce que nous appelons trous e^-/h^+ dans la bande de valence, ceci va provoquer une succession de réactions d'oxydation et de réduction présentées ci-dessous, les radicaux résultant de ces réactions vont dégrader les molécules organiques [28].

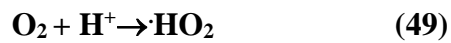


Les électrons de la bande de conduction ont le pouvoir de réduire quelques composés organiques, ceci à condition que les potentiels red/ox de ces composés ou cations se situent en-dessous de l'énergie de la bande de conduction et grâce à la présence de l'oxygène, des radicaux superoxydes vont être générés, bien que ces derniers ne soient pas très actifs mais ils vont par la suite participer à la formation des radicaux hydroxyles [29].





Dans la bande de valence, nous avons la production des radicaux $\cdot\text{OH}$ par l'oxydation de l'eau



Le radical $\cdot\text{HO}_2$ est un radical qui est aussi formé mais peut réagir très rapidement

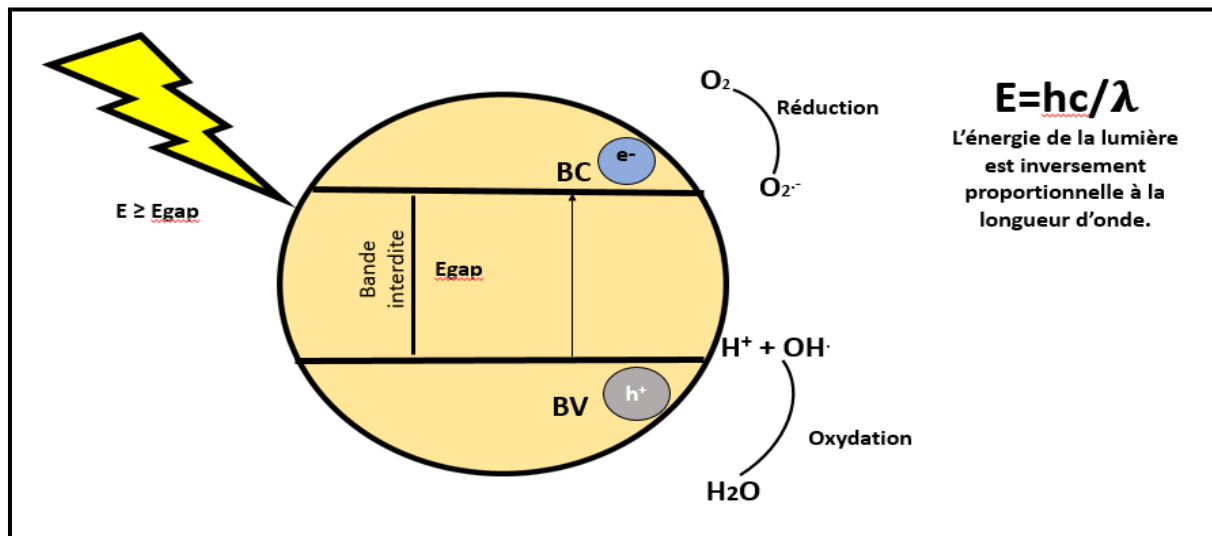
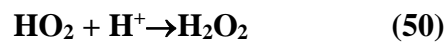


Figure 4. Principe de fonctionnement de la photocatalyse hétérogène.

- Paramètres qui influent sur la photocatalyse hétérogène

Plusieurs facteurs peuvent influencer la photocatalyse hétérogène du produit organique à dégrader lors du processus photocatalytique. Les principaux facteurs qui entrent en jeu sont les suivants:

1- L'effet de l'intensité de la lumière et de la longueur d'onde

Dans un premier temps, il est important de noter que seulement 6,3 % de l'énergie solaire qui arrive sur Terre est constituée de lumière UV, qui se trouve dans un spectre allant de 300 à 400 nm. Cela signifie qu'il est essentiel de trouver des matériaux capables de fonctionner dans le domaine du visible avec une petite bande de gap. Toutefois, une alternative consiste à utiliser des lampes UV afin de simuler les rayons UV, car elles ont un flux de photons plus élevé que celui dans le domaine du visible. Ainsi, lors de l'irradiation d'un semi-conducteur, l'énergie d'un photon est liée à sa longueur d'onde. Par conséquent, l'impact de l'intensité de la lumière et de la longueur d'onde du photon jouent un rôle crucial dans la cinétique de dégradation [30].

Par exemple, à une faible intensité lumineuse (0-20 mW/cm²), la vitesse de réaction augmente avec l'augmentation de l'intensité lumineuse (réaction du premier ordre) car ces réactions impliquent la formation des paires électrons-trous et leur recombinaison peut être négligée [30].

Lorsqu'une intensité moyenne, à environ 25 mW/cm², est utilisée, il y aura une concurrence entre la formation des paires e⁻/h⁺ et leur recombinaison, ce qui aura un impact sur la vitesse de réaction [30].

En revanche, lorsqu'il y a des intensités élevées, la vitesse de réaction sera autonome de celle-ci [30], ce qui nous amène à une étape finale où la vitesse sera restreinte et la production de radicaux O₂⁻ [31].

2- L'effet du pH de la réaction

L'un des paramètres importants affectant les procédés photocatalytiques est l'effet du pH. Le pH de la solution affecte le degré d'ionisation, l'agglomération, le potentiel d'oxydation de la bande de capacité photocatalytique, l'absorption des polluants ainsi que la formation des radicaux hydroxyles [31]. Le pH point zéro charge, également connu sous le nom de pH_{pzc}, correspond au point où la charge positive est égale à la charge négative. Cela nous permettra de déterminer les forces exercées entre le polluant et la

charge de surface de notre photocatalyseur, ce qui nécessite une détermination optimale du pH lorsque la dégradation photocatalytique se produit de manière importante.

Sun et al. (2019) ont contrôlé la morphologie d'un catalyseur BiVO₄ en ajustant le pH de la solution pour dégrader un effluent contenant du phénol. Les résultats ont montré que l'activité photocatalytique de BiVO₄ pour la dégradation du phénol était améliorée en augmentant la valeur du pH. Les raisons d'une activité photocatalytique plus élevée comprennent une morphologie modifiée, une plus grande capacité à absorber la lumière du soleil, des bandes interdites plus petites et une recombinaison moindre des paires d'électrons [Sun M, Guo P, Wang M, Ren F. The effect of pH on the photocatalytic performance of BiVO₄ for phenol mine sewage degradation under visible light. *Optik* 2019; 179: 672–9].

Intaphong et al. (2020) ont étudié l'effet du pH sur la structure cristalline, la morphologie et le comportement photocatalytique du BiOBr sous lumière visible, morphologie et le comportement photocatalytique du BiOBr sous lumière visible. Les propriétés photocatalytiques du BiOBr avec différentes morphologies obtenues par la méthode méthode hydrothermale ont été étudiées pour la décomposition optique de la rhodamine B. Les micro-fluides hiérarchiques à pH=8 ont montré la meilleure activité photocatalytique avec une efficacité de décoloration de près de 98% [Intaphong P, Phuruangrat A, Karthik K, Dumrongrojthanath P, Thongtem T, Thongtem S. Effect of pH on Phase, Morphology and Photocatalytic Properties of BiOBr Synthesized by Hydrothermal Method. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials* 2020; 30: 714–21.]

3- La masse du photocatalyseur utilisée

L'augmentation de la quantité de catalyseur augmentera logiquement le nombre de sites actifs dans la solution, ce qui entraînera une plus grande adsorption de photons et une plus grande production de radicaux hydroxyles •OH et de trous positifs irradiés. Cependant, une augmentation excessive de la quantité de catalyseur peut réduire l'activité photocatalytique. L'une des principales raisons de cette baisse d'activité est l'augmentation de la turbidité de la solution et de la diffusion de la lumière, qui réduit le nombre de photons absorbés par le photocatalyseur [30].

4- La concentration du produit organique à dégrader

En règle générale, la vitesse de réaction augmente progressivement avec l'augmentation de la concentration initiale du composé à dégrader, jusqu'à ce qu'une certaine étape où la vitesse de réaction diminue. Pour cela, il est nécessaire de choisir cette concentration optimale [30].

Cependant et malgré l'optimisation de ces paramètres, il peut y avoir des difficultés lors du processus photocatalytique, parmi les difficultés, nous avons la recombinaison des paires e^-/h^+ et qui va nettement affecter le processus photocatalytique et va nous limiter lors de l'utilisation de l'énergie solaire car la plupart des photocatalyseurs ont une absorption plus importante dans la région UV, cette forte recombinaison est due à la grande force Coulmbienne existante entre électrons et les trous.

La photocatalyse a plusieurs avantages car c'est une technique qui nécessite moins d'énergie que les techniques classiques, elle est non-sélective, conduit souvent à une minéralisation totale, nous aurons comme produits finaux H_2O et CO_2 et d'autres espèces, entre autres, cette technique présente des avantages autonettoyants et antipolluants. Cependant, il existe un problème majeur en photocatalyse et qui est la recombinaison des charges et l'énergie de gap des semiconducteurs dont les solutions seront présentées par la suite

5- Différentes méthodes pour éviter la recombinaison des charges

5.1. Dopage des semi-conducteurs

La solution la plus répandue pour arriver à minimiser cette difficulté est de doper le semi-conducteur par certains agents, tels que l'Ag, Mg, Cu, Rb, S, N et P. Tout d'abord, le dopage consiste en l'introduction d'impuretés dans un cristal d'un semi-conducteur ceci pour augmenter les charges présentes entre les bandes gap et faire diminuer cette dernière [28, 32].

Il existe deux types de dopage :

Le premier dopage est de type N, c'est-à-dire, que nous allons insérer dans le semi-conducteur, des atomes de type donneur d'électrons pour augmenter la densité d'électrons libres, nous allons par la suite avoir plus de charges négatives [28].

Le deuxième type est le dopage de type P, nous allons dans ce cas insérer dans le semi-conducteur, des atomes accepteur d'électrons pour obtenir par la suite une faible densité en électrons libres, en conclusion, plus de charges positives et de trous[28].

Le dopage est un système permettant le piégeage des électrons, ce qui fait que la recombinaison des paires e^- /trous est moindre.

5.2. Types d'hétérojonction

Pour parler de ce type d'hétérojonction, il faut noter que les types existants vont dépendre du choix des semiconducteurs et de leur différence d'énergie entre la bande de gap et la bande de valence (bande de gap).

5.3. Hétérojonction type II

C'est une autre méthode qui permet de réduire la vitesse de recombinaison des charges, ceci par combinaison de notre semi-conducteur avec un autre matériau qui peut être métallique, ou bien un groupe de carbone ou un autre semi-conducteur dans le but d'augmenter l'activité photocatalytique de notre semi-conducteur. Dans ce type de combinaison, il va se dérouler, un transfert de charge entre les deux matériaux combinés, une fois excités, les électrons vont passer de la bande de conduction la plus électronégative vers la bande de conduction, la moins électronégative et les trous h^+ vont être transférés de la bande de valence, positionnée dans la partie la plus positive vers la bande de valence se situant dans la partie la moins positive, tel que nous voyons dans la figure 5 [32-34].

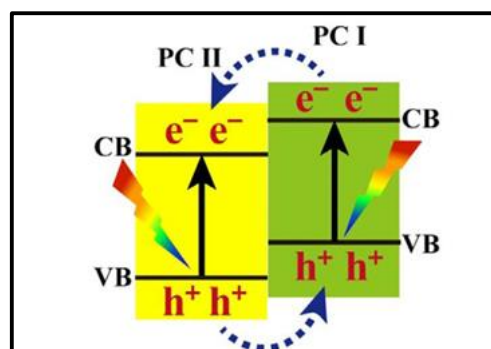


Figure 5. Hétérojonction entre deux semiconducteurs [34]

5.4. L'hétérojonction en schéma-Z

Cette catégorie d'hétérojonction a d'abord été inspirée de la photosynthèse qui se produit dans le milieu naturel. Ce processus a la même façon de procéder que le précédant et possède la même structure mais diffère au niveau de transfert des charges. Pour le schéma Z, le semi-conducteur II (SC II) comme nous le voyons dans la figure 5 se trouve dans un niveau de Fermi plus élevé pour assurer son flux d'électrons vers le semi-conducteur I (SC I) à travers l'interface SC II-SC I jusqu'à ce que les deux niveaux de Fermi du SC I et du SCII se retrouvent presque au niveau. En outre, les charges positives et négatives se rassemblent aux interfaces près du SC II et du SC I, respectivement, ce qui produit une focalisation isoélectrique (IEF). Ensuite, à partir du CB du SC I, les e^- photogénérés sont transférés au VB du SC II avec l'action du champ électrique interne. ce qui va procurer à la photocatalyse en schéma Z un pouvoir redox assez élevé, la figure 6 illustre ce processus[34, 35].

Nous pouvons dire dans ce cas que le processus se déroulant est direct mais nous pouvons aussi avoir un médiateur entre les deux semiconducteurs qui va faciliter le transfert des charges.

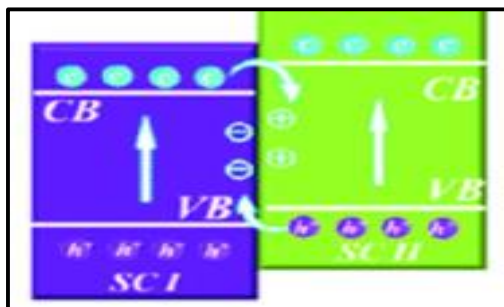


Figure 6. L'hétérojonction directe en schéma-Z [35].

5.5. L'hétérojonction en schéma S

Ce dernier diffère du précédent, simplement dans les types des photocatalyseurs mis en jeu, leur différence résulte dans le fait qu'en processus schéma en S, les photocatalyseurs utilisés sont composés de deux semiconducteurs de type n par contre en schéma Z, les semiconducteurs utilisés sont de type n et p. En mettant en contact deux semiconducteurs, le premier ayant un pouvoir de réduction élevé noté SCI et le deuxième un pouvoir d'oxydation élevé noté SCII. Pour le schéma en S, la différence dans le niveau de Fermi augmente pour le SCII, d'ailleurs nous remarquons une courbure à la limite de la

bande de de conduction (figure 7) ce qui a conduit à ce qu'il y ait une courbure dans la bande de conduction du SCI et l'a conduite à sa diminution et à la formation d'une couche électronique. La différence entre les niveau de Fermi entre SCI et SCII résulte dans le transfert des e- de BC de SCI à BV de SCII [36, 37].

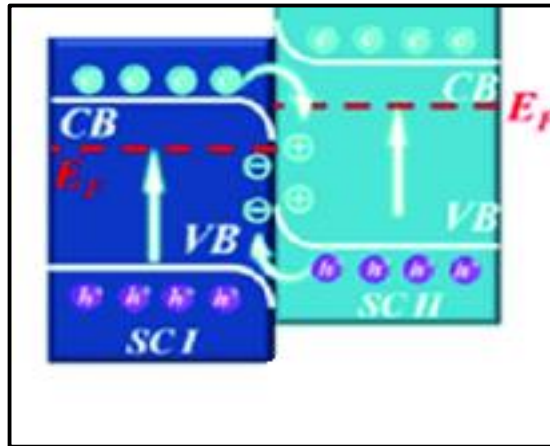


Figure 7. L'hétérojonction directe en schéma-S [36].

I.7. Application de la photocatalyse à l'échelle pilote

Pour montrer que la photocatalyse a bien été appliquée au niveau industriel, il faut d'abord citer les différents types de réacteurs qui ont été mis sur le marché

- 1- Réacteur réalisé par Matrix photocatalytic Inc : C'est un réacteur disposant d'un garnissage en fibre de verre et un catalyseur qui est le TiO_2 qui sera activé grâce à la présence de lumière UV, ce dernier est dédié au traitement des eaux usées mais à faible débit, ça inclue donc l'eau issue de l'activité domestique [38].
- 2- Réacteur-échangeur de type monolithe : C'est un réacteur se présentant sous la forme cylindrique dans lequel, nous avons un monolithe se présentant en bloc, à l'intérieur de ce dernier, nous trouverons des canaux dans lesquels se situe le catalyseur qui a été déposé sur les parois de séparation. A l'échelle pilote, le TiO_2 enrobé d'une mousse monolithe d'alumine réticulée a été testé dans une oxydation photocatalytique dans le but de dégrader la molécule suivante qui est 1,8-diazabicyclo [5,4,0] undéc-7-ène[38].
- 3- Réacteur en cascade (Guillard 2003) : Qui est un réacteur opérant à l'énergie solaire qui se présente sous forme de plusieurs étapes, ce dernier a fait objet de

plusieurs testes photocatalytique, notamment, du 4-chlorophénol, aussi du forméтанate et de certains colorants comme le rouge congo dont il a été observé que ce dernier nécessite un temps de traitement nettement plus long que les autres [38].

Selon IGOUD Salah, Maître de Recherche B Division: Epuration et valorisation des eaux de rejet Unité de Développement des Equipements Solaires (UDES/EPST CDER), la photolyse est une technique déjà développée en 2009 dans 55 pays, dont l'Amérique Latine, l'Asie et certains pays en Afrique. Cette technique est particulièrement adaptée aux pays ayant un accès très difficile à l'eau potable[ref]

En Ethiopie, par exemple, SODIS, (solar water disinfection) a introduit ce principe, qui met en jeu les UV_A et l'eau à traiter, l'eau pompée des puits n'est pas potable, d'où la nécessité de la traiter afin d'éliminer toute germe et bactérie, cette eau est traitée directement au soleil, qui dans un pays ensoleillé, cette méthode prend que quelques heures par contre quand le ciel est nuageux, cette méthode peut prendre des jours, d'où la nécessité d'ajouter un photocatalyseur.

Le 18 juillet 2024, une convention a été traitée entre Le Commissariat aux Energies Renouvelables et à l'Efficacité Energétique (CEREFÉ) et l'Office National de l'Assainissement (ONA) visant à appliquer tous principes d'énergie durable dans le traitement des eaux usées issues de différentes activités.

I.8. Avantages et les challenges de la photocatalyse

Parmi les avantages qui donne à la photocatalyse hétérogène ce besoin de développer et d'améliorer cette technique est bien sa simplicité, son cout et le fait qu'elle respecte certains concepts de la chimie verte et du développement durable en ne provoquant pas de pollution secondaire pour l'environnement et en optimisant certains paramètres déployés pour pouvoir arriver à travailler sous lumière solaire qui est un avantage considérable pour les pays ensoleillé tel que l'Algérie ou bien nous pouvons simuler cette lumière du spectre visible, en utilisant des lampes plus ou moins économiques comme les lampes LED.

Dans des situations optimales, la photocatalyse permet d'atteindre une dégradation complète des polluants, en particulier pour atteindre une minéralisation totale de ces produits à dégrader.

Par contre, l'un des challenges majeurs de cette méthode est bien le dispositif à adopter à l'échelle pilote car pour pouvoir arriver à appliquer cette solution au niveau industriel, plusieurs paramètres doivent pris en compte, ceci dit, il est nécessaire de penser comme un industriel qui cherche à économiser le cout. Tout d'abord, il a bien été démontré que la photocatalyse dépend fortement des propriétés chimiques et physiques des semi-conducteurs et aussi le rendement quantique, qui nous pousse à utiliser efficacement le semi-conducteur et l'énergie lumineuse car la façon dont les charges migrent et se recombinent (recombinaison des charges est le problème majeur en photocatalyse), la manière dont elles vont réagir avec le CO₂ à la surface vont directement dicter si nous avons un bon rendement quantique ou pas, d'où la nécessité de concevoir des photocatalyseur large surface comme les nanoparticules, donc la structure conçue est très importante, ceci va permettre de prendre avantage et d'utiliser tous les sites actifs du photocatalyseur. Le deuxième challenge est bien de pouvoir maximiser l'absorption de la lumière incidente, grâce au photocatalyseur utilisé, notamment et aussi grâce au photoréacteur employé.

II. Les voies de biosynthèses :

II. 1. La biosynthèse :

En ce moment, la diminution considérable des ressources naturelles non renouvelables a incité la communauté scientifique à se tourner vers les matériaux sophistiqués et de taille miniature présents dans la nature et qui accomplissent un travail remarquable. On parle alors des nanoparticules issues de sources biologiques [32]. Il est bien connu que la synthèse des nanoparticules a principalement été effectuée à l'aide de techniques purement physiques ou chimiques. Toutefois, une attention particulière s'est portée sur les techniques de préparation de ces matériaux en utilisant des synthèses vertes afin de préserver la santé humaine et l'environnement. Les méthodes chimiques et physiques traditionnelles seront liées à ces dernières, ce qui nous incite à utiliser des réactifs moins dangereux, moins toxiques, des conditions de préparation plus douces et des protocoles plus simples [39, 40].

Les synthèses vertes se font à partir de différents biomatériaux tels que les bactéries, les champignons, les algues et les plantes qui joueront le rôle d'agent stabilisateur ou bien d'agent réducteur, ceci grâce aux différents éléments libérés tels que les protéines, les enzymes et d'autres éléments photochimiques lors de la synthèse des nanoparticules, c'est ce

qu'on nomme une biosynthèse, plusieurs réactions biologiques utilisent des molécules biologiques de l'ordre du nanomètre [39].

Les nanoparticules peuvent être à base de carbone telles que les biochars issus de bioressources comme la pyrolyse de la biomasse qui contient généralement de la cellulose, de l'hémicellulose et de la lignine. La biomasse a un potentiel adsorbant, une bonne activité photocatalytique et génère de l'énergie. D'autres biomatériaux peuvent être produits à partir de lipides et peuvent être divisés en oxydes métalliques, semi-conducteurs et polymères [32, 41].

La biosynthèse a suscité un vif intérêt, ainsi que ses diverses voies d'action. La figure 8 présente les divers types de photocatalyseurs bio-inspirés [32]. Il est observé que les matériaux bio-inspirés de nature biologique sont plus adaptés à des conditions plus douces, telles que la température et la pression ambiantes. Par conséquent, leur production nécessite peu d'énergie, tout en bénéficiant de nombreux avantages tels que la matière première qui reste inépuisable et leur capacité à se dégrader.

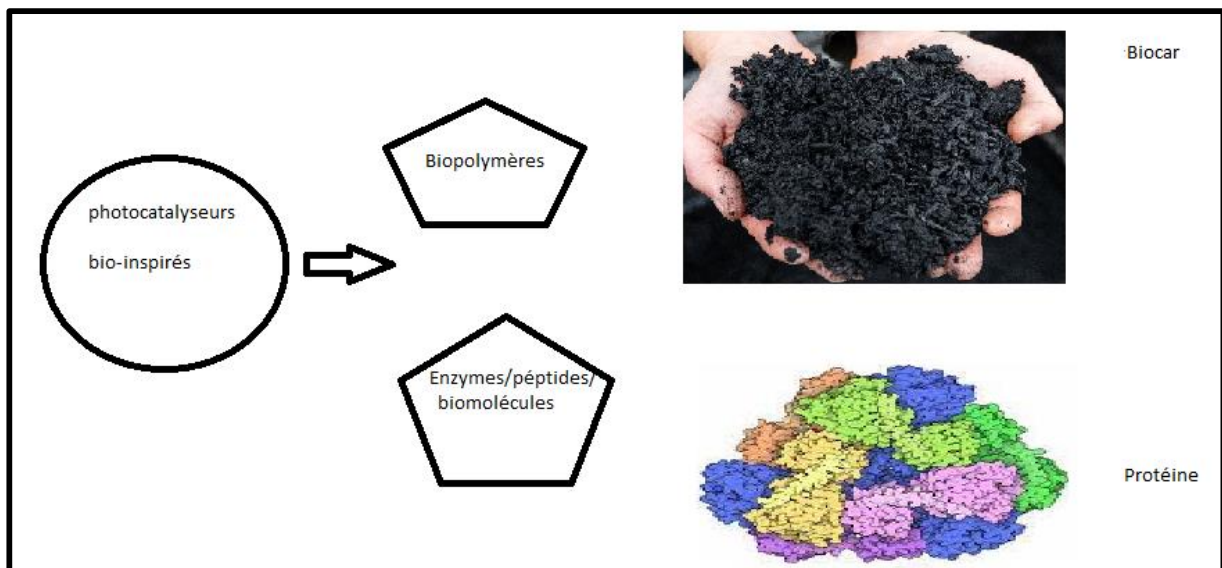


Figure 8. Différent types de matériaux bio-inspirés [38].

Plusieurs méthodes sont adaptées pour synthétiser des nanoparticules, le schéma ci-dessous classifie ces dernières, nous reviendrons un peu plus bas sur les méthodes chimiques avec plus de détails [39]

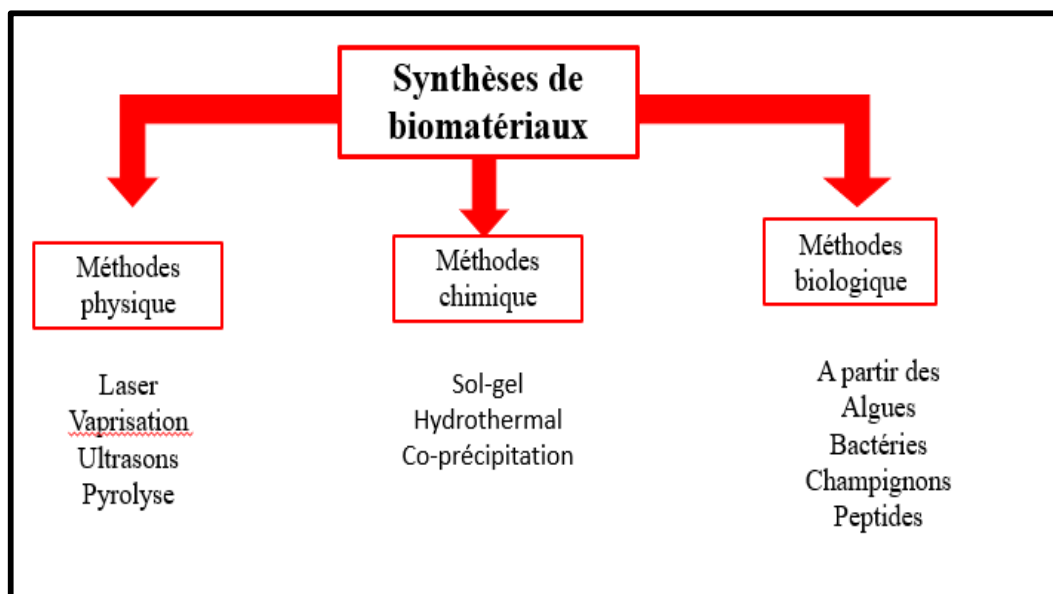


Figure 9. Diverses méthodes de synthèse de nanoparticules [39].

La production des biomatériaux de taille nanométrique se fait grâce à la bioréduction et à la bioprécipitation dues aux polyphénols, aux peptides, aux acides aminés ainsi que qu'à d'autres composés bioactifs extraits de différents organismes vivants, les plantes, principalement les tiges qui les composent, les feuilles, les fleurs ainsi que les racines. Les plantes sont les principales candidates pour la biosynthèse des NPs car elles se trouvent en grande abondance, elles présentent une grande diversité et sont disponibles, les huiles naturelles qui sont extraites des plantes. D'autres organismes vivants peuvent participer à cette synthèse, tels que les bactéries, les algues et les champignon, car eux aussi peuvent sécréter des composés capables d'oxyder ou de réduire les ions métalliques pour produire NPs [42-44].

Il existe différents types de biomatériaux et différentes façons de les synthétiser, nous citons un peu plus bas quelques exemples dans le tableau.I.4.

Tableau.I.4. Différents types de matériaux bio-inspirés synthétisés par différentes voies pour de multiples applications.

Types de biomatériaux	Les entités impliquées	Différentes méthodes de synthèse	Applications
Les nanomatériaux à base de biopolymères	Cellulose, chitosan, pectine, gélatine, matériaux inorganiques, alginate, amidon	Méthode Sol-Gel, électrospinning, spin-coating, déposition de couches minces atomique, nanoencapsulation	L'adsorption des métaux lourds et des polluants organiques, applications biomédicales, activités anti-cancer, activités antimicrobiennes.[45, 46]
Synthèses vertes/ Matériaux biomimétiques	Extraits de plantes, les huiles naturelles, les extraits de grain, les fibres naturelles, microbes ainsi que les matériaux organiques et inorganiques	La réduction par des méthodes vertes, par les ultrasons et micro-ondes.	Appllications antimicrobiennes, applications photocatalytiques, piles à combustibles microbienne.[47-49]
Nanomatériaux à base biochar	Matériaux organiques, agriculture, biodéchets, os d'animaux, chutes de bois	Traitement thermal	Adsorbants pour de multiples polluants, photocatalyse, modifications des sols, croissances des plantes.[50-52]
Nanomatériaux à base de protéines, peptides, enzymes	Protéines, enzymes immobilisés sur des photocatalyseurs	Plasma, méthodes chimiques, coating.	Dégradation photocatalytique des polluants, applications biologique, décontamination et désinfection des eaux.[53-55]
Matériaux bio-hybrides	Couplage entre l'adsorption microbiologique et le traitement photocatalytique	Combinaison entre l'oxydation microbiologique et la photocatalyse	Minéralisation de polluants organiques très toxiques.[56, 57]

Tout ceci nous résume qu'il y a une grande différence entre les matériaux bio-inspirés dont l'origine est biologique, de la nature et les matériaux manufacturés. La première différence est dans la composition atomique, dans le cas des matériaux biologiques un petit nombre d'éléments légers domine C, N, O, H, Ca, P, Si, S, Fe, par contre dans le cas des matériaux manufacturés une grande variété d'éléments domine Fe, Cr, Ni, Al, Si, C, N, O.

Les matériaux biologiques proviennent de trois familles de polymères (protéines, polysaccharides, acides nucléiques), de céramiques (sels de calcium, silice...) ainsi qu'une variété de composites, en ce qui concerne les matériaux manufacturés, ils proviennent de polymères et élastomères, de verres, de céramiques ainsi que de métaux et d'alliage.

Dans le tableau suivant, différentes méthodes de synthèse seront citées ainsi que leurs avantages.

Tableau.I.5. Différentes techniques de synthèse verte et leurs avantages.

Techniques	Méthodologie	Avantages
Sol-Gel	Une série de condensation des précurseurs et de réaction d'hydrolyse. Le sel métallique est adsorbé sur le polymère et sera par la suite hydrolysé	Le contrôle de la morphologie et de la composition, une synthèse à une faible température, la taille des particules et les propriétés des NPs sont préservées dans la matrice polymère[58, 59].
Hydrothermale/Solvothermal	La synthèse se fait dans un autoclave sous hautes températures, ce qui conduit à l'agglomération des nanomatériaux quand la pression de vapeur sera saturée	Possibilité de synthétiser des micro et nano-oxydes métalliques et d'autres composés métalliques. Le contrôle de la morphologie peut se faire grâce au fluorure d'ammonium[60-62].
Co-précipitation	Dans cette méthode, les nanoparticules métalliques sont synthétisées en présence de biopolymère via la précipitation des catalyseurs, ceci est généralement accompagné par un chauffage à reflux	C'est une approche assez facile pour la plupart des biopolymères et des nanoparticules métalliques. [63, 64]

Déposition de couches minces atomiques (ALD)	Cette technique combine la technique Sol-Gel et la méthode du dépôt chimique en phase vapeur, dans ce cas les précurseurs sont en phase gazeuse/vapeur, ils sont introduits dans le réacteur et la surface du substrat est saturée de monocouches.	L'épaisseur peut être contrôlée et les films obtenus sont organisés. Cette technique est souvent utilisée pour de nombreux matériaux tels que les oxydes.[65, 66]
--	--	---

Afin de synthétiser des photocatalyseurs par des voies vertes, différents matériaux dits naturels ou verts devront être utilisés :

- La biomasse végétale : Les plantes contiennent différents constituants tels que les protéines, les polysaccharides et les enzymes qui facilitent la formation des NPs. Les agents d'encapsulation ainsi que les agents stabilisants déterminent la taille, la morphologie et la forme des NPs, souvent la sélection des types de plante a une grande importance[67, 68].
- Les bactéries : Un grand intérêt a été porté aux bactéries dans la fabrication des NPs, ces dernières ont une capacité de biotransformation des métaux grâce à leur stratégie de défense et de protection. Les cellules bactériennes sont relativement faciles à manipuler. Généralement, le temps de formation des NPs par synthèse bactérienne est réduit en couplant cette méthode avec une source d'énergie tels que les micro-ondes ou les ultrasons[68-70]. Différentes bactéries ont été utilisées, nous citons comme espèce la plus connue, E. Coli, une autre espèce le lactobacille de la famille des lactobacillaceae, la Bacillus subtilisé qui est une bactérie que l'on trouve habituellement dans le sol.
- Les synthèses à base de champignons : Très répandues actuellement, offrant un certain degrés de stabilité et une taille des NPs contrôlée, l'utilisation des champignons pour la fabrication des nanoparticules est connue sous le nom de « Myconanotechnologie »

(Myco : champignon). Cette récente discipline a un potentiel considérable vu la diversité des champignons[68].

- Les synthèses à base d'algues : Les algues sont des organismes photoautotrophiques riches en molécules bioactives, possédant des groupes hydroxyles, carboxyles et des fonctions amines, servant ainsi d'agents réducteur et d'encapsulateur pour former des nanoparticules métallique, ceci conduit à une nouvelle discipline qui est la phytonanotechnologie [71].

Ceci dit, les méthodes de synthèses biologiques retrouvent certaines limitations, comme par exemple la réduction partielle des ions métalliques ce qui affecte les performances des NPs formés, pour remédier à ça, les méthodes biogéniques sont combinées actuellement aux méthodes chimiques et physiques dites conventionnelles, telles qu'on a vu précédemment, nous citons les ultrasons, les procédés d'oxydation avancés et micro-ondes.

Nous constatons que la synthèse des biomatériaux est due spécifiquement aux différentes molécules biologiques et bioactives qui se trouvent dans les plantes, les champignons, les bactéries et les algues, la figure 10 résume ce qui est dit précédemment [68].

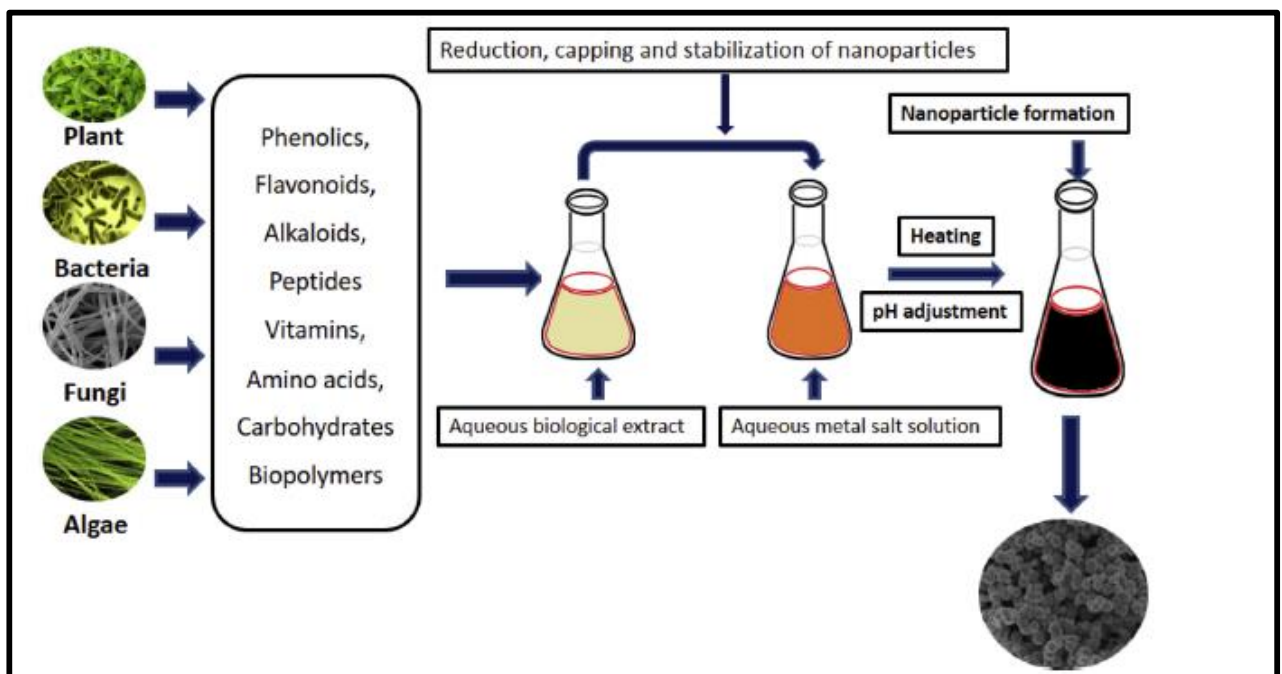


Figure 10. Schéma représentatif de la synthèse des nanoparticules biogéniques [68].

II. 2. La méthode Sol-Gel :

Bien connu depuis près d'un siècle, le procédé Sol-Gel qui veut dire solution-gélification a connu un essor, la première polymérisation Sol-Gel a été réalisée par Jacques-Joseph Ebelmen qui décrivait la conversion de l'acide silicique en verre solide en étant exposé à l'air humide, un siècle plus tard, l'allemand Schott Glaswerke utilisa cette technique pour la fabrication de récipients en verre puis de rétroviseurs. Le premier brevet Sol-Gel a été déposé en 1939 [72].

Cette méthode fait intervenir une succession de réactions d'hydrolyse et de condensation/polymérisation à des températures nettement plus basses que celles des voies classiques de synthèse. Cette dernière permet de produire des nanoparticules. Le terme « Sol » fait référence à une dispersion de particules colloïdales dans un milieu liquide et au fur et à mesure qu'on évolue vers une structure tridimensionnelle de liaison de Van Der Waals, le sol sera gélifié pour arriver à l'état « Gel ». La méthode Sol-gel peut être divisée en deux groupes : le premier est la technique Sol-Gel qui se déroule dans un milieu aqueux où des sels inorganiques ont été dissous ou bien dans une solution où on retrouve des alcoxydes métalliques, et le deuxième est la méthode Sol-Gel se produisant dans un milieu non-aqueux.

II.2.1. La méthode sol-gel dans un milieu aqueux :

La première technique est définie comme étant la conversion des précurseurs de départ en un solide inorganique à travers des réactions de polymérisation inorganique se déroulant dans l'eau. Les précurseurs de départ sont généralement des sels métalliques, tels que les nitrates, les chlorures et les sulfates ou bien des alcoxydes métalliques. La figure 11 montre les différentes étapes de synthèse. Cette dernière est initiée par la réaction d'hydrolyse des précurseurs qui peut se dérouler dans un milieu acide ou bien basique. La figure décrit aussi les étapes suivantes qui sont la condensation, le vieillissement, le type de séchage et la cristallisation. La première étape de cette technique est la formation de polymères inorganiques par des réactions d'hydrolyse et de condensation, ensuite vient l'étape de transformation de ces précurseurs en un réseau réticulé, ensuite nous aurons la formation du gel par les successions de réactions de condensation qui conduisent à l'obtention d'un matériau inorganique qui se présente sous une forme rigide enfermant la phase liquide [73-75].

Une fois que le liquide est évaporé du gel, des modifications vont se produire au niveau de la structure, pour élaborer ceci, trois méthodes peuvent être adoptées, tout dépend de ce que nous voulons, dans le cas où le séchage s'est déroulé dans des conditions supercritique, nous obtiendrions un aérogel, dans la situation où un traitement thermique a lieu, il se produit un affaissement de monocouche et un rétrécissement des pores et nous obtiendrons à la fin un xérogel et pour finir, si nous voulons obtenir un cryogel, nous devons opérer à des températures très basses, cette étape de séchage est très importante car elle permet de densifier le matériau dans le but d'obtenir de la monolithe ou bien de produire un matériau de structure cristalline [75, 76].

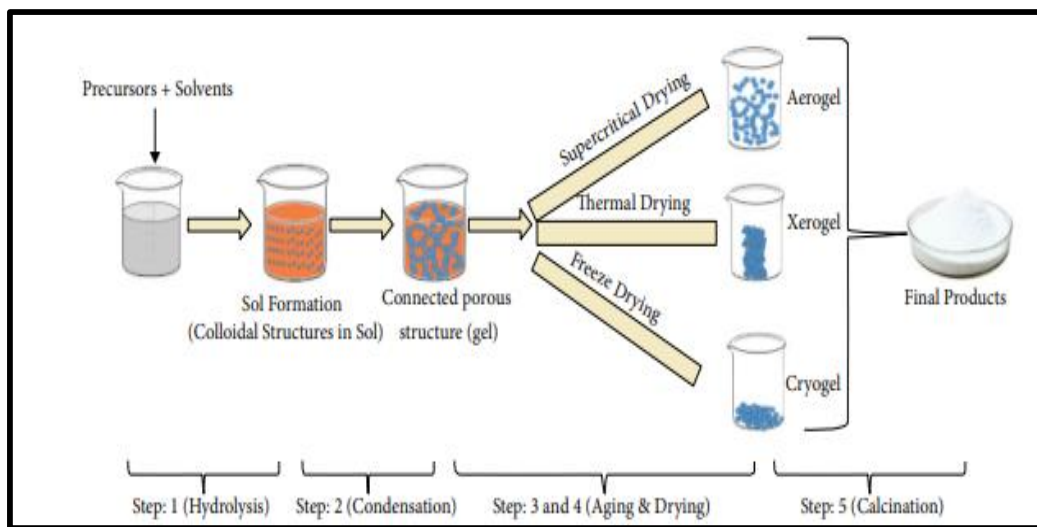


Figure 11. Etape de synthèse d'un matériau par voie sol-gel dans milieu aqueux [75].

Si les précurseurs de départ sont des alcoxydes métalliques, l'oxygène de l'eau provoque une attaque nucléophile, ce qui entraîne la formation d'un groupement $-OH$ (M-OH).

Différents facteurs sont pris en considération, tels que le pH, la composition du groupement R et la température. Ensuite, la réaction de condensation entraîne la formation du gel. À cette étape, la viscosité de la solution augmente et une structure poreuse se forme à travers la phase liquide. Le gel est ainsi obtenu. [77]. Les réactions qui suivent résument les étapes importantes du procédé sol-gel.



Pendant, l'\u00e9tape de vieillissement, des r\u00e9actions de polycondensation continuent \u00e0 se d\u00e9rouler, la solution continue \u00e0 pr\u00e9cipiter, ce qui conduit \u00e0 la diminution de la porosit\u00e9 et l'\u00e9paisseur entre les particules collo\u00efdales continue d'augmenter [77].

L'utilisation des alcoxydes m\u00e9talliques comme pr\u00e9curseurs est \u00e0 l'origine du proc\u00e9d\u00e9 sol-gel, cependant, leur manipulation peut \u00eatre limit\u00e9e par certains points, notamment le cout mais aussi le fait qu'ils soient instables certaines fois, sensibles \u00e0 l'humidit\u00e9, sans oublier la diff\u00e9rence de l'\u00e9lectron\u00e9gativit\u00e9 entre l'oxyg\u00e8ne et le m\u00e9tal qui va affecter la force ionique de la liaison M-O, un autre fait important est l'effet \u00e9lectroattracteur/ \u00e9lectrodonneur de la ch\u00e2ne alkyl/aryl qui va jouer sur la stabilit\u00e9 du groupement alcoxy [78]. C'est pour ces raisons que d'autres moyens ont \u00e9t\u00e9 d\u00e9velopp\u00e9s, nous citons comme technique l'utilisation de sels m\u00e9talliques comme pr\u00e9curseurs de d\u00e9part, des m\u00e9thodes ont \u00e9t\u00e9 introduites, plusieurs param\u00e8tres sont \u00e0 prendre en compte pour contr\u00f4ler cette r\u00e9action tels que le pH, la concentration, la temp\u00e9rature et les degr\u00e9s d'oxydation des m\u00e9taux, pour arriver \u00e0 contr\u00f4ler la formation de l'oxyde m\u00e9tallique, l'une des strat\u00e9gies est l'ajout d'agent ch\u00e9lateur, leur ajout dans la solution a pour but de changer l'\u00e9quilibre de la r\u00e9action d'hydrolyse des sels m\u00e9tallique dissous et apr\u00e8s un traitement thermique, une poudre est obtenue ou bien des nanoparticules. Par exemple, l'ajout de l'EDTA (ethyl\u00e8nediaminet\u00e9tra\u00e9dique) dans une solution de fer ferrique va r\u00e9duire la constante d'\u00e9quilibre de la r\u00e9action d'hydrolyse de $K_h = 10^{-3}$ \u00e0 $K_h = 10^{-7.5}$.

Il existe une multitude d'agents ch\u00e9lateurs qui peuvent participer \u00e0 la formation des oxyd\u00e9s m\u00e9talliques, comme l'acide citrique qui est un acide tricarboxylique dont les trois groupements carboxyles sont faciles \u00e0 dissocier pour obtenir des oxydes m\u00e9talliques de type binaire, ternaire ou quaternaire, l'acide citrique est l'agent le plus utilis\u00e9 dans la m\u00e9thode sol-gel [78]. Nous avons d'autres mono- et di-acide carboxyliques tels que l'acide glycolique, l'acide oxalique et l'acide tartrique, des plantes comme la glycine qui est une plante ligneuse. Nous pouvons aussi utilis\u00e9 des polym\u00e8res synth\u00e9tiques, celui qui est bien connu pour \u00eatre utilis\u00e9 dans la synth\u00e8se par voie sol-gel est l'alcool polyvinilique (PVA) aussi nous pouvons synth\u00e9tiser avec les biopolym\u00e8res qui contiennent des groupements fonctionnels telle que la

cellulose qui constitue un polymère naturelle, les polyphénols qui peuvent provenir de plusieurs plantes tels que les feuilles d'olive et qui comprennent un ou plusieurs cycles aromatiques avec des groupements hydroxyles et qui peuvent être des composés polymérisés. Les groupements phénoliques sont considérés comme étant de bons ligands une fois que la réaction de déprotonation produite ce qui va leur procurer une importante densité électronique grâce à l'oxygène se trouvant au centre du cycle aromatique. Il a été démontré que l'ajout d'un surfactant comme les polyphénols affectent la morphologie des matériaux, les valeurs de pKa et la structure supramoléculaire sont responsables de la taille des pores[50, 79].

II.2.2. La méthode sol-gel dans un milieu non aqueux :

Pour ce qui est de la réaction sol-gel se produisant dans un milieu non aqueux, c'est les solvants organiques qui prennent place. Nous pouvons avoir dans ce cas précis plusieurs agent précurseurs incluant aussi les alcoxydes métalliques et les sels métalliques, les acétates métallique et acétylacétonates de métal ainsi que les organométalliques sont aussi utilisés dans ce cas-là mais c'est plus généralement baser sur une décomposition thermique. Les alcoxydes métalliques sont généralement les plus utilisés dans ce cas-ci et pour obtenir par la suite des oxydes métalliques, une succession de réaction d'hydrolyse et de condensation se produit aussi et l'oxygène pour produire les nanoparticules provient des solvants organiques (éthers, alcools, cétones ou aldéhydes) ou bien des particules organiques qui constituent les précurseurs utilisés)[75, 80] .

II.3. Les facteurs qui influent la réaction chimique lors de la synthèse par la méthode sol-gel :

Plusieurs facteurs entrent en jeu lors de la synthèse par cette méthode, tels que le pH, la quantité d'eau utilisée comme solvant, la température de gélification, la vitesse de la réaction, la nature de l'agent chélateur et la méthode de calcination comme vu précédemment.

1- pH de la solution

La structure finale des oxydes métalliques dépend fortement des réactions d'hydrolyse et de condensation et ces dernières sont contrôlées par le pH. La réaction de déprotonation ou bien d'hydrolyse est gérée par le pH de la solution, pour des métaux hautement réactifs, la vitesse de réaction d'hydrolyse est contrôlée par la quantité d'eau qui sera ajoutée, ce qui conduira à utiliser des solvants non aqueux. Dans le cas où le métal est moins réactif, la

réaction d'hydrolyse est facilement contrôlable grâce au pH. Dans un milieu acide, c'est plutôt la réaction d'hydrolyse qui est favorisée, mais dans un milieu basique, c'est la réaction de condensation qui est favorisée. Dans un milieu basique, l'équilibre est déplacé vers l'adroit et favorise la formation des ligands oxo, dans un milieu acide, la formation du ligand hydroxo est favorisée et parfois la réaction d'hydrolyse est empêchée. Le pH contrôle donc la réaction d'hydrolyse et de condensation avec certains métaux, tels que le Fe^{3+} nous pouvons avoir un précipité contenant des ponts oxo et hydroxo [78, 81].

2- La quantité d'eau lors de la réaction (dans milieu aqueux)

La quantité d'eau dans la réaction est toujours en excès pour que les précurseurs métalliques s'hydrolysent facilement et rapidement. Parfois, les métaux précurseurs ne sont pas immédiatement hydrolysés, ceci en raison du volume du précipité, ce qui va augmenter la probabilité d'avoir une hydrolyse et une condensation partielle avant d'avoir une hydrolyse complète, ce qui va donner des particules de taille plus grande [78].

3- La température lors de la synthèse

C'est le facteur qui aura le plus d'impact sur la formation du gel. La hausse de la température entraîne une augmentation de la collision et de l'interaction entre les particules. Cette augmentation de température entraîne une augmentation de l'énergie cinétique dans le système, ce qui entraîne une réaction de condensation plus rapide. Cependant, parfois, cette température peut entraîner la formation de particules allant des agglomérats aux agrégats. Cela signifie que les hautes températures peuvent aider à dépasser la double couche électrique présente dans les particules agglomérées [82].

4- Les précurseurs utilisés

Il est nécessaire que les précurseurs utilisés soient solubles dans le milieu réactionnel et qu'ils soient également choisis de manière à contribuer à la formation du gel. Comme nous l'avons mentionné précédemment. Comme mentionné précédemment, il est possible d'utiliser des précurseurs tels que des sels ou des alcoxydes métalliques. Il convient de noter que le choix du type de précurseur est crucial, par exemple, car la cinétique de réaction d'hydrolyse et de condensation peut varier d'un précurseur à un autre, ainsi que la température d'ébullition des précurseurs.

Pour clore, les matériaux synthétisés par voie sol-gel sont des matériaux est une méthode de synthèse verte, répondant aux principes de la chimie verte, faisant intervenir des matériaux moins toxiques dont la taille des particules obtenues peut être nanoparticulaire et demandant moins d'énergie lors de la synthèse. Ces matériaux serviront à la dégradation des colorants qui seront cités dans le deuxième chapitre. Le procédé de dégradation de ces derniers est la photocatalyse hétérogène comme cité ci-dessus et par la suite cette méthode va être couplée à une méthode de traitement classique qui est la filtration membranaire qui va être mentionnée dans le chapitre suivant.

III. Références

1. Singh, Z. and P. Chadha, *Textile industry and occupational cancer*. Journal of Occupational Medicine and Toxicology, 2016. 11: p. 1-6.
2. Dalhatou, S., *Application des techniques d'oxydation avancée pour la dépollution des effluents organiques dans les eaux de rejets industriels: cas des savonneries*. Thèse, Université de Grenoble, 2014
3. Glaze, W.H., J.-W. Kang, and D.H. Chapin, *The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation*. Journal of Ozone. Science and Engineering, 1987. 9(4):335-352.
4. GUENFOUD, F., M. MOKHTARI, and J. HIHN, *Elimination du Vert malachite par les procédés d'oxydation avancées*. Thèse, Université de Tlemcen, 2015.
5. Gligorovski, S. and R. Strekowski, *Environmental implications of hydroxyl radicals ($\bullet OH$)*. Journal of Chemical reviews, 2015. 115(24): p. 13051-13092.
6. Haber, F. and J. Weiss, *The catalytic decomposition of hydrogen peroxide by iron salts*. Journal of Proceedings of the Royal Society of London. Series A-Mathematical and Physical Sciences, 1934. 147(861): p. 332-351.
7. Guenfoud, F., M. Mokhtari, and H. Akrou, *Electrochemical degradation of malachite green with BDD electrodes: effect of electrochemical parameters*. Journal of Diamond and Related Materials, 2014. 46: p. 8-14.
8. Buxton, G.V, *Critical Review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ($\cdot OH/\cdot O^-$) in Aqueous Solution*. Journal of physical and chemical reference data, 1988. 17(2): p. 513-886.
9. Zellner, R. and H. Herrmann, *Advances in Spectroscopy*. Journal of Molecular structure, 1997. p. 539-54
10. Zaviska, F, *Procédés d'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels: Application à la dégradation des polluants réfractaires*. Revue des sciences de l'eau, 2009. 22(4): p. 535-564.
11. Zaviska, F, *Modélisation du traitement de micropolluants organiques par oxydation électrochimique*. 2011: Institut National de la Recherche Scientifique (Canada).
12. Salima, L, *Etude de l'oxydation d'un colorant toxique par le système HPA/K₂S₂O₈*, in *Génie des procédés*, Thèse Badji Mokhtar Annaba, 2019.

13. Andreozzi, R, *Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery*. Journal of Catalysis today, 1999. **53**(1): p. 51-59.
14. MULTIPHASIQUE, C, *L'UNIVERSITE DE STRASBOURG*. 2009, Université de Strasbourg.
15. Mierzwa, J.C., R. Rodrigues, and A.C. Teixeira, *UV-hydrogen peroxide processes*, Book *Advanced oxidation processes for waste water treatment*. 2018, Elsevier. p. 13-48.
16. Oppenländer, T., Book of *Photochemical purification of water and air: advanced oxidation processes (AOPs)-principles, reaction mechanisms, reactor concepts*. 2007: John Wiley & Sons.
17. Milburn, R.M. and W. Vosburgh, *A Spectrophotometric Study of the Hydrolysis of Iron (III) Ion. II. Polynuclear Species I*. Journal of the American Chemical Society, 1955. **77**(5): p. 1352-1355.
18. De Laat, J, *Effect of some parameters on the rate of the catalysed decomposition of hydrogen peroxide by iron (III)-nitrilotriacetate in water*. Journal of Water research, 2011. **45**(17): p. 5654-5664.
19. Gallard, H., *Modélisation cinétique de la décomposition de H₂O₂ et de composés organiques en milieu aqueux par les procédés d'oxydation H₂O₂/Fe (II) et H₂O₂/Fe (III)*. Thèse Université de Poitiers, 1998.
20. Flotron, V., *La réaction de Fenton comme procédé de réhabilitation dans le traitement des eaux: application à la dégradation des hydrocarbures aromatiques polycycliques dans les eaux et les boues résiduaires*. Thèse INAPG (AgroParisTech), 2004.
21. Kim, S.M. and A. Vogelpohl, *Degradation of organic pollutants by the photo-Fenton-process*. Chemical Engineering & Technology: Industrial Chemistry-Plant Equipment-Process. Journal of Engineering-Biotechnology, 1998. **21**(2): p. 187-191.
22. Ameta, R., et al., *Fenton and photo-Fenton processes, Advanced oxidation processes for waste water treatment*. 2018, Elsevier. p. 49-87.
23. Pétrier, C., N. Gondrexon, and P. Boldo, *Ultrasons et sonochimie*. Mémoire, Quebec, 2008.
24. Nagata, Y, *Sonochemical degradation of chlorophenols in water*. Ultrasonics sonochemistry, 2000. **7**(3): p. 115-120.

25. Okitsu, K, *Effect of carbon tetrachloride on sonochemical decomposition of methyl orange in water*. Journal of Chemosphere, 2008. 71(1): p. 36-42.
26. Ferkous, H., O. Hamdaoui, and S. Merouani, *Sonochemical degradation of naphthol blue black in water: Effect of operating parameters*. Journal of Ultrasonics sonochemistry, 2015. 26: p. 40-47.
27. Fujishima, A. and K. Honda, *Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode*. Journal of Nature, 1972. 238(5358): p. 37-38.
28. Shurbaji, S, P.T. Huong, and T.M. Altahtamouni, *Review on the visible light photocatalysis for the decomposition of ciprofloxacin, norfloxacin, tetracyclines, and sulfonamides antibiotics in wastewater*. Journal of Catalysts, 2021. 11(4): p. 437.
29. Pichat, P., *Fundamentals of TiO₂ photocatalysis. Consequences for some environmental applications*. Journal of Heterogeneous photocatalysis: from fundamentals to green applications, 2016: p. 321-359.
30. Mozia, S., *Photocatalytic membrane reactors (PMRs) in water and wastewater treatment*. Journal of Separation and purification technology, 2010. 73(2): p. 71-91.
31. Doll, T.E. and F.H. Frimmel, *Photocatalytic degradation of carbamazepine, clofibric acid and iomeprol with P25 and Hombikat UV100 in the presence of natural organic matter (NOM) and other organic water constituents*. Journal of Water Research, 2005. 39(2-3): p. 403-411.
32. Kumar, A, *Bio-inspired and biomaterials-based hybrid photocatalysts for environmental detoxification*. Journal of Chemical Engineering Journal, 2020. 382: p. 122937.
33. Wang, H, *Semiconductor heterojunction photocatalysts: design, construction, and photocatalytic performances*. Journal of Chemical Society Reviews, 2014. 43(15): p. 5234-5244.
34. Xu, Q, *Direct Z-scheme photocatalysts: Principles, synthesis, and applications*; Journal of Materials Today, 2018. 21(10): p. 1042-1063.
35. Bao, Y, et S. Shaoqing, *S-scheme photocatalytic systems*. Solar RRL, 2021. 5(7): p. 2100118.
36. Xu, Q, *S-scheme heterojunction photocatalyst*. Chem, 2020. 6(7): p. 1543-1559.
37. Cao, Y, and W. Guorong, *Regular octahedron Cu-MOFs modifies MnO₂. 05CdO. 95S nanoparticles to form a S-scheme heterojunction for photocatalytic hydrogen evolution*. Journal of Hydrogen Energy, 2021. 46(10): p. 7230-7240.

38. Salah, N.H.S.H., *Etude de la dégradation photocatalytique de polluants organiques en présence de dioxyde de titane, en suspension aqueuse et en lit fixe*. 2012, Thèse Université de Grenoble; Université Mentouri (Constantine, Algérie).
39. Zikalala, N, M. Kabo M, P. Sundararajan and S. Oluwafemet, *Biosynthesis protocols for colloidal metal oxide nanoparticles*. Journal of Nano-Structures & Nano-Objects, 2018. 16: p. 288-299.
40. Duan, H, and D. Wang, *Green chemistry for nanoparticle synthesis*. Journal of Chemical Society Reviews, 2015. 44(16): p. 5778-5792.
41. Khan, I., K. Saeed, and I. Khan, *Nanoparticles: Properties, applications and toxicities*. Arabian journal of chemistry, 2019. 12(7): p. 908-931.
42. Park, Y, *Polysaccharides and phytochemicals: a natural reservoir for the green synthesis of gold and silver nanoparticles*. Journal of IET nanobiotechnology, 2011. 5(3): p. 69-78.
43. Irvani, S., *Green synthesis of metal nanoparticles using plants*. Journal of Green Chemistry, 2011. 13(10): p. 2638-2650.
44. Zhang, Z, *Fate and assessment of persistent organic pollutants in water and sediment from Minjiang River Estuary, Southeast China*. Journal of Chemosphere, 2003. 52(9): p. 1423-1430.
45. Mohandas, A, *Chitosan based metallic nanocomposite scaffolds as antimicrobial wound dressings*. Journal of Bioactive materials, 2018. 3(3): p. 267-277.
46. Thakur, M, *Efficient photocatalytic degradation of toxic dyes from aqueous environment using gelatin-Zr (IV) phosphate nanocomposite and its antimicrobial activity*. Journal of Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2017. 157: p. 456-463.
47. Singh, J, et al., *Biogenic synthesis of copper oxide nanoparticles using plant extract and its prodigious potential for photocatalytic degradation of dyes*. Environmental research, 2019. 177: p. 108569.
48. Yaragalla, S, *Chemical modification of graphene with grape seed extract: Its structural, optical and antimicrobial properties*. Journal of Materials Science and Engineering: C, 2019. 102: p. 305-314.
49. Naqvi, Q, *Tuning the composition of porous resin-templated TiO₂ macrobeads for optimized photocatalytic performance*. Journal of Catalysis Today, 2019. 326: p. 54-59.

50. Luo, J, *Polyphenols as morphogenetic agents for the controlled synthesis of mesoporous silica nanoparticles*. Journal of Chemistry of Materials, 2019. 31(9): p. 3192-3200.
51. Yang, X, *Mechanistic insights into removal of norfloxacin from water using different natural iron ore–biochar composites: more rich free radicals derived from natural pyrite-biochar composites than hematite-biochar composites*. Journal of Applied Catalysis B: Environmental, 2019. 255: p. 117752.
52. Ghasemi, M., et al., *Adsorption of Pb (II) from aqueous solution using new adsorbents prepared from agricultural waste: adsorption isotherm and kinetic studies*. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2014. 20(4): p. 2193-2199.
53. Fathi, N., H. Almasi, and M.K. Pirouzifard, *Sesame protein isolate based bionanocomposite films incorporated with TiO₂ nanoparticles: Study on morphological, physical and photocatalytic properties*. Polymer Testing, 2019. **77**: p. 105919.
54. Wang, C., et al., *Cuprous oxide nanostructures tuned by histidine-containing peptides and their photocatalytic activities*. Applied Surface Science, 2018. 453: p. 173-181.
55. Yi, H., et al., *Synergistic effect of artificial enzyme and 2D nano-structured Bi₂WO₆ for eco-friendly and efficient biomimetic photocatalysis*. Applied Catalysis B: Environmental, 2019. 250: p. 52-62.
56. Wang, X., et al., *Synergic degradation of 2, 4, 6-trichlorophenol in microbial fuel cells with intimately coupled photocatalytic-electrogenic anode*. Water research, 2019. 156: p. 125-135.
57. Yusoff, N., et al., *Development of simultaneous photo-biodegradation in the photocatalytic hybrid sequencing batch reactor (PHSBR) for mineralization of phenol*. Biochemical Engineering Journal, 2018. 138: p. 131-140.
58. Youssef, A.M., A.M. El-Nahrawy, and A.B. Abou Hammad, *Sol-gel synthesis and characterizations of hybrid chitosan-PEG/calcium silicate nanocomposite modified with ZnO-NPs and (E102) for optical and antibacterial applications*. International journal of biological macromolecules, 2017. 97: p. 561-567.
59. Zeng, J., et al., *TiO₂ immobilized in cellulose matrix for photocatalytic degradation of phenol under weak UV light irradiation*. The Journal of Physical Chemistry C, 2010. 114(17): p. 7806-7811.

60. Pandi, K., N. Viswanathan, and S. Meenakshi, *Hydrothermal synthesis of magnetic iron oxide encrusted hydrocalumite-chitosan composite for defluoridation studies*. International journal of biological macromolecules, 2019. 132: p. 600-605.
61. Luo, Y., J. Xu, and J. Huang, *Hierarchical nanofibrous anatase-titania–cellulose composite and its photocatalytic property*. CrystEngComm, 2014. 16(3): p. 464-471.
62. Abdelwahab, N. and E. Morsy, *Synthesis and characterization of methyl pyrazolone functionalized magnetic chitosan composite for visible light photocatalytic degradation of methylene blue*. International journal of biological macromolecules, 2018. 108: p. 1035-1044.
63. Zabihi, E., et al., *Facile and rapid in-situ synthesis of chitosan-ZnO nano-hybrids applicable in medical purposes; a novel combination of biomineralization, ultrasound, and bio-safe morphology-conducting agent*. International journal of biological macromolecules, 2019. 131: p. 107-116.
64. Kumar, A., et al., *SPION/ β -cyclodextrin core–shell nanostructures for oil spill remediation and organic pollutant removal from waste water*. Chemical Engineering Journal, 2015. 280: p. 175-187.
65. Kemell, M., et al., *Atomic layer deposition in nanometer-level replication of cellulosic substances and preparation of photocatalytic TiO₂/cellulose composites*. Journal of the American Chemical Society, 2005. 127(41): p. 14178-14179.
66. Zhu, Y., et al., *Biofunctionalization of carbon nanotubes/chitosan hybrids on Ti implants by atom layer deposited ZnO nanostructures*. Applied Surface Science, 2017. 400: p. 14-23.
67. Rai, M., A. Yadav, and A. Gade, *CRC 675—current trends in phytosynthesis of metal nanoparticles*. Critical reviews in biotechnology, 2008. 28(4): p. 277-284.
68. Gautam, P.K., et al., *Synthesis and applications of biogenic nanomaterials in drinking and wastewater treatment*. Journal of environmental management, 2019. 231: p. 734-748.
69. Prakash, N.T., et al., *Aerobic microbial manufacture of nanoscale selenium: exploiting nature's bio-nanomineralization potential*. Biotechnology letters, 2009. 31(12): p. 1857.
70. Ramanathan, R., et al., *Aqueous phase synthesis of copper nanoparticles: a link between heavy metal resistance and nanoparticle synthesis ability in bacterial systems*. Nanoscale, 2013. 5(6): p. 2300-2306.

71. Prasad, T.N., V.S.R. Kambala, and R. Naidu, *Phyconanotechnology: synthesis of silver nanoparticles using brown marine algae Cystophora moniliformis and their characterisation*. Journal of applied phycology, 2013. 25(1): p. 177-182.
72. GUENFOUD, F.Z., *Synthèse et Caractérisation des Couches Minces d'Oxyde Spinelle Mg Cr₂O₄ Dopé Sn par Procédé Sol-gel*. 2020, université ibn khaldoun-tiaret.
73. Bokov, D., et al., *Nanomaterial by sol-gel method: synthesis and application*. Advances in Materials Science and Engineering. 2021: p. 1-21.
74. Technique, D., *Le Procédé Sol-Gel*. Rescoll centre technologique, 2004.
75. Niederberger, M. and N. Pinna, *Aqueous and nonaqueous sol-gel chemistry*. Metal oxide nanoparticles in organic solvents: Synthesis, formation, assembly and application, 2009: p. 7-18.
76. Parashar, M., V.K. Shukla, and R. Singh, *Metal oxides nanoparticles via sol-gel method: a review on synthesis, characterization and applications*. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2020. 31: p. 3729-3749.
77. Navas, D., et al., *Review on sol-gel synthesis of perovskite and oxide nanomaterials*. Gels, 2021. 7(4): p. 275.
78. Danks, A.E., S.R. Hall, and Z. Schnepf, *The evolution of 'sol-gel' chemistry as a technique for materials synthesis*. Materials Horizons, 2016. 3(2): p. 91-112.
79. Hider, R.C., Z.D. Liu, and H.H. Khodr, *Metal chelation of polyphenols*, in *Methods in enzymology*. 2001, Elsevier. p. 190-203.
80. Inoue, M., H. Kominami, and T. Inui, *Novel synthetic method for the catalytic use of thermally stable zirconia: Thermal decomposition of zirconium alkoxides in organic media*. Applied Catalysis A: General, 1993. 97(2): p. L25-L30.
81. Milea, C., C. Bogatu, and A. Duta, *The influence of parameters in silica sol-gel process*. Bulletin of The Transilvania University of Brasov, 2011. 4: p. 53.
82. Borlaf, M. and R. Moreno, *Colloidal sol-gel: A powerful low-temperature aqueous synthesis route of nanosized powders and suspensions*. Open Ceramics, 2021. 8: p. 100200.

Chapitre II

Les colorants textiles et les traitements utilisés pour leur dégradation

I. Les colorants textiles

L'eau est une source vitale, un élément essentiel à la vie humaine, aquatique et animale d'eau. Au cours de toute l'histoire de l'humanité, la disponibilité globale de l'eau est restée constante. Il y a 2000 ans à peu près, 200 à 300 millions d'habitants sur terre utilisaient les ressources en eau qui sont disponibles, aujourd'hui, plus de 6,5 milliards d'êtres humains doivent se contenter de la même quantité d'eau. C'est pour cette raison qu'il est devenu primordial de traiter l'eau issue de différentes activités pratiquées sur la terre. Nous nous sommes concentrés sur le traitement des effluents issus de l'industrie textile, plus spécifiquement les colorants textiles et qui peut se dérouler par différents traitements, comme des procédés physiques telle que la filtration membranaire et l'adsorption, traitement physico-chimique qui nécessite les étape de coagulation et floculation, traitement biologique qui se fait par les microorganismes et bien sur les procédés d'oxydation avancés qui est devenu une technologie avancée et c'est la technique utilisée lors de nos travaux effectués [1].

Nous avons deux types de colorants textiles, les colorants acides et le colorants basiques.

- **Colorants acides** : sont des colorant anioniques, ils tiennent leur nom du fait que leur synthèse se déroule dans un milieu acide ph entre 2 et 6, les principaux produits utilisés lors de la synthèse de ces colorants sont des sels de sodium d'acide sulfonique. Ces colorants sont très utilisés dans la coloration des fibres de laine, la soie et le nylon. Ces fibres contiennent des groupes amino et carboxyles qui sont à des pH acides ionisés en NH_3^+ et COO^- . Dans des solutions très acides, les ions carboxylates sont convertis en des groupes carboxyles, non dissociés en raison de l'ajout d'acide donnant la fibre chargée positivement $\text{H}_3\text{N}^+-\text{F}-\text{COOH}$ une quantité équivalente d'anions acides. La teinture implique un échange d'anion associé à l'ion ammonium dans la fibre avec un anion colorant.

Les anions colorants présentent une plus grande affinité pour le substrat que les anions acides. Le colorant est ainsi lié à la laine, la soie ou le nylon non seulement par attraction électrostatique (formation de sel) mais aussi par son affinité pour la fibre. La teinture n'est donc pas une conséquence d'une simple interaction ionique.

Nous avons comme exemple de colorants anionique, le réactif black five et le rouge congo [2].

- **Colorants basiques** : notamment nommés colorants cationiques, très utilisés dans l'industrie textile, ces derniers possèdent une charge positive et c'est cette dernière qui va leur permettre par une force d'électroattraction de se lier à une charge négative présente dans les fibres textiles. La présence de cette charge vient principalement des groupes amino NH_2 . Comme exemple de colorants cationique, nous avons le cristal violet, le méthyl violet, le bleu de méthylène [3].

I.1. Le colorant cristal violet

I.1.1. Structure chimique

Comme colorant utilisé dans notre travail, nous avons le cristal violet aussi nommé violet de gentiane, nous le nommerons CV, ce dernier est un colorant largement utilisé dans l'industrie textile de formule $\text{C}_{25}\text{H}_{30}\text{ClN}_3$ et de masse molaire de 407.98 g/mol, sa structure moléculaire est telle que l'on observe dans la figure ci-dessous, connu aussi sous le nom de hexaméthyl parasosaniline de chlorure, c'est un colorant basique [4, 5].

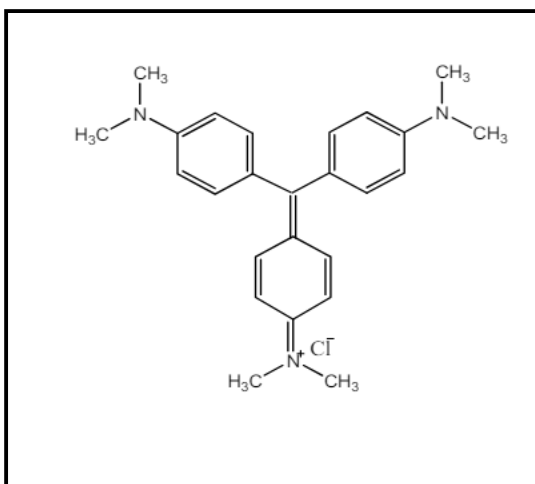


Figure 12. Structure chimique du cristal violet

Le cristal violet est un colorant cationique faisant partie de la classe des triphénylméthanés, selon l'IUPAC, il apparaît sous le nom de tris(4-(diméthylamino) phényl) méthylium de chlorure.

Il a été trouvé que CV est stable et incompatible avec des agents oxydants et acides forts, sa structure et sa couleur dépendent du pH du milieu dans lequel il opère. La principale forme structurale du CV est le cation monovalent (CV^+), cette structure reste prédominante dans une solution aqueuse dans une gamme de pH qui va de 1 à 13, la charge positive se trouvant sur le carbone central est délocalisée par un mécanisme de résonance des trois atomes d'azotes existants et la délocalisation de charge à travers les doubles liaisons dans les cycles benzéniques stabilise la coloration et c'est bien elle qui est responsable de la couleur violette du cristal violet. Dans les solutions basiques, le cation CV^+ se combine lentement avec les ions hydroxydes et forment un produit neutre incolore [5, 6].

I.1.2. Propriétés physico-chimique du cristal violet

Tout d'abord, ce colorant apparaît sous forme de poudre violette telle que nous remarquons sur la figure 13, cette couleur est d'autant plus foncée que le nombre de méthyle augmente au fur et à mesure, sa solubilité est de $4 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ (eau à 25°C), sa température de fusion est de 205°C et sa température de solidification est de 40°C , son coefficient d'extinction molaire est de $99000 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ [7].



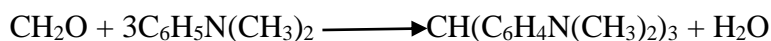
Figure 13. Photo du cristal violet

Le cristal violet tout comme le méthyle violet (2B) sont utilisés comme des indicateurs acide-base, dans un milieu fortement acide, qui peut être inférieur à 1, la couleur du cristal violet devient jaune et ceci est dû à la charge que porte la molécule, dans ce cas nous avons les trois atomes d'azote qui sont chargés positivement, dans le cas où nous avons un pH supérieur à 1, nous aurons une couleur verte qui sera prédominante qui est due au fait que les deux atomes d'azotes soient positivement chargés. Pour une solution neutre, les protons sont perdus avec perte d'un seul

azote chargé positivement en solution. Le cristal violet est aussi employé comme alcool dénaturé, aussi dans la coloration biologique et comme colorant textile et pour finir il est employé comme indicateur des sels de cuivre. Il est miscible dans l'alcool et le chloroforme, il est partiellement miscible dans l'eau [5, 7].

I.1.3. Méthode de production du cristal violet

Une procédure originale a été développée par Caro et Kern dans des conditions de laboratoires et qui consiste en une réaction chimique entre le diméthylaniline avec le phosgène qui va donner le 4, 4¹-bis (diméthylamino) benzophénone comme intermédiaire réactionnel qui va par la suite réagir avec le diméthylaniline une seconde fois en présence d'acide hydrochlorique et de l'oxychlorure de phosphore. Le colorant peut aussi être synthétisé par condensation du formaldéhyde et du diméthylaniline pour donner un colorant que nous nommerons leuco et qui est une forme réduite du cristal violet, tel qu'il est mentionné dans la réaction qui suit [8, 9].



I.1.4. Risques de contamination environnementaux en présence du cristal violet

Selon la fiche de données de sécurité (Safety data sheet) FDS, le cristal violet est noté comme toxique et dangereux, peut engendrer beaucoup de problèmes de santé ainsi que des problèmes environnementaux, il est corrosif, irritant, nocif et très dangereux, ce colorant peut provoquer des problèmes oculaires, c'est un produit cancérigène et reste très toxique pour la vie aquatique avec des effets néfastes. Il peut être absorbé par la peau et dans des conditions extrêmes suite à une large exposition, il peut engendrer des problèmes respiratoires. Lorsque le cristal violet se trouve dans un milieu aquatique, il peut interférer avec la pénétration de la lumière, ne la laissant pas traverser le milieu et perturber par la suite, l'activité photosynthétique des plantes aquatiques ce qui va réduire l'oxygène dissous et va perturber le cycle de la flore d'où la nécessité de dégrader ce polluant réfractaire.

I.2. Le colorant réactif Black five RB5

I.2.1. Structure chimique du réactif black five RB5

De formule chimique $C_{26}H_{21}N_5Na_4O_{19}S_6$, c'est un colorant acide synthétique et anionique, très utilisé dans l'industrie textile, il fait partie de la catégorie des colorants azoïques qui sont des composés aromatiques avec une ou plusieurs liaisons $-N=N-$ responsables de la couleur de ce dernier. Il apparaît sous forme poudreuse et noire, comme nous le voyons sur la photo qui suit [10, 11].



Figure 14. Réactif Black five.

La structure du réactif black five est comme suit

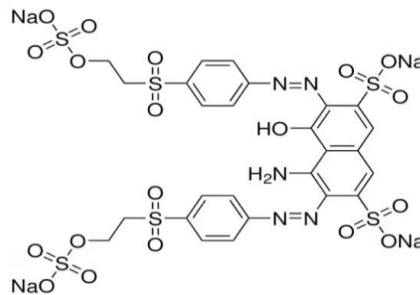


Figure 15. Structure chimique du réactif black five

Les colorants acides sont généralement très réactifs, solubles dans l'eau, possèdent des groupements azotés comme chromophore liés à d'autres groupes qui aident le colorant à former des liaisons covalentes avec les fibres textiles ainsi que d'autres colorants. L'exemple parfait de ce genre de cas est bien le réactif black five. Ce dernier possède des chromophores comme groupements azoïques, anthraquinone, triarylméthane, phthalocyanine, formazan, oxazine [12].

RB5 a été sélectionné comme un polluant modèle, en raison de la réaction de fixation incomplète sur la cellulose à cause d'une réaction compétitive entre la réaction de vinylsulfone avec la fibre et l'hydrolyse des groupes vinylsulfone donnant lieu au 2- hydroxyéthylsulfone.

Les groupes 2-hydroxyéthylsulfone ne réagissent pas avec les fibres entraînant ainsi une faible efficacité du processus de teinture, ce qui va entraîner un large rejet de ce colorant [13].

II. Techniques de traitement des eaux contaminées par effluents textiles

Le traitement des eaux est devenu un enjeu économique et politique, c'est une question de santé publique et de vie humaine. Cette source naturelle a besoin d'être préservée mais surtout d'être économisée et traitée par différentes méthodes que nous connaissons, nous citons des techniques physiques, chimique et/ou biologique.

II.1. Traitements physiques

- **La filtration membranaire**

La filtration membranaire est une technique nommée traitement tertiaire et qui consiste en la séparation de composés contenus dans un mélange liquide ou gazeux. La membrane a un rôle sélective en faisant passer certains composés et retenant d'autres sous l'effet d'une force motrice qui est la pression, comme montré dans la figure 16. Les paramètres pouvant influencer sur la filtration membranaire sont la distribution de la taille des pores, la nature et la forme de la membrane utilisée. Pour ce qui est de la filtration de la matière organique, généralement la filtration tangentielle est la plus exploitée dans ce cas, cette technique se présente un écoulement du mélange à filtrer d'une façon parallèle à la membrane. Nous avons en tout et pour tout quatre types de procédés membranaires à gradient de pression et qui sont la microfiltration (MF), l'ultrafiltration (UF), la nanofiltration (NF) et l'osmose inverse (OI), les types diffèrent selon la taille des pores. Nous verrons plus de détails dans la partie qui suit et qui traite le couplage photocatalyse hétérogène/filtration membranaire [14].

La nanofiltration et l'osmose inverse restent les techniques les plus adéquates pour l'élimination des colorants et de petites molécules organiques, la microfiltration retient plutôt les matériaux colloïdaux, l'ultrafiltration s'applique à la réduction de la DCO et les solides en suspension et se montre plus efficace qu'en combinaison avec la coagulation/floculation [15].

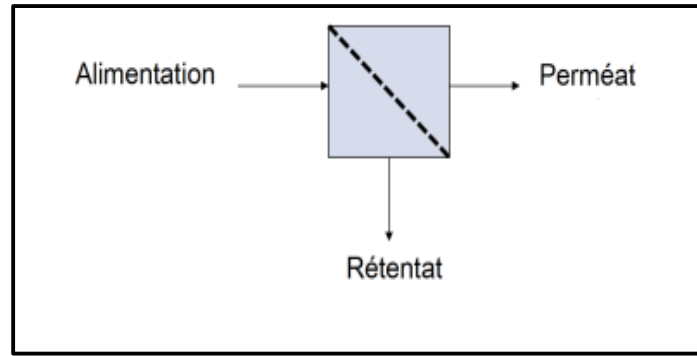


Figure 16. Schéma général d'un procédé membranaire [14].

- **La technique d'adsorption**

L'adsorption consiste en un procédé permettant la fixation des ions ou des molécules du corps adsorbé sur un substrat nommé adsorbant, c'est un phénomène de surface qui se déroule généralement sur des sites spécifiques nommés sites actifs et permet par la suite l'élimination de la couleur, du goût et aussi des odeurs. Cependant, cette technique connaît quelques limites et qui sont le fait qu'elle soit non destructive ce qui peut requérir des opérations de régénération assez coûteuses et le post-traitement des déchets. L'adsorbant le plus utilisé et le plus connu qui est le charbon actif et qui peut être fabriqué à partir de différentes sources, notamment des sources végétales riches en fibres cellulosiques telle que la noix de coco [1, 16].

II.2. Traitement biologique

Il s'agit de la biotransformation microbienne des colorants qui peut faire l'affaire car cette technique n'est pas toujours applicable sur les effluents industriels en raison évidemment de la forte concentration des eaux rejetées en teneur de polluants organiques ainsi que la toxicité des colorants entraînant la mort des microorganismes et au final, cette technique a pour inconvénient la génération de boues en une quantité importante qui nécessite par la suite un traitement [1].

II.3. Traitements physico-chimiques

Pour arriver aux méthodes de traitement, nous devons d'abord effectuer un prétraitement des eaux pour éliminer toute éventualité de présence de grande quantité d'éléments. Les étapes de prétraitements connues sont :

Le dégrillage et qui consiste en la rétention de toute matière volumineuse tels que les branches, les feuilles, les objets métalliques.

Le dessablage qui consiste à retenir les particules minérales de diamètre supérieur à 0.2 mm et de masse spécifique de l'ordre de 2.65g/cm^3 , comme le sable ou le gravier et qui vont sédimenter lors de leur passage dans des bassins et grâce à une vitesse de l'ordre de 0.3 m/s [8, 9].

Le dégraissage-déshuilage : ça consiste en la séparation des huiles et graisses vu que leur densité est inférieure à celle de l'eau [8].

Nous passons par la suite aux traitements primaires dont le but principal est l'élimination par décantation des matières minérales ou organiques en suspension et dont la densité est supérieure à 1g/cm^3 , ceci sous l'effet de la pesanteur [8].

- **Coagulation/floculation**

Par la suite, il y a ce que nous appelons les traitements secondaires et qui sont coagulation/floculation, c'est des traitements physico-chimiques. Ce procédé est utilisé pour rendre la décantation de la matière en suspension rapidement décantable, comme la plupart des particules dans ce cas précis sont des colloïdes, leur surface est chargée négativement donc des forces de répulsion sont exercées entre les particules et pour arriver à former des masses plus lourdes, il faudrait arriver à neutraliser les charges électrostatiques de répulsion par une technique de coagulation pour faciliter l'agglomération des colloïdes et donc cela nécessite l'ajout de coagulants tels que le sulfate d'aluminium hydraté qui est largement utilisé ou bien chlorure ferrique ensuite vient la floculation qui prend en compte les agrégats formés et va agir par un système de décantation ou bien filtration [1].

Le traitement des effluents textiles notamment les colorants ont souvent été réalisés par coagulation ainsi que par couplage de techniques d'oxydation ou d'ozonation/coagulation [1].

II.4. Couplage photocatalyse/traitement membranaire

C'est un procédé hybride impliquant une filtration membranaire et la photocatalyse, ce dernier est souvent nommé « réacteur photocatalytique membranaire ». Dans la littérature, plusieurs noms sont attribués à ce genre de procédé, notamment, « réacteur chimique

membranaire » noté (RCM ou CMR en anglais), nous trouverons aussi « photoréacteur membranaire » [17-19] .

Cette configuration peut être divisée en deux catégories, un réacteur avec un catalyseur en suspension dans la solution initiale et nous avons le cas où nous aurons un réacteur avec un catalyseur supporté sur la membrane. Dans le premier cas, la filtration membranaire peut être une étape pour la récupération du catalyseur destiné à la dépollution de l'eau. L'un des inconvénients majeurs de ce genre de processus est la détérioration des membranes, la diminution du flux sortant, c'est-à-dire le perméat ainsi que le colmatage des membranes, surtout quand la force exercée est la pression. L'une des solutions à ce genre de problème est l'application des systèmes photocatalytiques en couplage avec les procédés membranaires, ce qui va permettre dans cette situation de produire une oxydation des produits organiques par les radicaux libres à la surface et à travers les pores de la membrane. Cependant le choix de la membrane reste important [19, 20].

Dans tous les cas cités la membrane va avoir un rôle de barrière sélective qui va retenir les molécules à dégrader, ce qui donne une manière de plus de retenir nos polluants organiques avec la photocatalyse hétérogène, ce qu'il faut retenir c'est que la taille de molécule, la taille des pores de la membrane ainsi que ses caractéristiques comptent lors de l'application de cette technique [19].

II.4.1 RPMs et leurs designs

Comme citer ci-dessus, deux types de configuration ont été expliquées, dans ce travail, il été basé principalement sur le premier. Dans ce type de technique ou le photocatalyseur sera en suspension dans la solution initiale, trois approches s'avancent, la première est un système où la source lumineuse va directement irradier le module membranaire (a), la deuxième approche résulte dans le fait que la source lumineuse va irradier la solution initiale avant de passer à la filtration (b) et la dernière approche se résume à ajouter un deuxième réservoir entre le premier réacteur et système modulaire (c), ce réservoir sera irradié. Les figures ci-dessous illustrent ce qu'il a été expliqué.

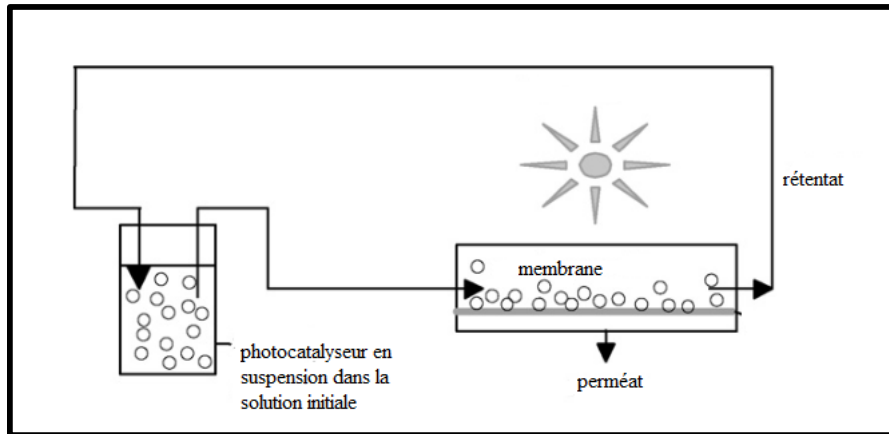


Figure 17. RPM utilisant un photocatalyseur en suspension et une source lumineuse irradiant le module membranaire [19].

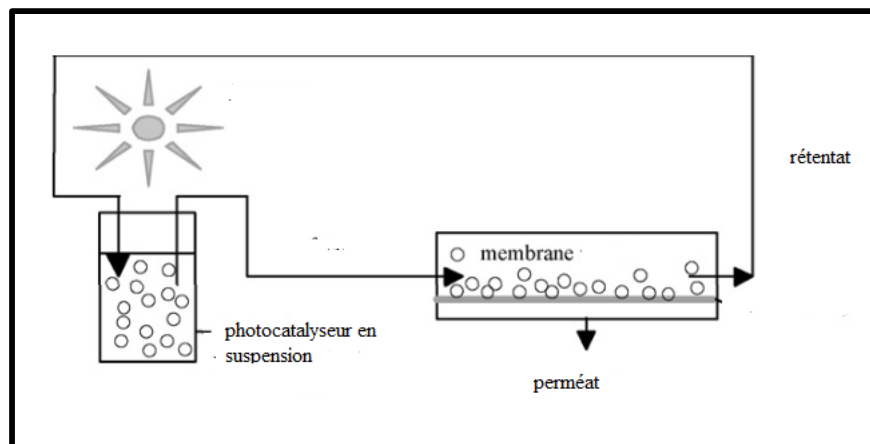


Figure 18. RPM utilisant un photocatalyseur en suspension et une source lumineuse irradiant directement la solution initiale [19].

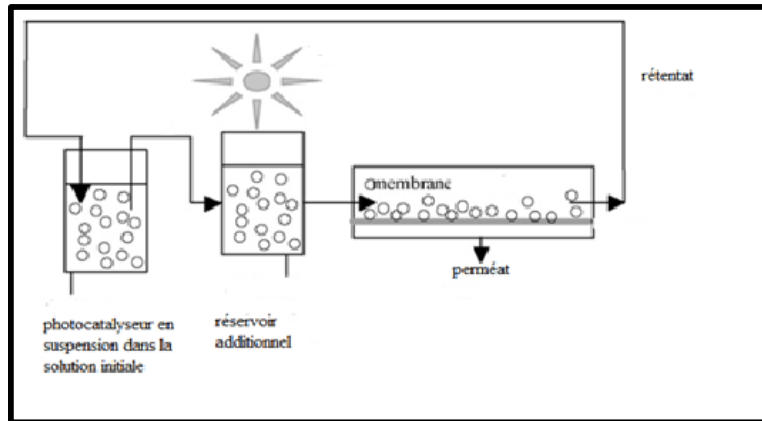


Figure 19. RPM utilisant un photocatalyseur en suspension et une source lumineuse irradiant le réservoir additionnel [19].

1- Paramètres qui rentrent en jeu lors de l'utilisation d'une membrane de filtration

Lors de l'utilisation d'un procédé membranaire, plusieurs paramètres sont nécessaires pour établir une étude dont l'objectif de minimiser les coûts et d'augmenter l'efficacité du procédé. Parmi les paramètres fondés que nous aurons besoin dans notre technique de couplage, nous citons les suivants :

a- Le mode de filtration

Les paramètres qui rentrent en jeu lors de l'utilisation de ce genre de système de couplage sont le débit, présence d'un flux en continu ou bien en lot, sans oublier le mode de filtration sur membrane poreuse, si le procédé est en mode de filtration frontale ou le flux sera perpendiculaire à la membrane utilisée ou bien en mode de filtration tangentielle, dans ce genre de situation, le filtrat passe et le concentrat s'accumule à l'extrémité, dans ces deux types de procédés, il se produira une accumulation de la matière sur la membrane, il se produira par la suite une formation d'un gâteau qui va provoquer le colmatage de la membrane, cependant, l'épaisseur du gâteau varie selon le mode de filtration, elle est plus grande dans le cas d'une filtration frontale ou la diminution du débit est plus significatif dans ce cas précis, tel que nous le constatons dans la figure 20 [16, 21].

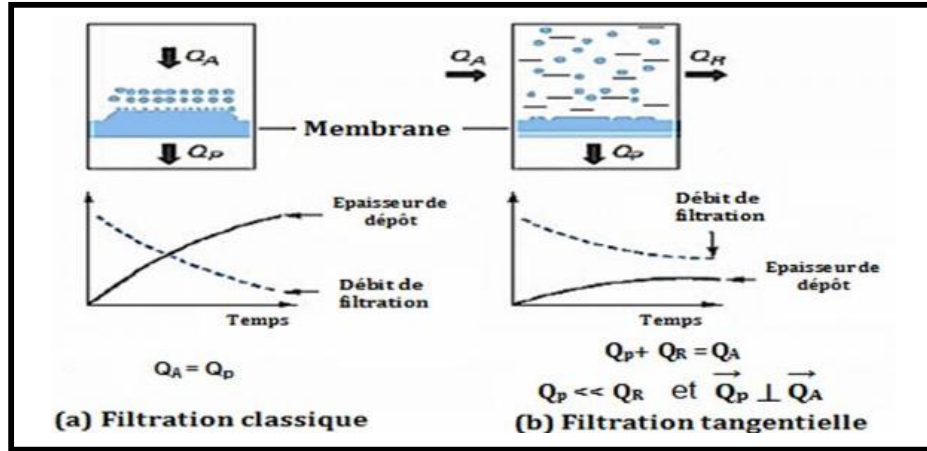


Figure 20. La filtration frontale et la filtration tangentielle [21].

b- La sélectivité de la membrane

La sélectivité de la membrane est importante, le type de cette dernière en dépend (feuille plane, membrane poreuse...), aussi la taille des pores des membranes (membrane de MF, UF, NF ou d'OI), la figure 21 illustre les types de membrane selon leurs tailles de pores et pour finir la lampe utilisée. Souvent le gradient de pression dirige ce système [19].

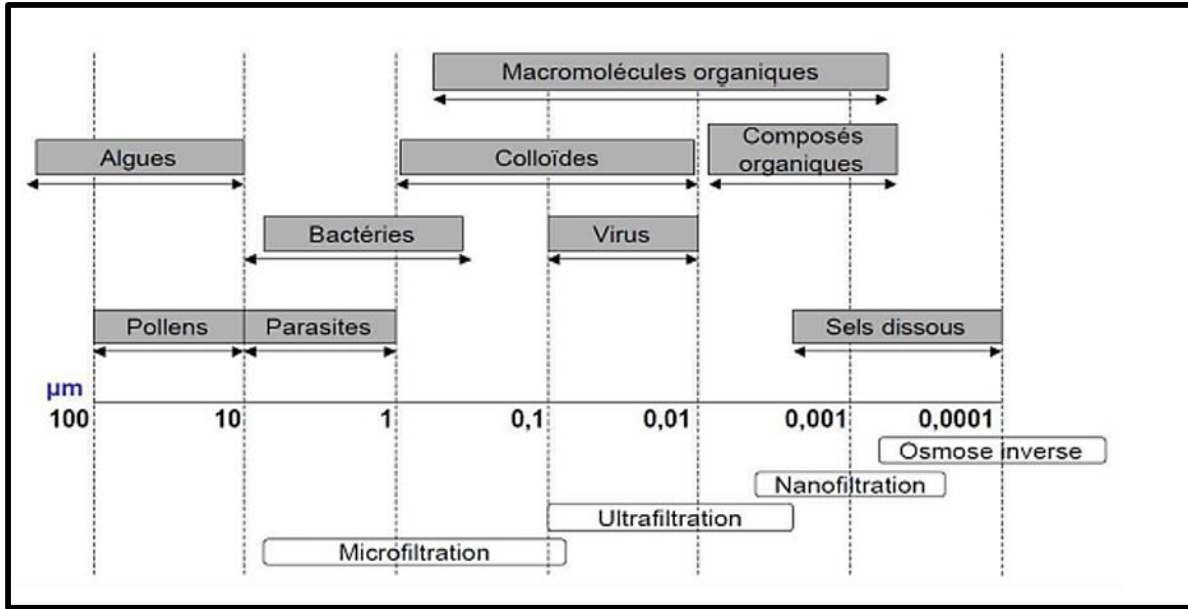


Figure 21. Sélectivité de la membrane selon la taille des pores.

c- La perméabilité de la membrane

Le débit-volume par unité de surface ou bien le flux de perméation est le rapport du débit de perméation par la surface de la membrane. Cette grandeur est souvent exprimée en $L \cdot h^{-1} \cdot m^{-2}$.

$$J = Qp/S \tag{51}$$

J : Flux de perméation $L \cdot h^{-1} \cdot m^2$

Q : Débit de perméation L/h

S : Surface de la membrane m^2

Cette notion qui est le flux de perméation dépend de la perméabilité de la membrane, de la différence de pression appliquée et de la quantité d'espèces retenues par la membrane au cours de la filtration. La perméabilité d'une membrane est définie comme suit

La perméabilité d'une membrane lui procure un caractère sélectif qui lui permettra le passage ou l'arrêt des espèces sous l'action d'une force qui peut être un gradient de pression, un gradient de potentiel électrique ou chimique ou bien un gradient de concentration [21].

Nous pouvons classer les perméabilités des catégories de membranes dans le tableau ci-dessous :

Tableau II.1. Ordre de grandeur de perméabilité [21]

Catégorie	Perméabilité à l'eau 20°C, A*		Perméabilité
	(m.s ⁻² .Pa ⁻¹)	(L.h ⁻¹ .m ⁻² .bar ⁻¹)	A, (m)
Microfiltration	1.4 * 10 ⁻⁹ à 2.8 * 10 ⁻⁸	500 à 10000 (voir plus)	1.4 * 10 ⁻¹² à 2.8 * 10 ⁻¹¹
Ultrafiltration	1.4 * 10 ⁻¹⁰ à 1.4 * 10 ⁻⁹	50 à 500	1.4 * 10 ⁻¹³ à 1.4 * 10 ⁻¹²
Nanofiltration	2.8 * 10 ⁻¹¹ à 2.8 * 10 ⁻¹⁰	10 à 100	2.8 * 10 ⁻¹⁴ à 2.8 * 10 ⁻¹³
Osmose inverse	8.3 * 10 ⁻¹² à 5.5 * 10 ⁻¹¹	3 à 20	8.3 * 10 ⁻¹⁵ à 5.5 * 10 ⁻¹⁴

Nous remarquons dans ce tableau ci-dessus que nous avons décrit une valeur de perméabilité à 20°C et une autre valeur de perméabilité indépendante de la température, cette valeur ne tient pas compte de la viscosité du fluide. Surtout tenir compte de quelle valeur de perméabilité nous discutons, c'est pour cela qu'il est important de noter qu'un écart de température de 1°C autour de 20°C correspond à 3% de correction du débit de perméation par degrés Celsius, qui correspond aussi à une augmentation inversement proportionnelle à celle de la viscosité du solvant utilisé [21].

Tel que nous l'avons cité ci-dessus, la viscosité d'un fluide dépend de la température et la loi d'Arrhenius décrit bien cela

$$\mu = \mu_0 \exp E_0 / RT \quad (52) \quad [21]$$

μ_0 : viscosité de l'état de référence

μ : viscosité à la température

E_0 : énergie d'activation du liquide à la température de référence,

Pour connaître la perméabilité à une autre température T(K) que 20°C, l'équation suivante nous permettrait de le déduire

$$J_t/J_{20} = A^*_t/A^*_{20} = \mu_{20}/\mu_t = \exp((E_0/293 \cdot R)) - (E_0/R \cdot T) \quad (53) \quad [21]$$

D'où la relation suivante :
Egale à 15675 J. mol⁻¹
R (8.314 J. mol⁻¹. K⁻¹) constante molaire des gaz

$$J_t / J_{20} = A^*_t / A^*_{20} = \exp(6.435 - 1885/T) \quad (54) \quad [21]$$

La valeur de perméation mesurée avant et après la filtration membranaire nous permet de tester les performances d'une membrane, si elle a perdu de sa performance ou pas lors du processus de filtration.

d- Calcul de l'indice de colmatage (indice fouling membrane) MFI

Tel que nous avons en parlé précédemment, lors de la filtration membranaire, nous aurons une baisse de performance de la membrane utilisée, ceci est due à plusieurs facteurs, notamment le colmatage de notre membrane, qui se résume en un dépôt de type gâteau, c'est-à-dire, que nous aurons un dépôt d'une couche ou de plusieurs couches ce qui entraînerait une résistance à l'écoulement et nous aurons par la suite la formation de cette couche qui est nommée gâteau [21].

Il peut aussi se produire ce que nous appelons la polarisation de la concentration et qui est un phénomène de formation d'une couche de solutés plus concentrée qui va s'accumuler sur une partie de la membrane et va engendrer ce que nous nommons un gradient de concentration et va générer un flux de diffusion entre la surface de la membrane et la solution. Nous parlerons de polarisation primaire qui est réversible dont le flux ne varie plus linéairement, ce type de polarisation se déroule au-delà d'une certaine pression. La polarisation secondaire, se produit lorsque nous avons un changement de phases des espèces accumulées, c'est-à-dire que les espèces ne seront plus solubles et nous aurons la formation de précipité et qui provoque le colmatage de la membrane [22, 23]

Les effets du colmatage sur la perméabilité de la membrane sont représentés dans la figure suivante :

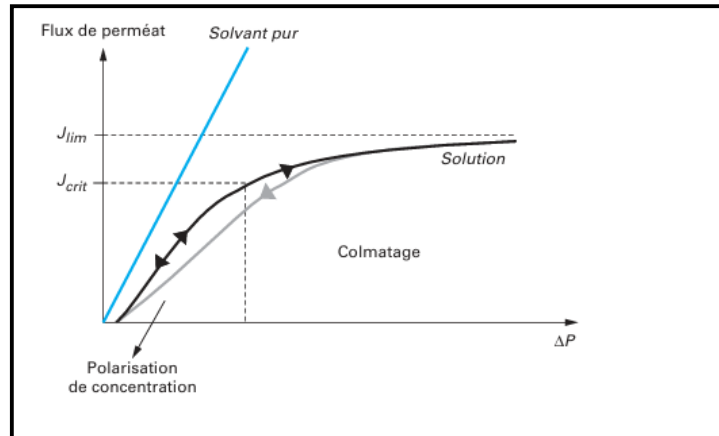


Figure 22. Effet du colmatage sur la perméabilité de la membrane utilisée.

La figure ci-dessus représente l'évolution du flux de perméat de la membrane utilisée lors de la filtration en fonction de la pression appliquée dont la variation détermine le phénomène qui se produit. D'abord, en présence d'un solvant pur, sans soluté à filtrer puis en présence d'espèces à filtrer. Nous remarquons, que selon la variation de pression et la concentration d'espèces à filtrer, nous aurons comme conséquences, soit un phénomène de polarisation de concentration qui en diminuant la pression devient réversible ou bien un phénomène de colmatage qui est irréversible [21].

Le pouvoir colmatant peut-être quantifié, nous parlons alors du MFI, (membrane fouling indice) qui est défini comme suit

$$FI = ((t_f - t_i) / t_f) * 100/t \quad (55) \quad [21]$$

t_i : temps nécessaire pour filtrer un volume en ml au temps $t=0$

t_f : temps nécessaire pour filtrer un volume au temps t

Pour une solution à filtrer très colmatante : $t_f \gg t_i$

$$FI \ll 100/t$$

III. Références :

1. cherif, y., *Traitement des colorants textiles par procédé floculation-coagulation*. Mémoire, Ecole nationale polytechnique d'Alger 2013.
2. Sekar, N., *Acid dyes*, in *Handbook of textile and industrial dyeing*, 2011, Elsevier. p. 486-514.
3. Christie, R.M. and J.L. Mackay, *Metal salt azo pigments*. *Journal of Coloration Technology*, 2008. 124(3): p. 133-144.
4. Shah, M.P., K.A. Patel, and S.S. Nair, *Microbiological removal of crystal violet dye by Bacillus subtilis ETL-2211*. *Journal of OA Biotechnol*, 2013. 2(9).
5. Mani, S. and R.N. Bharagava, *Exposure to crystal violet, its toxic, genotoxic and carcinogenic effects on environment and its degradation and detoxification for environmental safety*. *Journal of Environmental Contamination and Toxicology Volume 237*, 2016: p. 71-104.
6. Sharma Mona, S.M., A.K. Anubha Kaushik, and C. Kaushik, *Waste biomass of Nostoc linckia as adsorbent of crystal violet dye: optimization based on statistical model*. *Journal of International Biodeterioration & Biodegradation*, 2011.
7. KHAOULA, D. and D. CHABANE, *Etude comparatif entre l'élimination chimique et biologique d'un polluant organique (méthyl orange) en milieu aquatique*. Mémoire, University center of abdalhafid boussouf-MILA, 2023.
8. Thetford, D. and U.b. Staff, *Triphenylmethane and related dyes*. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 2000: p. 1-19.
9. Gessner, T. and U. Mayer, *Triarylmethane and diarylmethane dyes*. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 2000.
10. Jager, D., et al., *Degradation of Reactive Black 5 by electrochemical oxidation*. *Journal of Chemosphere*, 2018. 190: p. 405-416.
11. Ferreira, L.C., et al., *Photocatalytic oxidation of reactive black 5 with UV-A LEDs*. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2016. 4(1): p. 109-114.
12. Shah, M.P. and K.A. Patel, *Microbial degradation of reactive red 195 by three bacterial isolates in anaerobic-aerobic bioprocess*. *International Journal of Environmental Bioremediation & Biodegradation*, 2014. 2(1): p. 5-11.

13. Kumar, S.S., T. Muruganandham, and M.M. Jaabir, *Decolourization of Azo dyes in a two-stage process using novel isolate and advanced oxidation with hydrogen peroxide/HRP system*. 2014.
14. Couallier, E., *Filtration membranaire de composés organiques en phase aqueuse*. 2019, Université de Nantes, Faculté des sciences et des techniques.
15. Mansour, H.B., et al., *Les colorants textiles sources de contamination de l'eau: CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement*. *Revue des sciences de l'eau*, 2011. **24**(3): p. 209-238.
16. Cherif, L., *Master l'influence de la coagulation-floculation et décantation sur le prétraitement des eaux saumâtres*, A.B.B. university, Editor. 2011/2012.
17. Rivero, M., et al., *Membrane chemical reactor (MCR) combining photocatalysis and microfiltration for grey water treatment*. *Water Science and Technology*, 2006. **53**(3): p. 173-180.
18. Augugliaro, V., et al., *The combination of heterogeneous photocatalysis with chemical and physical operations: A tool for improving the photoprocess performance*. *Journal of photochemistry and photobiology C: Photochemistry reviews*, 2006. **7**(4): p. 127-144.
19. Mozia, S., *Photocatalytic membrane reactors (PMRs) in water and wastewater treatment. A review*. *Separation and purification technology*, 2010. **73**(2): p. 71-91.
20. Geissen, S.-U., et al., *Comparison of suspended and fixed photocatalytic reactor systems*. *Water science and technology*, 2001. **44**(5): p. 245-249.
21. AIMAR, P., P. BACCHIN, and A. MAUREL, *Filtration membranaire (OI, NF, UF, MFT)-Aspects théoriques: perméabilité et sélectivité*. 2010.
22. Apte, M. and C. Erdmann, *Indoor carbon dioxide concentrations, VOCs, environmental sensitivity association with mucous membrane and lower respiratory sick building syndrome symptoms in the BASE study: analyses of the 100 building dataset*. Lawrence Berkeley National Laboratory (LBNL) Report, 2002. **51570**.
23. Morin-Crini, N., G. Crini, and L. Roy, *Eaux industrielles contaminées*. 2017: Presses universitaires de Franche-Comté.

Chapitre III

Partie expérimentale

Ce chapitre sera consacré à la description du matériel et des produits utilisés, des montages expérimentés ainsi que les méthodes d'analyses exploitées.

I. Produits et réactifs chimiques

Dans le tableau ci-dessous, nous citons les différents produits chimiques utilisés lors de notre élaboration de cette thèse, ces derniers n'ont subi aucun prétraitement préalable.

Tableau III.1. Les différents produits chimiques utilisés lors de notre travail

Produits	Formule brute	Provenance
Réactif Black five	$C_{26}H_{21}Na_4N_5O_{19}S_6$	Sigma-Aldrich
Crystal violet	$C_{25}N_3H_{30}Cl$	Sigma-Aldrich
Sulfate de fer	$FeSO_4$	Fluka
Vanadate d'ammonium	NH_4VO_3	Fluka
Méthanol	CH_3OH	Fluka
Hydroxyde de sodium	$NaOH$	Problabo
Acide sulfurique	H_2SO_4	Fluka
Nitrate d'argent	$AgNO_3$	Fluka
Nitrate de manganèse	$Mn(NO_3)_2$	Fluka
Peroxyde d'hydrogène	H_2O_2	Merck
acide éthylène diamine tétra-acétique	$C_{10}H_{16}N_2O_8$ EDTA	Sigma-Aldrich
p-Benzoquinone	$C_6H_4O_2$	Sigma-Aldrich
Alcool isopropylique	C_3H_8O	Sigma-Aldrich
Ethanol	C_2H_5OH	Sigma-Aldrich
Phosphates de potassium	Na_2HPO_4	Sigma-Aldrich

Les solvants utilisés sont l'eau distillée et le méthanol.

II. Propriétés physico-chimique des colorants choisis

- **Cristal violet**

Dans le tableau ci-dessous, les propriétés physico-chimiques du cristal violet ont été représentées.

Tableau.III.2. Propriétés physico-chimiques du cristal violet

Propriétés physico-chimiques du cristal violet	
Formule chimique	$C_{25}H_{30}ClN_3$
Masse volumique	1.19 g/cm ³ à 20°C
Solubilité dans l'eau	50g/L à 27°C
pKa	9.4 à 25°C
Température d'ébullition	560.86°C
Température de fusion	205°C
λ_{max}	596 nm

- **Propriétés physico-chimiques du réactif black five**

Dans le tableau suivant, les propriétés, physico-chimiques du réactif black five ont été représentées.

Tableau.III.3. Propriétés physico-chimiques du réactif black five.

Propriétés physico-chimiques du réactif black five	
Formule chimique	$C_{26}H_{21}N_5Na_4O_{19}S_6$
Masse volumique	1,21 g/cm ³ à 20 °C
Solubilité dans l'eau	582 g/l à 22 °C
Température de fusion	>300 °C
λ_{max}	593 nm

III. Choix des photocatalyseurs

Les photocatalyseurs étudiés sont les suivants :

Nous commencerons par FeVO_4 ensuite nous avons procédé à son dopage par du manganèse pour obtenir Mn/FeVO_4 et par la suite, nous l'avons dopé par de l'argent pour avoir le Ag/FeVO_4 , par la suite nous avons aussi effectué l'étude du Ag_3PO_4 .

- **FeVO_4 , Ag/FeVO_4 et Mn/FeVO_4**

Les raisons qui nous ont permises de synthétiser ces trois photocatalyseurs sont les suivantes :

Tout d'abord, nous commencerons par dire qu'avant toute chose, nous avons choisi ces derniers selon la disponibilité des produits au sein du laboratoire ensuite, nous savons tous que beaucoup d'attention ont été apportées à la technologie Fenton, telle qu'il a été cité dans la partie bibliographique de notre travail de recherche. Dans un milieu homogène, beaucoup de désagréments ont été découverts, parmi ces inconvénients, nous avons le fait que nous devons travailler dans un pH entre 2-3, aussi, les ions ferriques doivent être séparés de la solution après le traitement, ce qui est couteux pour le laboratoire et pour finir, l'existence dans la solution d'agents complexant des ions ferreux, tels que les phosphates peuvent désactiver leur pouvoir d'oxydation [2]. Pour remédier aux problèmes cités, la réaction Fenton en milieu hétérogène est venue apportée ses fruits, récemment, beaucoup d'attention ont été apportées au fait de combiner les ions de fer avec d'autres ions pour former des entités plus stables avec une activité photocatalytique plus grandes, c'est ainsi que des photocatalyseurs ont été synthétisés à base de fer et de vanadium, en particulier, vu que ce métal (vanadium) a une bande gap qui peut lui permettre une absorption de la lumière visible car les électrons se trouvant dans son orbitale 3d peuvent être directement être excités parce que l'absorption dans ce domaine est souvent due à une transition des électrons se situant dans une orbitale d, le vanadium a une structure électronique adéquate et des propriétés chimiques particulière, présent dans le photocatalyseur FeVO_4 qui est considéré comme étant un bon semiconducteur, écologique dans toute la gamme de photocatalyseur à base de vanadium et coute moins cher si nous devons le comparer aux LnVO_4 et BiVO_4 [3, 4].

Cependant, le fait que le nombre d'oxydation du vanadium dans FeVO_4 soit égale à V, cela lui confère une faible absorption dans le domaine du visible, vu qu'il aura une configuration électronique comme suit $[\text{Ar}]3d^0$ d'où la nécessité de faire quelques modifications et de procéder à un dopage ou bien un couplage avec d'autres méthodes de traitement des eaux pour créer un effet de synergie.

- **pHpzc du photocatalyseur FeVO_4**

Pour faire l'étude du pH initial sur la dégradation photocatalytique du cristal violet par Photocatalyseur FeVO_4 , nous avons débuté notre expérimentation par faire l'étude du pHpzc ou bien point zéro charge de notre matériau qui signifie le point isoélectrique de la surface de notre matériau pour étudier différentes interactions se produisant entre les matériaux et le colorant, également, afin de prédire la charge de surface photocatalyseur qui a influencé le processus de photodégradation. Si le pH de traitement idéal sera inférieur au pHpzc, le matériau sera chargé positivement, dans le cas contraire, il sera chargé négativement.

Le mode opératoire qui a été pris en compte est le suivant, 0.2g de matériau sont ajoutés à 40 mL d'une solution de NaCl. Nous ajustons le pH utilisant 0,1 M de NaOH ou 0,1 M solution de HCl. Le mélange est laissé sous agitation continue à une vitesse de 350 tour/ mn, pendant 24h pour que l'équilibre thermodynamique soit établi, puis le pH final de chaque solution est mesuré. La figure 23 représente les résultats obtenus de ΔpH ($\text{pH}_{\text{initial}} - \text{pH}_{\text{final}}$) en termes de $\text{pH}_{\text{initial}}$ des photocatalyseurs synthétisés. La valeur du pHPZC de FeVO_4 est égal à 5,01.

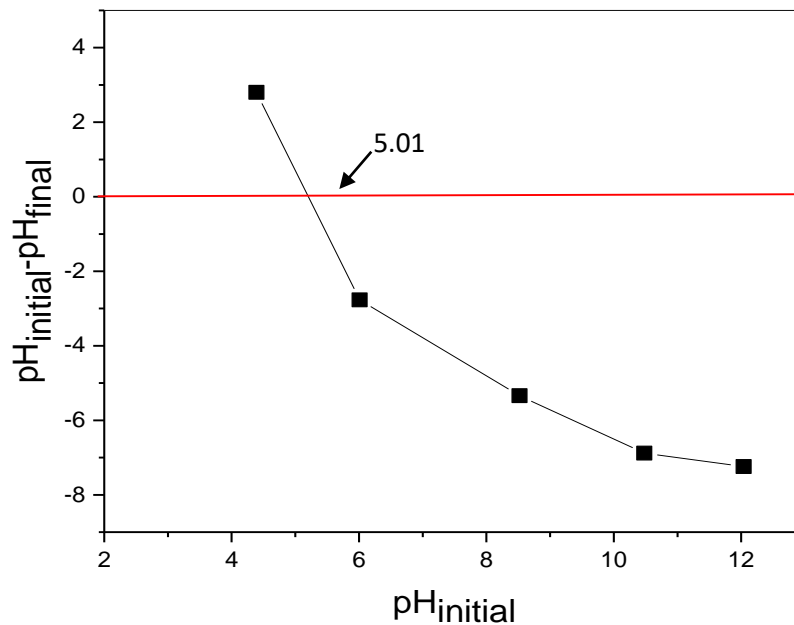


Figure 23. pH_{pzc} du matériau FeVO₄

(Conditions opératoires : NaCl : 40 mL, [HCl] : 0.1 M, [NaOH] : 0.1 M, FeVO₄ : 0.2g)

- **Ag₃PO₄**

Pour ce qui est du Ag₃PO₄, il faut dire que c'est un photocatalyseur qui a été répandu, ces dernières années, il a reçu dernièrement, une grande attention, spécifiquement lors de son efficacité sous lumière visible, d'où la possibilité d'exploiter cette grande partie du spectre. Bien que ses inconvénients tels que la présence de l'argent qui reste un élément instable car il peut être décomposé sous l'effet d'un flux d'irradiation, aussi ce semi-conducteur possède de large particule, malgré ça, il possède une très bonne activité sous lumière visible, sans oublier que les propriétés de l'argent et ses avantages restent remarquables, c'est un élément qui ne cause aucun danger et participe à la synthèse verte. La bande gap de ce semi-conducteur se situe généralement entre (2.39-2.54 eV) et il a un potentiel de valence positif [5].

- **pHpzc du photocatalyseur Ag_3PO_4**

L'un des paramètres à prendre en considération est bien le pHpzc qui va nous renseigner sur la charge de surface de notre photocatalyseur. Dans la figure qui suit, nous allons voir que notre pHpzc est égale à 8.75 qui est souvent entre une gamme de 7-8, tel que nous avons retrouvé dans la littérature [6].

Le protocole étant le suivant, 0.2g de matériau qui est Ag_3PO_4 est ajouté à 40 mL d'une solution de NaCl. Nous ajustons par la suite le pH utilisant 0,1 M de NaOH ou 0,1 M solution de HCl. Le mélange est laissé sous agitation continue à une vitesse de 350 tour/ mn, pendant 24h pour que l'équilibre thermodynamique soit établi, puis le pH final de chaque solution est mesuré.

La figure 24 représente les résultats obtenus de ΔpH ($\text{pH}_{\text{initial}} - \text{pH}_{\text{final}}$) en termes de $\text{pH}_{\text{initial}}$ des photocatalyseurs synthétisés. La valeur obtenue est de 8.75.

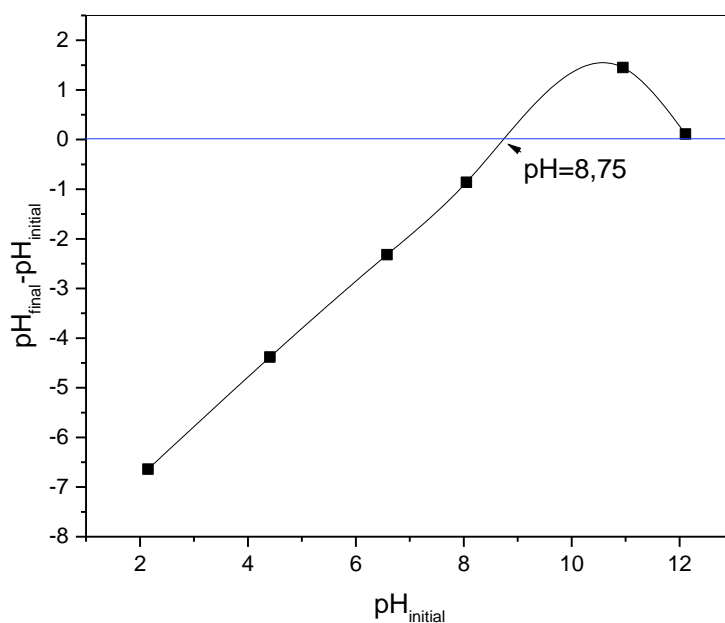


Figure 24. pHpzc du photocatalyseur Ag_3PO_4 .

(Conditions opératoires : NaCl : 40 mL, [HCl] : 0.1 M, [NaOH] : 0.1 M, Ag_3PO_4 : 0.2g)

IV. Méthode de synthèse des photocatalyseurs et les dispositifs expérimentaux

IV.1. Méthode de synthèse

- **Méthode d'infusion des feuilles d'olivier**

Tout d'abord, nous avons collecté des feuilles d'olivier près de la ville de Tlemcen se situant du côté ouest de l'Algérie, dans une région qui se trouve sur la route de Beni Mester. Ces feuilles d'olivier ont été soigneusement lavées à l'eau ultrapure puis séchées. Pour ce qui est de l'infusion, nous avons pesé 5g de ces derniers que nous avons mis dans 50 mL d'eau distillée et 200 mL de méthanol afin d'extraire les polyphénols qui sont divers et sont considérés comme deuxièmes composés important présents dans les végétaux et les plantes, les acides phénoliques présents dans les feuilles d'olivier sont de nature diverses, ils sont distingués par la présence de groupes carboxyliques et hydroxydes, nous pouvons aussi avoir des flavonoïdes qui sont eux aussi de la famille des polyphénols. Se trouvant dans les feuilles, ils constituent les antioxydants principaux dans ces dernières, les polyphénols ont une forte tendance à chélater les métaux, d'où l'idée de les utiliser comme agent complexant lors de notre synthèse sol-gel.

Pour finir notre synthèse, l'extrait obtenu a été filtré, notre solution et le filtrat obtenu étaient de couleur verte qui vire vers le marron.



Figure 25. L'extrait obtenu lors de l'infusion des feuilles d'olivier puis filtré.

- Synthèse des photocatalyseurs par voie sol-gel
- FeVO_4 , Ag/FeVO_4 et Mn/FeVO_4

Après avoir préparé l'extrait, nous avons procédé à la synthèse des matériaux par voie sol-gel, pour commencer, 0,05 mole de FeSO_4 ont été dissoutes dans 50 mL d'eau distillée après 0,05 mole de NH_4VO_3 ont été dissoutes dans 50 mL du même solvant, puis 10 mL de l'infusion ont été ajoutés au mélange précédent. Un pH 6 a été obtenu en ajoutant la quantité de NaOH à la solution, le mélange a été placé sous agitation magnétique pendant 4 h à 80°C , pour finir cette préparation obtenue a été lavée avec de l'eau distillée et de l'éthanol puis filtrée, nos photocatalyseurs se sont formés après 24 h de séchage à 100°C à l'étuve et puis calcinés à 600°C pendant 3 h avec un pas de $10^\circ/\text{min}$, afin d'obtenir le vanadium à un degré d'oxydation égale à V.

Pour utiliser le FeVO_4 en lumière visible, nous l'avons dopé avec Ag^+ (2%) et Mn^{2+} (2%) que nous avons synthétisé grâce à AgNO_3 et $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ présents au niveau du laboratoire. Ces derniers ont été ajouté par coprécipitation à la solution ci-dessus, en ajoutant dans un premier temps du AgNO_3 au mélange de NH_4VO_3 et FeSO_4 , puis les mêmes procédures sont suivies, c'est-à-dire que le pH a été modifié à 6 et l'agitation à 80°C est effectuée jusqu'à l'obtention du gel. Les mêmes étapes ont été élaborées pour le Mn/FeVO_4 .



Figure 26. Poudre de FeVO_4 obtenue après la modification du pH et calcination du produit.

- **Ag₃PO₄**

5g d'AgNO₃ ont été dissous dans 100mL d'eau distillée et 0,71g de Na₂HPO₄ dans 100mL d'eau distillée, la solution d'AgNO₃ a été ajoutée à la solution de Na₂HPO₄, puis 10 ml de l'infusion ont été ajoutées au mélange sous agitation constante à 80°C pendant 4 heures, enfin cette préparation a été lavée avec de l'eau distillée et de l'éthanol et filtrée, les particules se sont formées après 24 heures de séchage à 100°C.

IV.1.1. Caractérisation des photocatalyseurs synthétisés :

Afin de déterminer les produits obtenus et leurs puretés, des analyses quantitatives et qualitatives ont été établies, les méthodes de caractérisation effectuées sont l'analyse infrarouge à transformée de Fourier, analyse de diffraction rayons X, l'analyse de microscope électronique à balayage couplé à la dispersion d'énergie par rayons X, l'analyse de surface spécifique et la taille des pores par analyse Brunauer, Emmett et Teller (BET), l'UV solide pour déterminer la bande gap ainsi que la spectroscopie UV-visible pour déterminer l'absorbance, sans oublier la détermination du pH point zéro charge qui est importante.

- **Analyse infrarouge à transformée de Fourier**

L'étude a été faite au niveau de notre laboratoire de chimie inorganique et environnement de l'université de Tlemcen, le spectromètre infrarouge à transformée de Fourier utilisé est de marque Perkin-Elmer. L'analyse a été effectuée pour les quatre photocatalyseurs.

- **Analyse diffraction rayons X**

Cette analyse se trouve au niveau de la faculté de l'université de Tlemcen, au niveau du département de chimie, l'appareil utilisé (Rigaku Miniflex 600) comporte un générateur à haute tension, il fonctionne à 600W. Le logiciel d'analyse est le Miniflex Guidance et le logiciel de traitement est le PDXL2. Les conditions établies sont les suivantes, un balayage de 5° θ à 80° θ avec un pas de 0.02, ceci pour les quatre photocatalyseurs.

- **Analyse microscope électronique à balayage couplée à l'analyse de dispersion d'énergie rayons X (MEB/EDX)**

Cette analyse a été établie au niveau de l'université d'Angers, en France, au service commun d'imagerie et d'analyse microscopique de l'hôpital d'Angers. La technique appliquée consistait à déposer sur l'échantillon une fine couche de quelques nanomètres, des atomes arrachés à un morceau de métal qui est le platine par de l'argon ionisé dans une enceinte à vide pour augmenter la conduction des électrons au sein de l'échantillon. La tension d'accélération était de 7 kV à une distance de travail de 8 mm, avec des grossissements de 5000 x et le champ observé est de 1 μ m, ceci pour les quatre échantillons.

- **Analyse de surface et diamètre des pores par adsorption-désorption d'azote**

Cette étude a été effectuée au niveau du laboratoire de catalyse et de synthèse organique de l'université de Tlemcen. Pour définir la surface spécifique et le diamètre des pores des échantillons, l'analyse d'adsorption-désorption de N₂ par la technique Brunauer, Emmett et Teller (BET) est appliquée à 300 °C pendant 3 heures.

- **Analyse UV-solide**

Afin de déterminer la bande gap du matériau FeVO₄, il a été nécessaire d'établir une analyse UV-solide, au niveau du laboratoire de chimie des matériaux.

IV.2. Dispositifs expérimentaux

IV.2.1. Evaluation photocatalytique et mode de fonctionnement pour le FeVO₄

- **Dispositif photochimique**

Toutes les expériences ont été réalisées dans 300 mL de solution CV (10 ppm) dans un réacteur en verre borosilicaté à double paroi, sous une agitation constante à température ambiante à l'aide d'une lampe ultraviolette de type crayon UVP à faible pression de vapeur de mercure dans de l'argon à une irradiation de 254nm (25 W, 18 mA) ainsi qu'une lampe LED commerciale à 12 W. FeVO₄ a été ajouté à la solution dans l'obscurité sous agitation continue pendant 20 min pour établir l'équilibre entre le solide et la solution, aussi pour tester si notre photocatalyseur n'a pas d'effet d'adsorption du colorant après quoi la photodégradation a été

lancée pendant 180 min, un petit volume de solution CV a été prélevé à différents moments et centrifugé pendant 10 min à 20000 tr/min, le volume prélevé avant la photodégradation est nécessaire pour la mesure de l'absorbance et sera notée A_0 ensuite différents volumes du CV seront évalués à différents temps par mesure de l'absorbance à 560 nm dans un spectrophotomètre monochromatique ainsi que des balayages dans les deux gammes du spectre UV/visible ont été établis et par la suite nous pouvions suivre la cinétique de la dégradation photocatalytique de notre colorant en traçant $f(t) = C/C_0$ grâce à la loi de Beer Lambert qui dit $A = \epsilon.l.c$ avec $A=C$.

Pour marquer l'activité photocatalytique dans la lumière visible, $FeVO_4$ a été dopé par Ag^+ (2%) et Mn^{2+} (2%) et utilisés dans les mêmes conditions mentionnées ci-dessus.

Sans oublier que nous avons fait varier les paramètres tels que le pH, la masse du polluant et la concentration du photocatalyseur pour optimiser la photodégradation du CV.

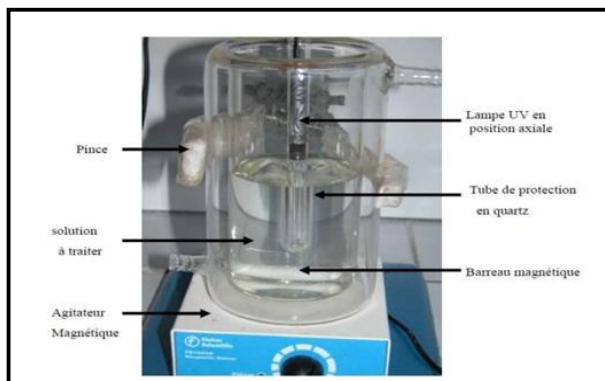


Figure 27. Dispositif expérimental utilisé lors du processus de photodégradation.

IV.2.2. Couplage indirect entre photocatalyse/filtration membranaire et mode de fonctionnement

Dans le but de récupérer le premier photocatalyseur qui est le $FeVO_4$ qui restait en suspension longtemps dans la solution, nous avons procédé à une ultrafiltration, utilisant une membrane de dessalement recouverte de carbonate de calcium qui a été recyclée en la faisant plonger dans une solution contenant de l'hypochlorite de sodium pour faire une attaque de Cl_2 , ceci durant une nuit [7].

Comme second but, nous avons pour objectif de finaliser le traitement déjà débuté sous lumière visible avec Ag/FeVO_4 utilisant la lampe LED de 12 W, nous avons procédé dans ce cas à une nanofiltration. Le pilote de filtration que nous avons utilisé est illustré dans la figure qui suit, il était installé dans le laboratoire groupe analyse et procédé à l'université d'Angers. Dans ce cas précis, nous avons procédé à une filtration tangentielle. (Schéma qui a été illustré dans la partie bibliographique, chapitre III)



Figure 28. Pilote de filtration GE Osmonics, de configuration UF/NF à l'échelle laboratoire.

- **Mode opératoire**

1. **Récupération du photocatalyseur FeVO_4**

Après avoir fini le traitement photocatalytique du crystal violet sous une lampe à 254 nm durant 180 min, nous avons obtenu une solution avec FeVO_4 en suspension, nous aurions mis beaucoup de temps à filtrer notre solution pour récupérer le FeVO_4 et procéder à une deuxième, voir même une troisième utilisation lors de la photodégradation, c'est pour cela que nous avons pensé à procéder à une UFfiltration, pour cela, avant de commencer n'importe laquelle procédure, nous avons mesuré la perméabilité de la membrane avant et après la filtration membranaire pour constater si notre matériau a eu un impact sur ce paramètre et conclure le caractère colmatant de notre photocatalyseur. Pour mesurer la perméabilité de la membrane, nous avons procédé comme suit :

En utilisant de l'eau déminéralisée, nous avons fait varier les pressions transmembranaires (bar), pris une éprouvette de 20mL, tout en déclenchant un chronomètre pour calculer le temps de remplissage de cette éprouvette, nous pourrions par la suite tracer le flux du perméat en fonction de la pression transmembranaire. Par la suite de ce calcul, nous pourrions appliquer la loi de Poiseuille

$$J_v = L_p \Delta P$$

J_v : flux du perméat

L_p : coefficient de filtration membranaire

ΔP : Pression transmembranaire

De la courbe nous pourrions déterminer le coefficient de filtration membranaire qui va nous permettre d'avoir des informations sur les propriétés de la membrane, la densité de la solution, le diamètre et le seuil de coupure (sc) qui est un paramètre important et indique la masse molaire pour laquelle 90% du soluté contenu dans la solution est retenu par la membrane, nous pouvons le mesurer en g/mol ou Dalton.

$$SC = (Dp_1/0.076)^{1/0.4}$$

Avec Dp_1 est le diamètre des pores en nm

$$Dp_1^2 = (Dp_0^2 \cdot Lp_1)/Lp_0$$

$$Dp_0 = 0.076 \cdot (200)^{0.4}$$

200 cm² est la surface de la membrane avant la filtration

Après avoir fini de mesurer la perméabilité de la membrane, nous avons procédé à la filtration de la solution restante et le gâteau qui s'est formé sur la membrane a été mis dans l'étuve pour être séchée puis nous avons gratté la membrane pour obtenir un maximum de photocatalyseur.

Nous avons dans la figure qui suit les différentes membranes avec leurs différentes caractéristiques.

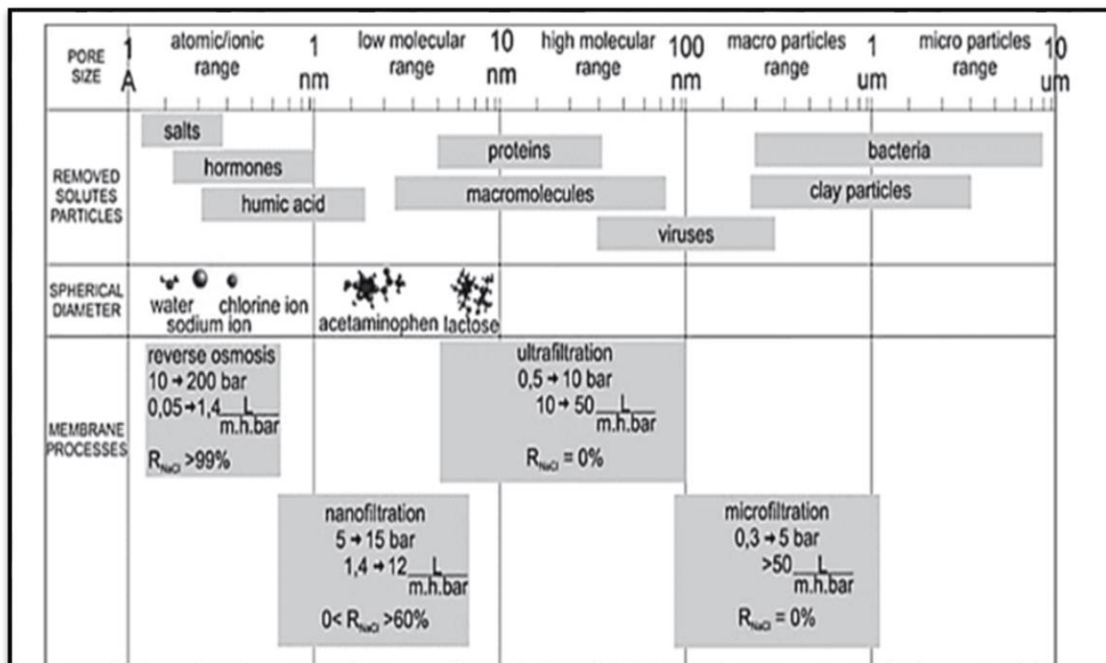


Figure 29. Différentes tailles de membrane avec leur perméabilité.

2. Finalisation du traitement déjà commencé sous lumière visible

Pour cette partie, nous avons aussi débuté le traitement photocatalytique sous lumière visible mais après 180 min de traitement, nous avons obtenu que 64% de performance, d'où la nécessité de continuer. Nous avons procédé à une nanofiltration en essayant deux types de membranes, une qui sera nommée NF90 et une autre MSO membrane (brazil), ceci pour essayer de faire une sélection afin de parvenir à une bonne rétention du colorant mais utilisant une pression transmembranaire assez petite.

Les mêmes procédures concernant les calculs de perméabilité ont été suivis dans cette partie, telle que nous avons cité dans la partie ci-dessus.

IV.2.3. Demande chimique en oxygène DCO

- **Mode opératoire**

La demande chimique en oxygène est calculée en mg/l, c'est la quantité en oxygène dissous qu'a besoin la matière organique chimique pour être oxydée. Cette notion va nous donner des

informations sur les polluants présents au sein de la solution, grâce à ce paramètre nous pourrions savoir si nous avons eu une dégradation complète ou partielle de notre polluant et nous pourrions parler de minéralisation ou pas, elle est équivalente à la quantité de l'oxydant consommée.

Dans un tube à essai, nous avons des solutions commerciales déjà préparée préalablement, elles contenaient, de l'acide sulfurique et du sulfate de mercure, auxquelles nous avons ajouté du bichromate de potassium et nos solutions pour mesurer la DCO, nous avons placé nos échantillons dans un thermoréacteur qui est un appareil qui intervient lors de la mesure de la DCO afin d'augmenter la température de chauffage et dans le but d'augmenter la vitesse de réaction.

Selon les normes et la réglementation européenne et algérienne, la norme de DCO en Algérie est fixée à 120 mg/L.

IV.2.4. Carbone organique total (COT)

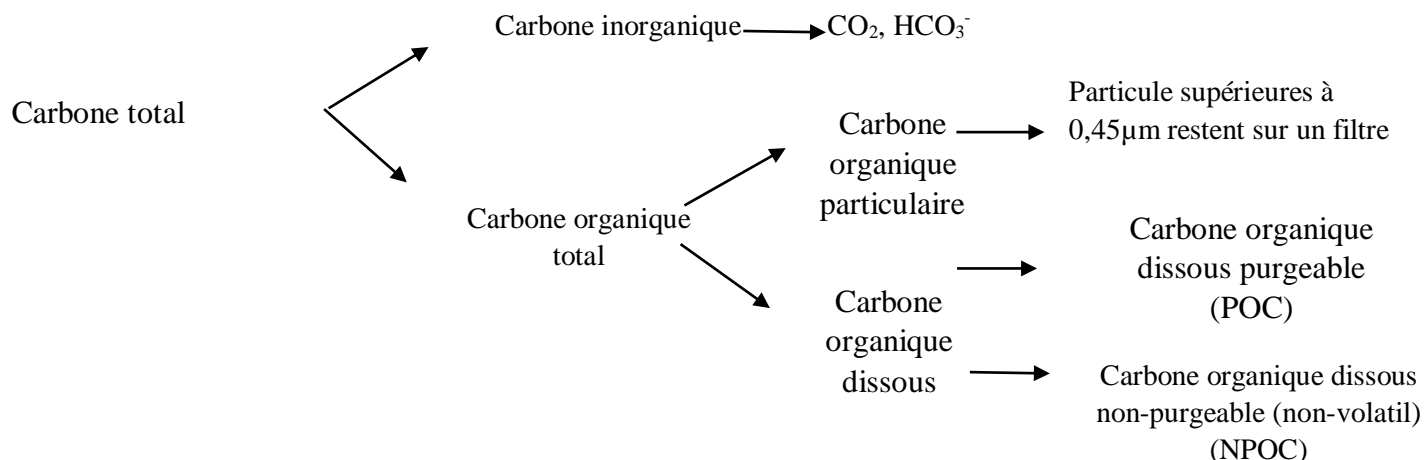
Le carbone organique total que nous noterons COT est un paramètre qui nous permet de connaître, si la dégradation s'est bien déroulée et connaître le taux de carbone inorganique libéré avant et après le processus photocatalytique ainsi que la solution obtenue après la filtration membranaire.

La référence qui existait au niveau du laboratoire pédagogique de l'université d'Angers est la suivante : TOC-L CSH/CSN, numéro 10947/U.A. Cette gamme présente une méthode d'oxydation par combustion catalytique à 680°C, elle permet un travail qui peut atteindre les 30000 mg/L de carbone et une limite de détection qui est de 4 µg/L avec un détecteur NDIR (détection IR non dispersive). L'intérêt de la combustion catalytique réside dans la capacité d'oxydation complète des molécules à faibles poids moléculaire mais aussi pour les particules non-solubles et polymères à haut poids moléculaire très difficile à oxyder. Les analyses nous permettent de déterminer le carbone total, le carbone inorganique, le carbone purgeable et le carbone non-purgeable.

Le carbone organique purgeable (POC) : C'est un carbone organique extrait en phase gazeuse par purge de l'échantillon aqueux.

Le carbone organique non-purgeable (NPOC) : C'est un carbone organique non-purgeable, c'est la somme du carbone organique restant en phase gazeuse après purge par un gaz, il est assimilable au COT pour un échantillon n'ayant pas de POC.

L'organigramme est le suivant



Nous distinguons différentes formes de carbone, nous avons le carbone organique total (COT), le carbone organique dissous (COD) ainsi que le carbone inorganique (CI). Il existe différentes mesures de carbone :

TC : carbone total, toute forme de carbone

$$\text{TC} = \text{IC} + \text{TOC} \text{ ou } \text{TC} = \text{IC} + \text{NPOC} + \text{POC}$$

Le carbone organique total (COT) est tout ce qui est NPOC et POC.

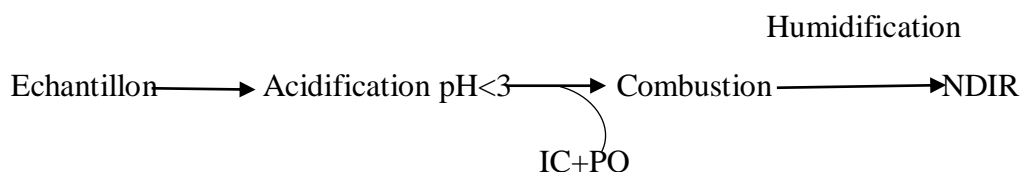
- **Mode opératoire**

Etape 1 : Pour ce qui est du mode opératoire entrepris, tout d'abord, l'échantillon à analyser est acidifié avec HCl pour atteindre un $\text{pH} < 2$ et purgé ensuite avec du O_2 pour éliminer le CO_2 formé, arriver à ce point-là, l'échantillon ne contiendra que carbone organique dissous.

Etape 2 : Un volume précis de l'échantillon est injecté dans un four à 680°C contenant un catalyseur Pt. Le carbone est oxydé et libéré sous forme de CO_2 . Le gaz vecteur entraîne le flux gazeux de CO_2 , le long d'un circuit éliminant la vapeur d'eau par refroidissement et les halogènes puis entre dans un détecteur IR qui va mesurer la

concentration de CO_2 permettant, via la courbe de calibration de déduire une concentration massique en carbone de l'échantillon et le TOC est obtenu par soustraction de la valeur du TC et de CI de l'échantillon. La surface du pic suite au signal accepté par l'analyse infrarouge sera proportionnelle à la concentration de carbone de l'échantillon.

Ce qui est important, c'est que lors de la mesure du carbone organique non-purgeable (NPOC) dans des eaux ou bien des échantillons contenant une composante de carbone inorganique assez importante par rapport au carbone total, des erreurs peuvent subvenir suite aux soustractions, dans ce cas précis, le TOC est mesuré par la méthode NPOC qui est la suivante :



En purgeant les échantillons par ajout de l'acide, l'CI est converti en CO_2 et extrait complètement de l'échantillon. Le POC peut alors être perdu et c'est pourquoi le TOC sera le NOPC.

Ces méthodes de travail ont été pris du manuel de manipulation de l'appareil TOCL CSH/CSN par Shimadzen au niveau du laboratoire d'enseignement à Angers.

IV.2.5. Evaluation photocatalytique du photocatalyseur Ag_3PO_4

- **Dispositif photochimique**

Pour le test photocatalytique du Ag_3PO_4 , le réactif black five (RB5) a été utilisé comme polluant organique qui est un colorant anionique et azoïque, le RB5 a une grande stabilité et est largement utilisé dans l'industrie textile.

Toutes les expériences ont été réalisées dans 500 ml (20 ppm) de solution de RB5 sous agitation constante à température ambiante en utilisant une lampe stylo proche visible à 375 nm à faible pression de vapeur de mercure dans l'argon (25 W, 18 mA, 254 nm) pour l'irradiation afin de comparer l'efficacité avec une lampe LED 12 W. Ag_3PO_4 a été ajouté à la solution dans

l'obscurité sous agitation continue pendant 20 min pour établir l'équilibre entre le solide et la solution, après quoi la photodégradation a commencé et un petit volume de solution RB5 a été prélevé à différents moments et centrifugé. La photodégradation du RB5 a été évaluée en mesurant l'absorbance à 593 nm [1].

Cette partie était dédiée aux expérimentations réalisées, propriétés des colorants textiles qui sont le RB5 et le CV, méthode de synthèses des photocatalyseurs (FeVO_4 , Ag/FeVO_4 , Mn/FeVO_4 et Ag_3PO_4), analyses et caractérisations établies (IR, DRX, MEB-EDX, BET, UV-solide) dans des conditions qui ont été décrites, aussi les testes photocatalytiques effectués et le couplage photocatalytique/filtration membranaire réalisés puis les analyse DCO et COT.

V. Références :

1. Saroyan, H., H.Saroyan, D.Ntagiou and K.Rekos, *Reactive black 5 degradation on manganese oxides supported on sodium hydroxide modified graphene oxide*. Journal of Applied Sciences, 2019. 9(10): p. 2167.
2. Kuznetsova, E., *Heterogeneous catalysis in the Fenton-type system FeZSM-5/H₂O₂*. Applied Catalysis B: Environmental, 2004. 51(3): p. 165-170.
3. Yang, M., *Advanced strategies for promoting the photocatalytic performance of FeVO₄ based photocatalysts: A review of recent progress*. Journal of Alloys and Compounds, 2023. 941: p. 168995.
4. Deng, J., *FeVO₄ as a highly active heterogeneous Fenton-like catalyst towards the degradation of Orange II*. Journal of Applied Catalysis B: Environmental, 2008. 84(3-4): p. 468-473.
5. Promnopas, S., W.Promnopas, W.Maisang and S.Wannapop. *Synthesis of Ag₃PO₄/Ag₄P₂O₇ by microwave-hydrothermal method for enhanced UV-visible photocatalytic performance*. Journal of Scientific Reports, 2023. 13(1): p. 4742.
6. Pham, X.N., *Ag₃PO₄-Supported Magnetic Hydroxyapatite Composite as Green Photocatalyst for the Removal of Cationic and Anionic Dyes from Aqueous Solution*. Journal of Chemical Engineering & Technology, 2021. 44(10): p. 1850-1862.
7. Pontié, M., *Old RO membranes: solutions for reuse*. Journal of Desalination and Water Treatment, 2015. 53(6): p. 1492-1498.

Chapitre IV

Caractérisations des matériaux

Ce chapitre va joindre la partie précédente avant d'entamer tout type de tests réalisés. Cette partie englobe, la description et le résultat de différentes méthodes de caractérisation établies, en joignant par la suite une discussion de chaque analyse établie.

I. Caractérisation des matériaux à base de FeVO_4

I.1. Caractérisation par Diffractions des rayons X des matériaux FeVO_4 , Ag/FeVO_4 et Mn/FeVO_4

Les diffractogrammes de FeVO_4 et ceux de FeVO_4 monodopé à l'argent et au Manganèse (Figure 30) montrent des pics de diffraction à 2θ de 16.81° , 24.43° , 25.26° , 27.89° , 27.93° , 29.31° , 33.28° et 35.72° correspondant à des plans comme suit (110), (120), (012), (0-12), (2-22), (-201), (103) et (110), ces résultats coïncident bien avec la base de donnée JCPDS01-070-3939 . Ceci indique que le réseau de FeVO_4 est un réseau triclinique avec un groupe d'espace. Les paramètres de la maille sont $a = 6.67430 \text{ \AA}$ $b = 8.006390 \text{ \AA}$ $c = 9.192448 \text{ \AA}$ $\alpha = 96.650002^\circ$ $\beta = 106.570000^\circ$ $\gamma = 101.599998^\circ$ avec un volume $V = 453.291820 \text{ \AA}^3$. Nous avons aussi la présence de l'hématite Fe_2O_3 qui correspond aux plans de maille suivant (012) et (110) obtenus à des angles 2θ de 27.89° et 24.43° , ce qui pourrait être bénéfique lors de la réaction de décontamination photocatalytique de notre polluant organique [5]. Nous avons aussi l'obtention de pics de diffraction qui correspondaient à V_2O_3 et V_2O_5 . Nous noterons aussi que ce photocatalyseur est de type-n.

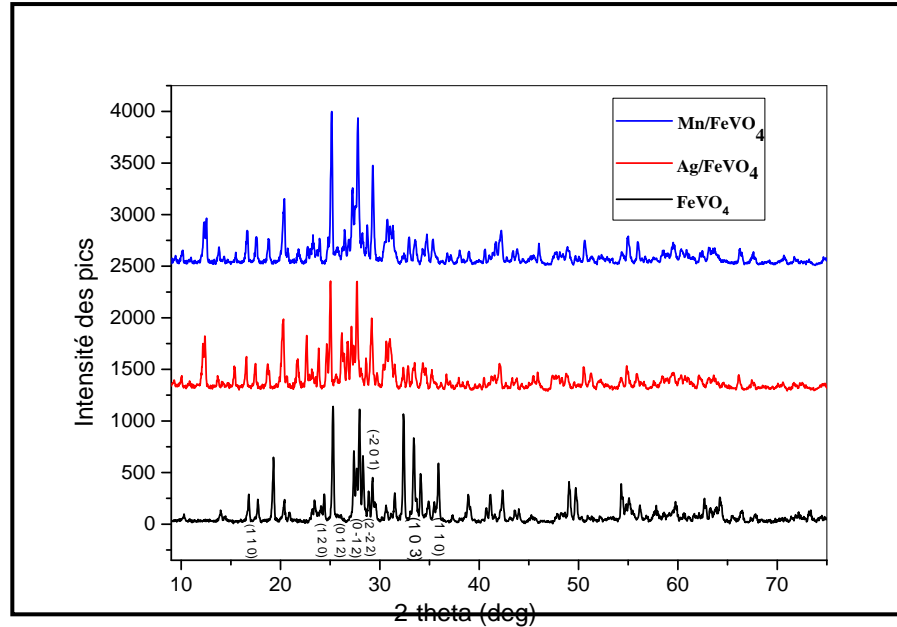


Figure 30. Diffractogrammes RX des photocatalyseurs, FeVO_4 , Ag/FeVO_4 et Mn/FeVO_4 .

I.2 Caractérisation par FT-IR

Les trois photocatalyseurs préparés par voie sol-gel ont été analysés par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier dans un domaine allant de $4000\text{--}500\text{ cm}^{-1}$. Les spectres infrarouges des trois échantillons de photocatalyseurs, Ag/FeVO_4 , FeVO_4 et Mn/FeVO_4 montrent une superposition des trois matériaux précisément dans le domaine qui va de 1108.93 cm^{-1} jusqu'à 450 cm^{-1} et qui indique un domaine caractéristique de nos échantillons. Une bande caractéristique à la liaison VO_4 apparaît à 970 cm^{-1} dans les trois matériaux, cette bande indique un mode de vibration d'élongation symétrique de ce groupement. Entre 916.09 et 832.87 cm^{-1} , apparaissent les bandes caractéristiques des liaisons suivantes V-O et $\text{V-O}\cdots\text{Fe}$ et qui indiquent aussi des vibrations d'élongation[6].

Pour ce qui est de la liaison V-O-V , elle apparaît entre 510 et 490 cm^{-1} et nous l'attribuons à une vibration de déformation de cette liaison [7].

Les bandes d'absorption qui apparaissent entre 676.84 cm^{-1} et 832 cm^{-1} sont assignées aux liaisons V-O-Fe et O-Fe respectivement [6].

Pour ce qui des bandes apparaissant dans la région entre $1633\text{-}1625\text{ cm}^{-1}$ sont souvent attribuées aux vibration d'élongation de la molécule d'eau ainsi que la vibration de déformation de la liaison OH [6].

La présence de l'oxyde de manganèse apparait probablement dans le spectre d'absorption IR (c) et qui indique la présence d'une bande entre $600\text{-}500\text{ cm}^{-1}$ et qui peut être attribuée à l'oxyde de manganèse Mn-O [8].

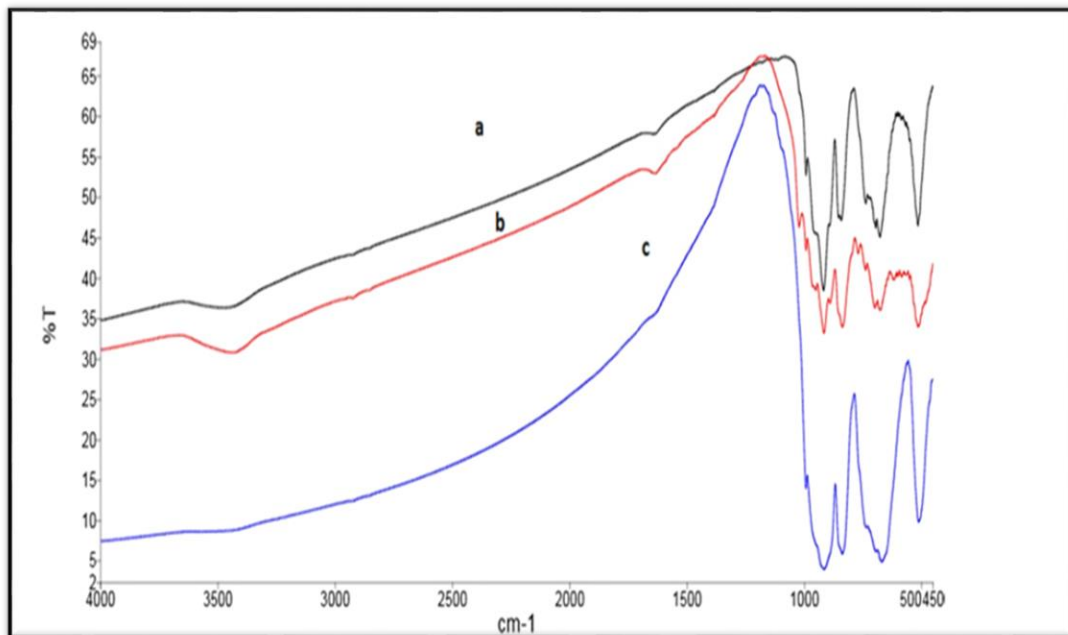


Figure 31. Spectre infrarouge de (a) : Ag/FeVO_4 , (b) : FeVO_4 et (c) : Mn/FeVO_4 .

I.3 Caractérisation par le microscope électronique à balayage (MEB) couplé à la microanalyse X (EDX)

Les images obtenues sont représentées dans la figure 34. Pour ce qui de l'image MEB du FeVO_4 qui apparait dans la figure 32.a, nous remarquons, la présence de particule sphériques avec des diamètres de particules allant de 100 à 200 nm, avec formation de pores, pour ce qui des images MEB du Ag/FeVO_4 , nous avons obtenu des formes irrégulières, des tiges qui sont en grande majorité, ainsi que des sphères, nous supposons pouvoir dire des nanotiges ou bien des nanosphères, tel qu'il a été cité dans l'article suivant [9].

En ce qui concerne les images MEB du Mn/FeVO₄, tel qu'il apparaît dans la figure 33.c, nous remarquons l'apparition de formes irrégulières, comme des agrégats, l'image MEB a démontré une formation de macrospores au sein du Mn/FeVO₄.

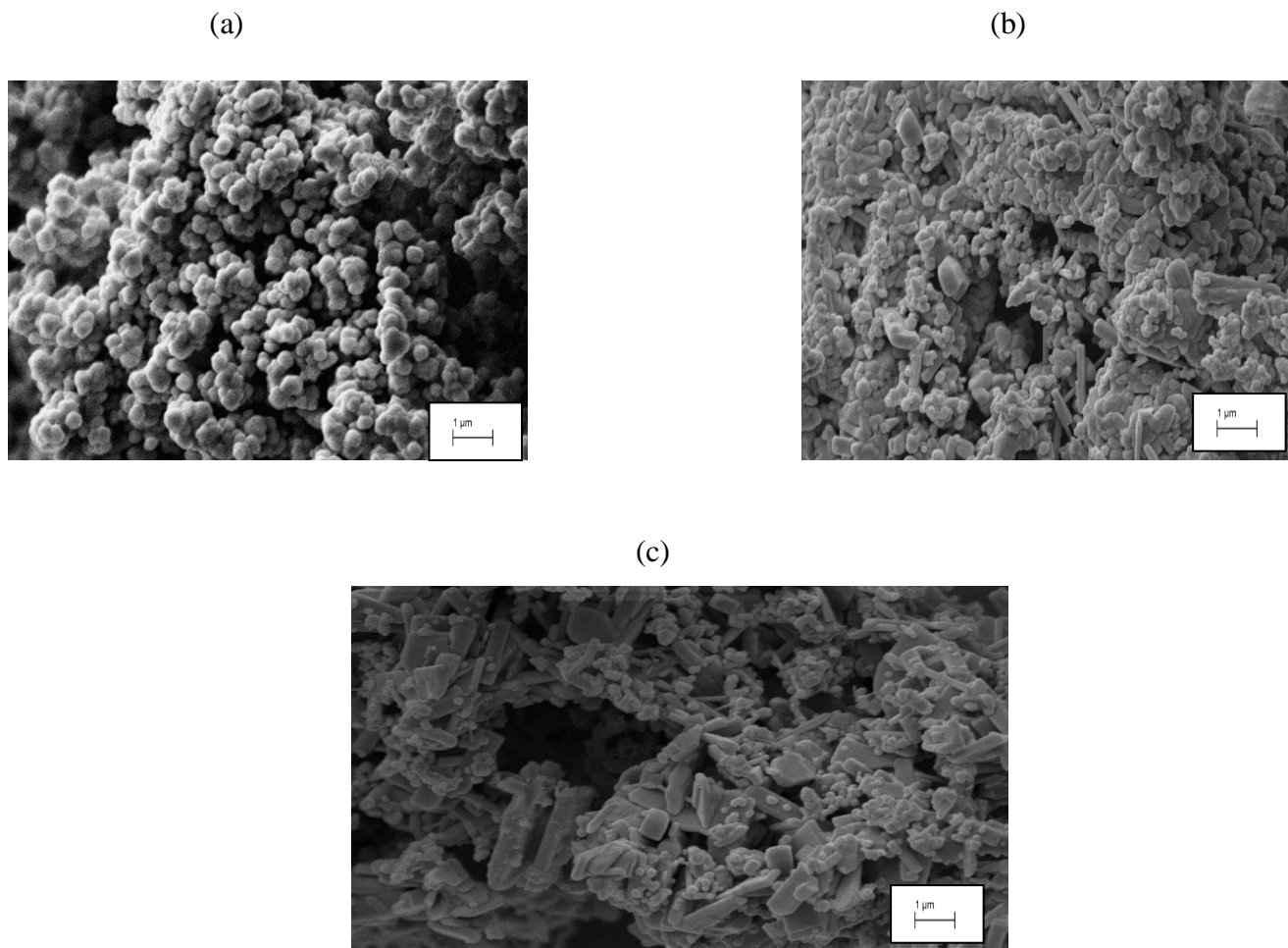


Figure 32. Images MEB des trois photocatalyseurs (a) : FeVO₄, (b) : Ag/FeVO₄ et (c) : Mn/FeVO₄.

Nous passons maintenant aux spectres EDX établis et qui ont confirmé la présence de nos éléments au sein de nos photocatalyseurs.

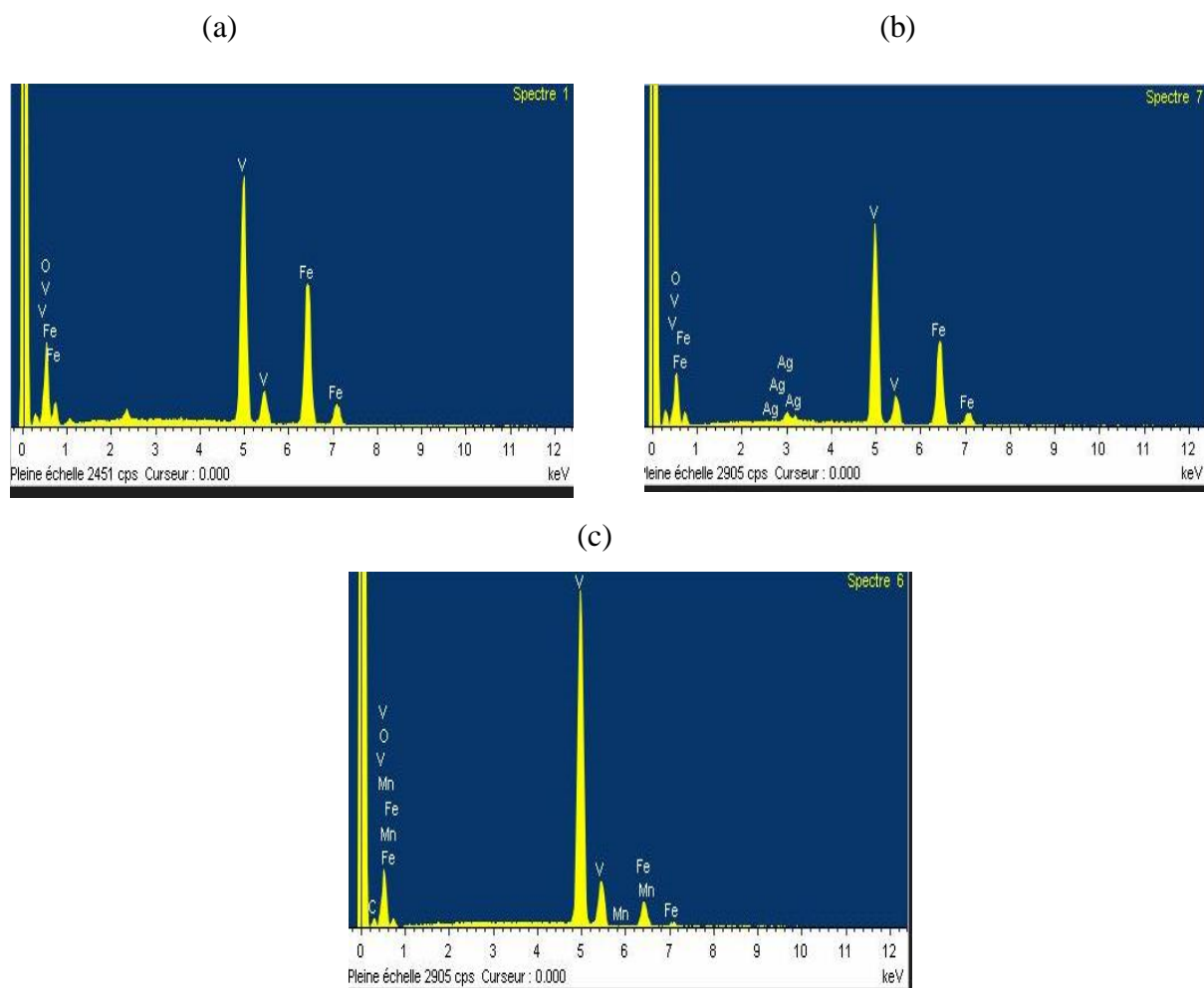


Figure 33. Spectre EDX des trois échantillons (a) : FeVO₄, (b) : Ag/FeVO₄ et (c) : Mn/FeVO₄.

Les tableaux qui suivent montrent le pourcentage atomique et massique de chaque élément présent dans nos photocatalyseurs obtenus grâce à l'analyse EDX qui consiste à recevoir les photons émis par les matériaux suite à une excitation électronique et suivant l'énergie nous pouvons caractériser l'élément qui va nous permettre de l'identifier par la suite.

En ce qui concerne le tableau II et III dans la partie qui suit, nous ne pouvons pas ignorer le pourcentage atomique et massique obtenu en ce qui concerne le vanadium, nous n'avons pas obtenu un mélange équimolaire entre le fer et le vanadium, le rapport Fe/V est de 0.64 dans le tableau II et il est de 0.13 dans le tableau III, selon la référence THE SURFACE SEGREGATION BEHAVIOR OF MANGANESE AND NICKEL IN IRON et suivant un

modèle de ségrégation, lorsque nous avons une liaison entre le soluté et les lacunes ayant une faible énergie et que le soluté se diffuse d'une façon plus rapide que le solvant, un enrichissement en soluté se produit près des lacunes ou bien nous pouvons affecter ça à un changement brusque de température lors de la synthèse qui a provoqué cette apparition de lacune et a pu former majoritairement l'oxyde V_2O_5 [10]. Aussi, nous pouvons supposer qu'il y a eu un échange de cationique entre le vanadium et le fer, qui a pu induire à l'enrichissement du matériau en vanadium.

Tableaux. IV.1 Pourcentage massique et atomique des matériaux obtenus grâce aux spectres EDX I : $FeVO_4$, II : $Ag/FeVO_4$ et III : $Mn/FeVO_4$.

(I)

Elément	%Masse	%Atomique
O K	29.15	57.86
V K	33.70	21.01
Fe K	37.15	21.13
Totaux	100.00	

(II)

Elément	%Masse	%Atomique
C K	7.19	16.68
O K	28.74	50.05
V K	36.43	19.92
Fe K	25.83	12.88
Ag L	1.82	0.47
Totaux	100.00	

(III)

Elément	%Masse	%Atomique
C K	1.86	5.11
O K	22.71	46.71
V K	65.82	42.52
Mn K	0.21	0.13
Fe K	9.40	5.54
Totaux	100.00	

I.4. Analyse et mesure de la surface spécifique par adsorption-désorption d'azote

Afin d'étudier la surface spécifique et la taille des pores des échantillons, cette analyse a été réalisée. Il ressort clairement de la figure 34 que le photocatalyseur FeVO₄ pur et dopé présente des isothermes de type III dans le cas de FeVO₄, ceci en se référant à la classification IUPAC, ce qui suggère la présence d'un pourcentage élevé de structures non poreuses. Pour ce qui du Mn/FeVO₄ et Ag/FeVO₄, les isothermes obtenus sont attribués à des isothermes de type II, ce qui suggère qu'il y a un pourcentage élevé de structures macroporeuses ou non poreuses. Les surfaces spécifiques des échantillons sont de 2,9450 m²/g pour FeVO₄, 3,8932 m²/g pour Mn/FeVO₄ et 8,5354 m²/g pour Ag/FeVO₄. Il y a une augmentation de la surface spécifique, aussi une augmentation de la tailles des pores qui était de 115.4466 nm dans le cas de FeVO₄ et 702.9542 nm dans le cas d'Ag/FeVO₄ [12].

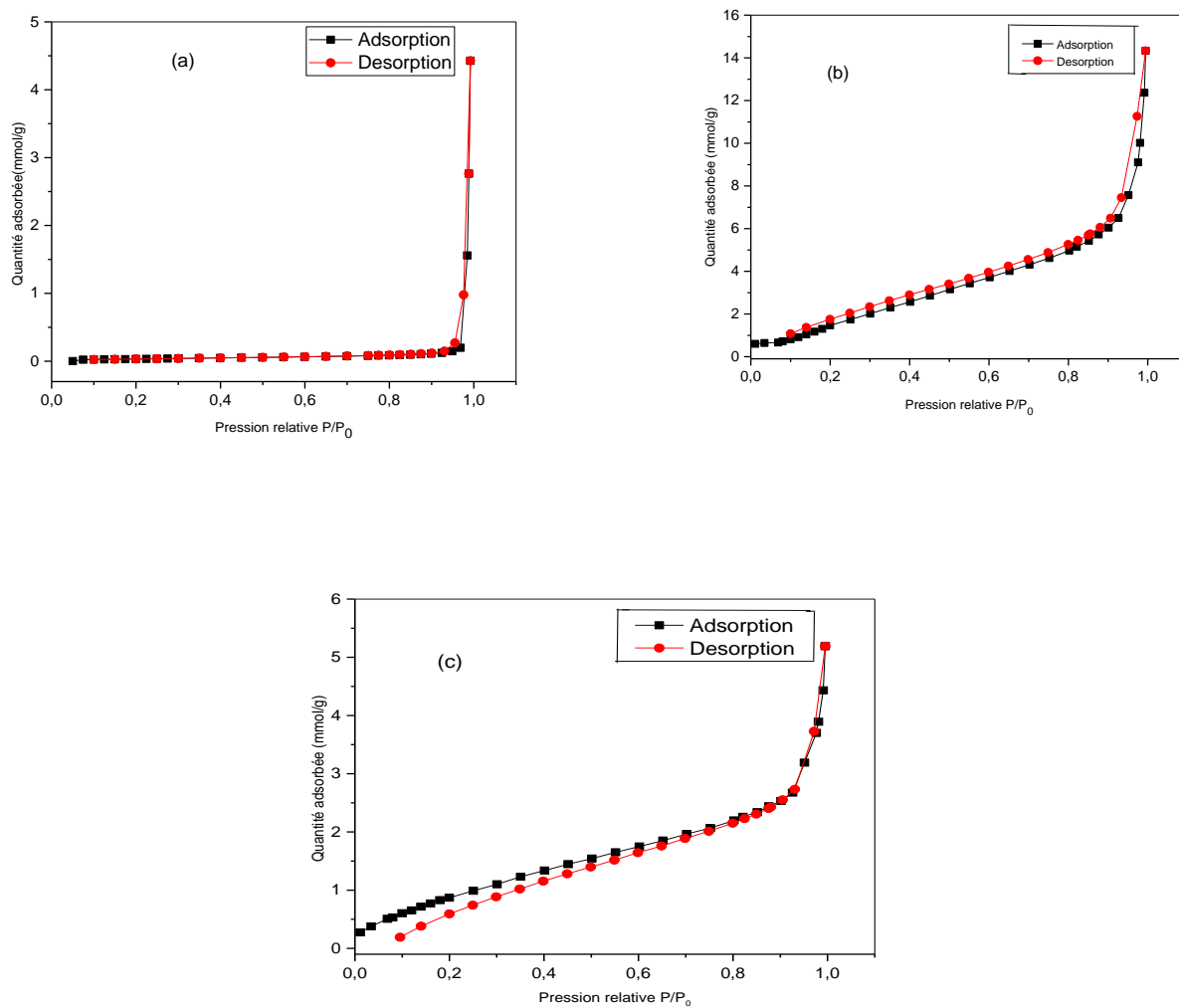


Figure 34. N_2 adsorption/désorption de (a) : $FeVO_4$, (b) : $Ag/FeVO_4$ et (c) : $Mn/FeVO_4$.

II. Caractérisation du matériau Ag_3PO_4

II.1. Caractérisation par Diffractions des rayons X

La figure qui vient représente le diffractogramme DRX de Ag_3PO_4 préparés par la méthode sol-gel en utilisant des extraits de feuilles d'olivier. Tous les pics de diffraction apparaissent à $2\Theta = 20,88^\circ, 29,70^\circ, 33,29^\circ, 36,59^\circ, 47,79^\circ, 52,70^\circ, 55,02^\circ, 57,28^\circ, 61,64^\circ,$ et $71,90^\circ$ et qui correspondaient aux plans suivants (110), (200), (210), (211), (310), (222), (320), (321), (400) et (421) qui pourraient être affectés à la phase cubique, selon JCPDS01-070-3939. D'après la figure, nous avons, l'absence d'impuretés telles que Ag_2O et Ag , cela implique que les matériaux sont préparés avec une grande pureté.

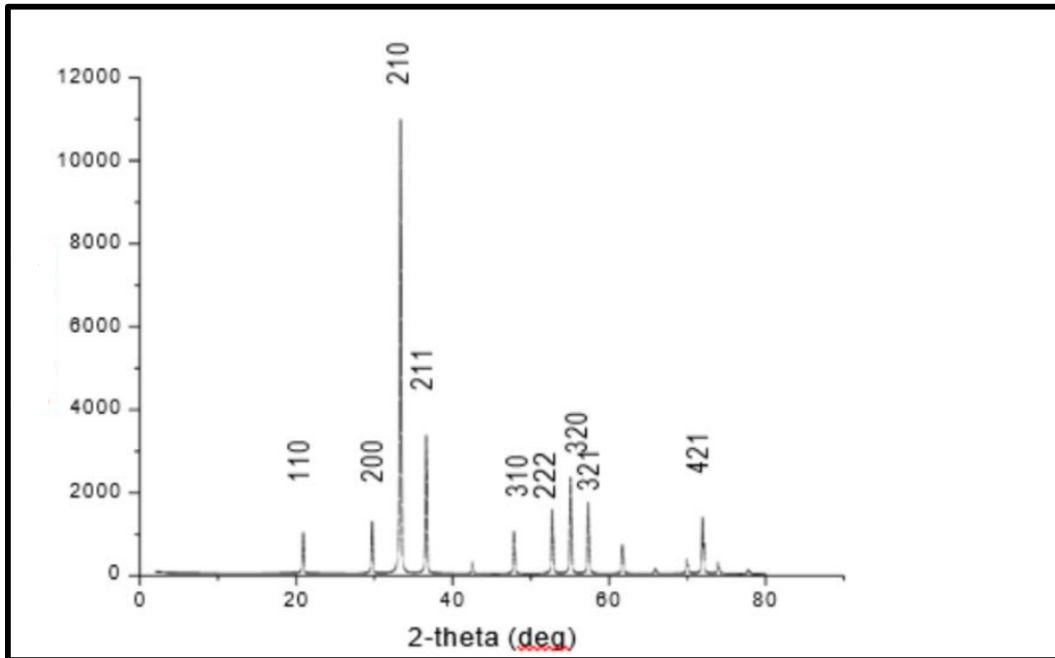


Figure 35. Diffraction RX du photocatalyseur Ag_3PO_4 .

II.2 Caractérisation par FT-IR

La figure suivante montre le spectre infrarouge de Ag_3PO_4 préparé par méthode sol-gel pour voir les différentes liaisons dans le matériau. L'existence des bandes à 550 cm^{-1} , 1010 cm^{-1} et 678 cm^{-1} prouvent respectivement la présence de liaisons P-O-P et O=P-O. La bande à 3300 cm^{-1} est attribuée à la vibration d'élongation du groupe hydroxyle.

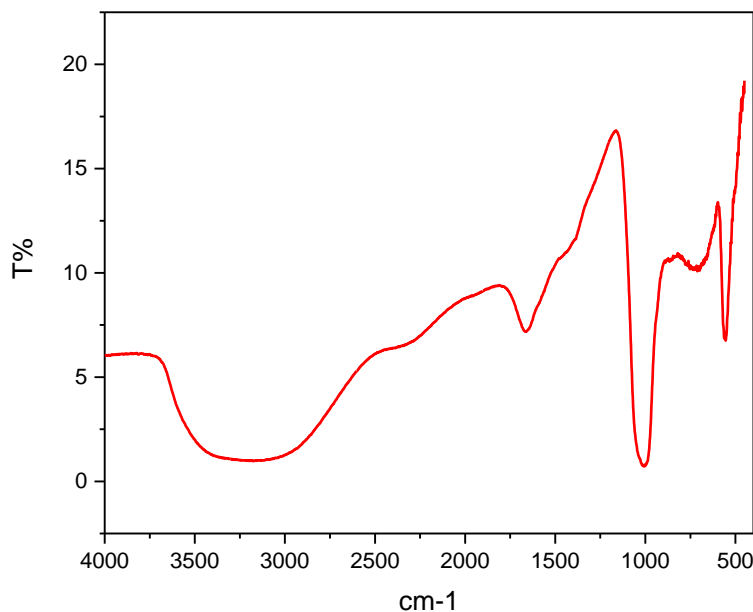


Figure 36. Spectre Infrarouge du photocatalyseur Ag_3PO_4 .

II.3 Caractérisation par le microscope électronique à balayage (MEB) couplé à la microanalyse X (EDX)

Les images MEB de Ag_3PO_4 apparaissent sous une forme sphérique, semi-sphériques et irrégulière, certaines sont connectées avec des particules sous formes de tiges. Généralement la taille de ces particules se situent entre 200 et 350 nm [11]. Le spectre EDX confirme la présence des phosphates, de l'argent et de l'oxygène, aussi le résultat a confirmé la pureté de l'échantillon avec seulement la présence de ces éléments cités.

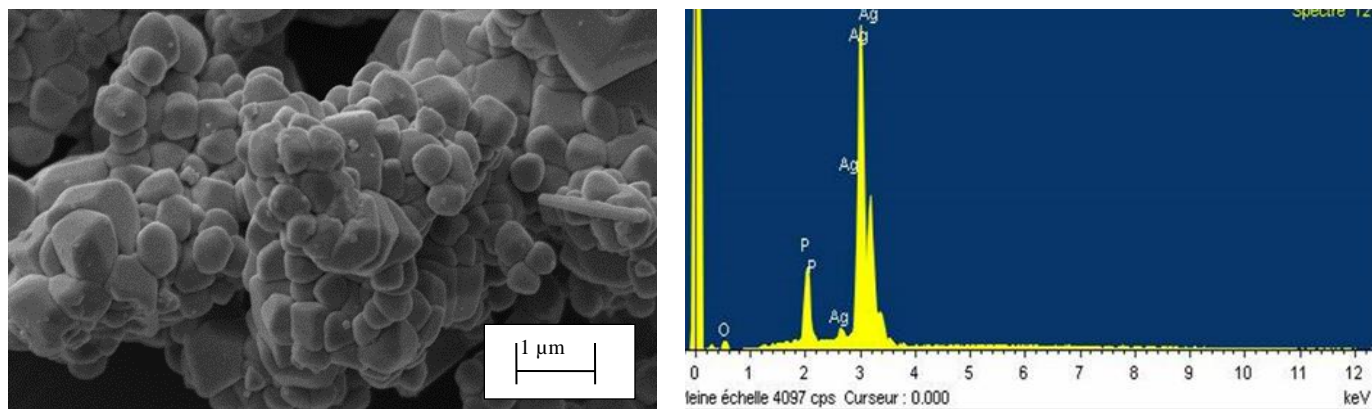


Figure 37. Image MEB et spectre EDX de Ag_3PO_4 .

Ce chapitre englobe les méthodes de caractérisations effectuée après la préparation des photocatalyseurs qui ont fait l'objet d'étude de cette thèse. Ces analyses quantitatives et qualitatives de ces échantillons ont été nécessaires pour supposer des résultats lors des tests que nous verrons par la suite. Différentes méthodes ont été entrepris, notamment, l'infrarouge à transformé de Fourier, la diffraction rayons X, le microscope électronique balayage couplé à l'EDX et l'analyse de surface et diamètre des pores par adsorption-désorption d'azote .

III. Références:

1. Kuznetsova, E., *Heterogeneous catalysis in the Fenton-type system FeZSM-5/H₂O₂*. Journal of Applied Catalysis B: Environmental, 2004. 51(3): p. 165-170.
2. Yang, M., *Advanced strategies for promoting the photocatalytic performance of FeVO₄ based photocatalysts: A review of recent progress*. Journal of Alloys and Compounds, 2023. 941: p. 168995.
3. Deng, J., et al., *FeVO₄ as a highly active heterogeneous Fenton-like catalyst towards the degradation of Orange II*. Journal of Applied Catalysis B: Environmental, 2008. 84(3-4): p. 468-473.
4. Promnopas, S., et al., *Synthesis of Ag₃PO₄/Ag₄P₂O₇ by microwave-hydrothermal method for enhanced UV-visible photocatalytic performance*. Scientific Reports, 2023. 13(1): p. 4742.
5. Zainuri, M. *Hematite from natural iron stones as microwave absorbing material on X-band frequency ranges*. in *IOP conference series: materials science and engineering*. 2017. IOP Publishing.
6. Ma, X.-H., et al., *Facile synthesis of amorphous FeVO₄ nanoparticles as novel cathode materials for sodium-ion batteries*. Journal of Alloys and Compounds, 2018. 768: p. 181-189.
7. Chen, H., et al., *Improved visible light photocatalytic activity of mesoporous FeVO₄ nanorods synthesized using a reactable ionic liquid*. Chinese Journal of Catalysis, 2019. 40(5): p. 744-754.
8. White, W.B., C. Vito, and B.E. Scheetz, *The mineralogy and trace element chemistry of black manganese oxide deposits from caves*. Journal of Cave and Karst Studies, 2009. 71(2): p. 136-143.
9. Sajid, M.M., et al., *Morphological effects on the photocatalytic performance of FeVO₄ nanocomposite*. Nano-Structures & Nano-Objects, 2020. 22: p. 100431.
10. Wayman, M. and J. Gray, *The surface segregation behavior of manganese and nickel in iron*. Acta Metallurgica, 1974. 22(3): p. 349-355.
11. Wang, Y., et al., *Enhanced visible light-driven photocatalytic performance and stability of Ag₃PO₄ by simultaneously loading AgCl and Fe (III)*. Applied Surface Science, 2020. 507: p. 145067.

12. Meng, L., et al., *Enhanced electrochemical performance of a promising anode material FeVO₄ by tungsten doping*. *Ceramics International*, 2020. 46(13): p. 21360-21366.
13. Pontié, M., *Old RO membranes: solutions for reuse*. *Desalination and Water Treatment*, 2015. 53(6): p. 1492-1498.

Chapitre V

Résultats et discussions

Dans ce dernier chapitre de la thèse, nous tenons à faire part de nos différents résultats obtenus au cours de ce travail de recherche. Nous présenterons les différents tests et discuterons les différents aspects.

I. Dégradation du cristal violet par photocatalyse hétérogène

I.1. Spectre d'absorption du cristal violet et sa courbe d'étalonnage

Tout d'abord et avant de commencer toute manipulation, nous avons procédé à une détection des bandes d'absorption du cristal violet à un pH libre (6.04) et une concentration de ce dernier de 6 ppm, pour cela nous avons effectué un balayage UV-visible de ce colorant et ce dernier a présenté trois bandes, la première à 210 nm et la seconde à 300 nm correspondantes à la transition $\pi \longrightarrow \pi^*$, la troisième qui est intense et qui apparaît à 590 nm dans le domaine du visible, correspondant à la transition $n \longrightarrow \pi^*$ et c'est elle qui est responsable de la couleur du cristal violet. Les groupes chromophores du cristal violet sont les trois benzènes présents dans sa structure et le groupement auxochrome se trouvant au sein de la molécule est le carbone central, les bandes sont représentées sur la figure qui suit.

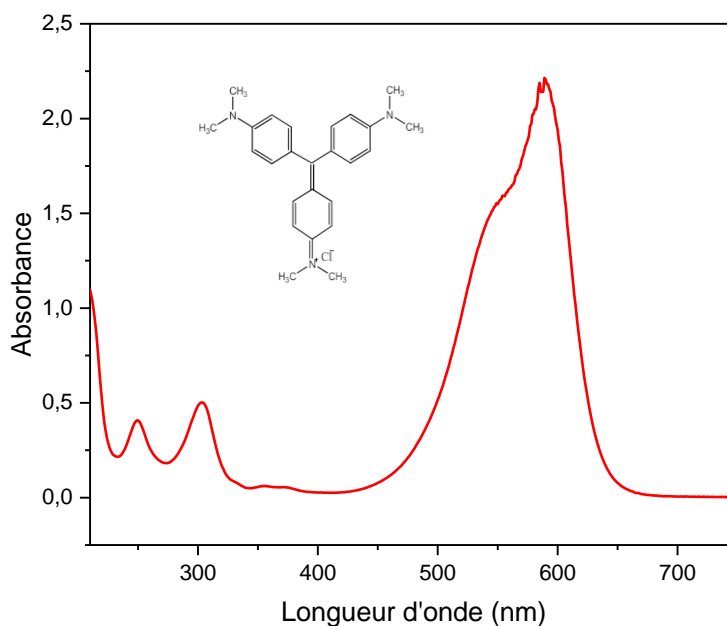


Figure 38. Spectre UV-Visible du colorant Cristal Violet en solution

Pour vérifier la loi de Beer-Lambert, nous avons tracé une courbe d'étalonnage à différentes concentrations connues, puis nous avons effectué la mesure des absorbances de ces différents échantillons pour tracer la courbe comportant les absorbances en fonction des différentes concentrations (1, 2.5, 5, 7.5 et 10 ppm). Les résultats sont présentés à travers la courbe présente dans la figure 39. Toutes les mesures d'absorbance ont été effectuées à 590 nm.

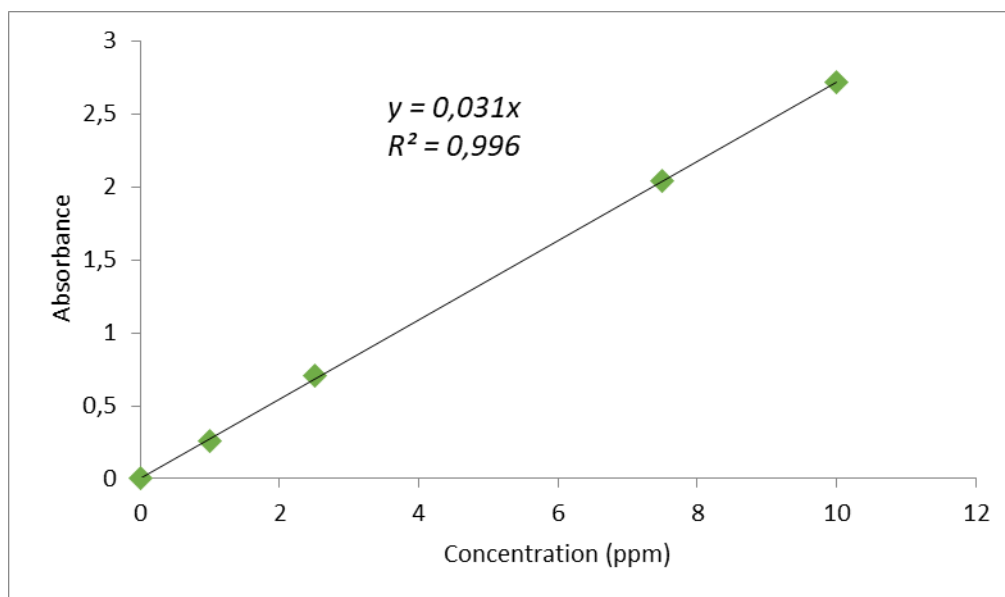


Figure 39. Courbe d'étalonnage du cristal violet.

I.2. Paramètres influençant la dégradation photocatalytique

I.2.1. Influence de la longueur d'onde d'irradiation sur la dégradation du cristal violet

Ce paramètre est important tel que nous l'avons vu précédemment dans la partie bibliographique car à travers ce dernier nous avons une notion importante qui intervient et qui est le rendement quantique qui est défini comme suit :

$$\phi = \frac{\text{Le nombre de photons émis}}{\text{Le nombre de photon absorbés}}$$

Nous concluons que chaque lumière transportant un rayonnement composé de photons d'énergie à une longueur d'onde précise influera les capacités de la molécule à absorber ou pas les photons émis par cette dernière.

Pour voir l'efficacité de la lumière que nous allons utiliser, nous avons effectué une photolyse avec deux lampes émettant à deux longueurs d'onde différentes, une à 254 nm à 25 W de puissance et une autre à 365 nm à 125 W de puissance. Nous remarquons que le processus utilisant une lampe à 254 nm a donné un meilleur rendement de décoloration du cristal violet. Ce que nous devons retenir, c'est que certains points sont essentiels pour retenir la sélection d'une source lumineuse qui sont la distribution spectrale de la lumière donc la longueur d'onde, la puissance de la source lumineuse, donc l'absorption de la lumière par la molécule est différente et comme il a été cité ci-dessus, le rendement quantique, parce que l'intensité de la lumière augmente la vitesse de dégradation, dans ce cas-là le résultat était attendu vu que l'intensité de la lumière de la lampe à 254 nm est plus élevée que celle à 365 nm.

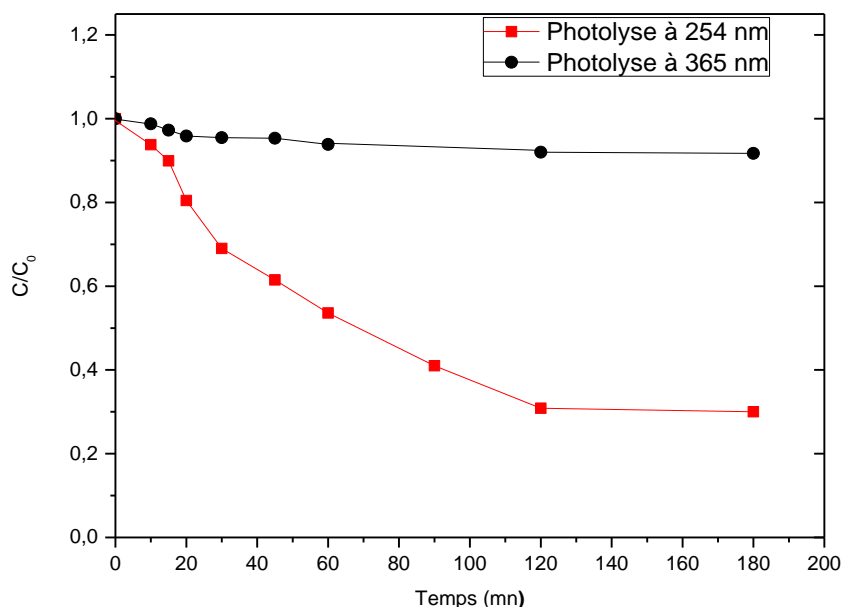


Figure 40. Influence de la longueur d'onde d'irradiation sur la dégradation du CV par la photolyse directe

(Conditions Opératoires : [CV]=10 mg/L, V solution =500mL, pH libre=5.8).

- **Teste d'adsorption du photocatalyseur FeVO₄**

Dans un premier temps, notre photocatalyseur FeVO₄ a été testé afin de déterminer s'il possède des caractéristiques d'adsorption ou non. Afin d'accomplir cela, nous avons réalisé une expérience en mélangeant le photocatalyseur avec le colorant à traiter dans le noir pendant 3 heures, puis nous avons mesuré l'absorbance toutes les demi-heures. Selon la figure 41, le résultat obtenu démontre qu'il n'y a pas d'adsorption du CV sur la surface du photocatalyseur.

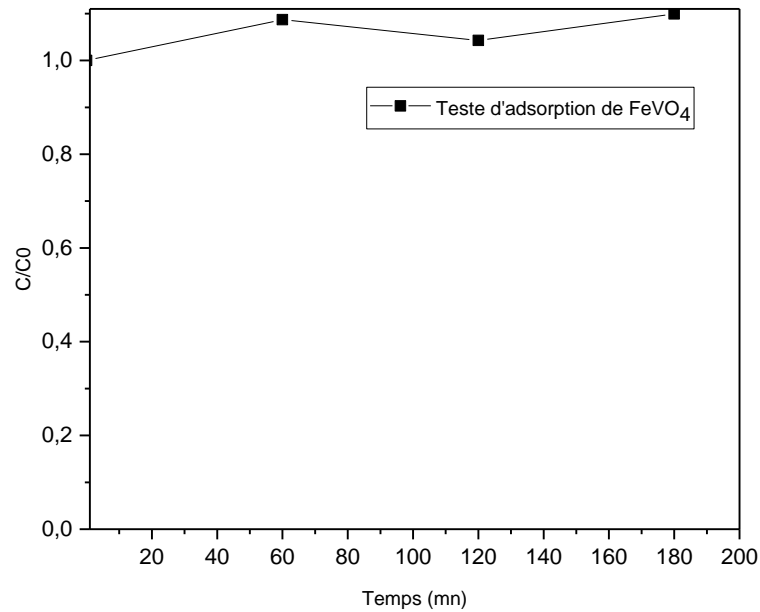


Figure 41. Teste d'adsorption de FeVO₄ sur le cristal violet

(Conditions opératoires : [FeVO₄] = 0.5 g/L, V_{solution} = 500 mL, [CV] = 10ppm).

I.2.2. Effet du pH de la réaction

- **Effet du pH initial sur la dégradation photocatalytique du cristal violet**

Le pH est un paramètre important pour avoir des informations sur la charge superficielle du solide qui donne d'autres détails affectant la dégradation des polluants, le pH a une grande influence sur l'activité photocatalytique. Dans ce travail, la modification du pH initial a été effectuée en ajoutant de l'acide sulfurique ou une solution d'hydroxyde de sodium, les deux à des concentrations de 1 M, en présence du photocatalyseur. L'effet de ce paramètre sur la dépollution des CV a été étudié avec la Lampe à 254nm. Nous avons fait l'étude du pH dans un domaine qui se situe entre 3 et 9. L'influence du pH sur l'efficacité de la dégradation du CV est visible sur la figure 43 à pH 3, atteignant 69,5%. Le cristal violet est défini comme un colorant cationique avec pKa élevé 9,8 [1].

Le pH optimal obtenu est inférieur au pH_{pzc} , ce qui signifie que la surface de $FeVO_4$ est chargée positivement l'observation qui a été établie montre que le pourcentage de dégradation diminue avec l'augmentation du pH, ce qui signifie que des forces répulsives vont se créer, ce phénomène pourrait être attribué à la formation de l'ion superoxyde O_2^- qui va favoriser la réduction de Fe^{3+} en Fe^{2+} , favorisant aussi la formation de H_2O_2 et par la suite la réaction de Fenton qui va produire une source de plus de radicaux hydroxyles qui bien sûr ont un potentiel d'oxydation élevé nous avons, généralement les réactions Fenton Like ont un pH optimal dans les milieux acides, aux alentours de 3 que ce soit dans un milieu homogène ou bien des milieux hétérogènes contenant des catalyseurs à base de fer, aussi, ce phénomène a été expliqué par la formation d'une sphère interne, entre le ligand et le cation métallique [2, 3].

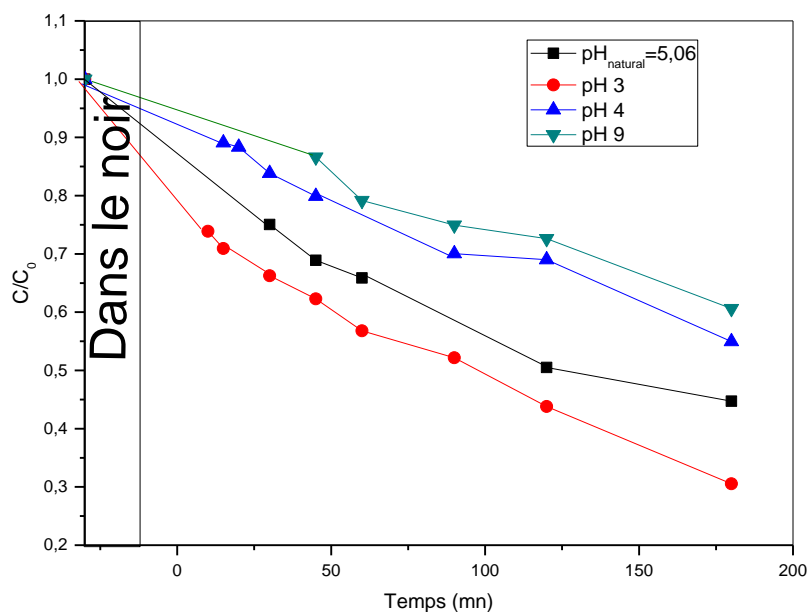


Figure 42. Effet du pH sur la dégradation photocatalytique du cristal violet en présence de FeVO_4 .

(Conditions opératoires : $[\text{CV}] = 10\text{mg/L}$, $V_{\text{solution}} = 500\text{ ml}$, $[\text{FeVO}_4] = 0.5\text{ g/L}$, $\text{UV}_{254\text{nm}}$)

I.2.3. Effet de la concentration de FeVO_4 sur la dégradation photocatalytique du cristal violet

Pour se faire, durant cette analyse, nous avons pris trois solutions ont été préparées avec de l'eau distillée à différentes concentrations : 0,12 g/L, 0,25 g/L, 0,5 g/L, 1 g/L et 2 g/L en présence d'une lampe à 254 nm, comme mentionné sur la figure 44. Toutes les solutions ont été placées dans l'obscurité pendant 20 min, les résultats montrent qu'il n'y a pas d'élimination significative du colorant par adsorption et la dégradation optimale a eu lieu à 0,5 g/L qui à 180min, la dégradation était complète, ce résultat peut être dû à l'augmentation du nombre d'électrons photogénérés qui au-delà de cette limite, l'agglomération de particules de photocatalyseur s'est produite, ce qui inhibe les radicaux $\cdot\text{OH}$ à absorber la lumière visible [4].

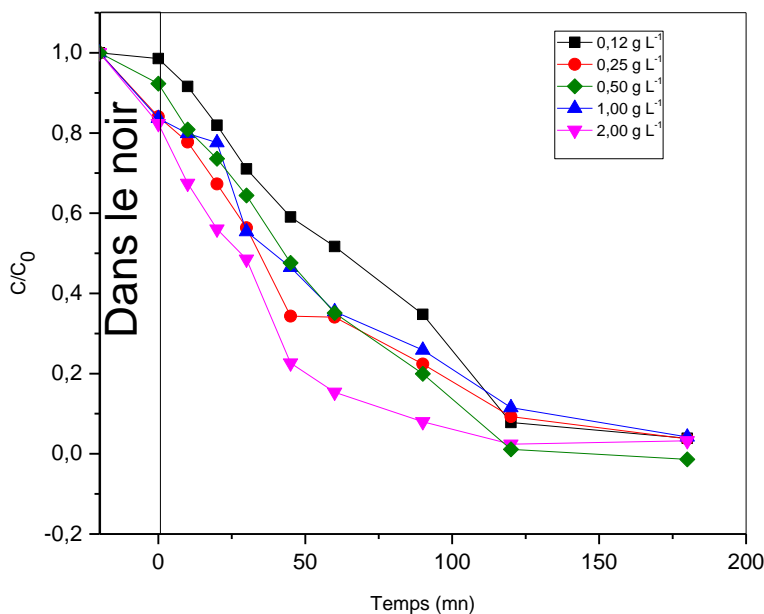


Figure 43. Effet de la concentration du photocatalyseur sur la dégradation du CV.

(Conditions opératoires : [CV]= 10mg/L, $V_{\text{solution}} = 500$ ml, pH=3, UV_{254nm})

I.2.4. Effet de la concentration initiale du polluant sur la dégradation photocatalytique du CV

Le taux de dégradation photocatalytique du colorant ou polluant dépend de sa concentration, de sa nature ainsi que la présence d'autres composés existants dans l'eau. La figure 45 montre l'effet de la concentration du colorant sur l'efficacité de la photodégradation du CV. Les concentrations étudiées sont 0, 15 et 20 ppm. Les résultats démontrent que la décoloration parfaite s'est produite à 10 ppm avec un pourcentage de dégradation de 96,3%. La conclusion est que, à mesure que la concentration initiale augmente, la dégradation a diminué et l'adsorption de $\cdot\text{OH}$ sur la couche active du photocatalyseur a également diminué, ce qui peut être dû à la réduction de la pénétration de la lumière à travers la solution [5].

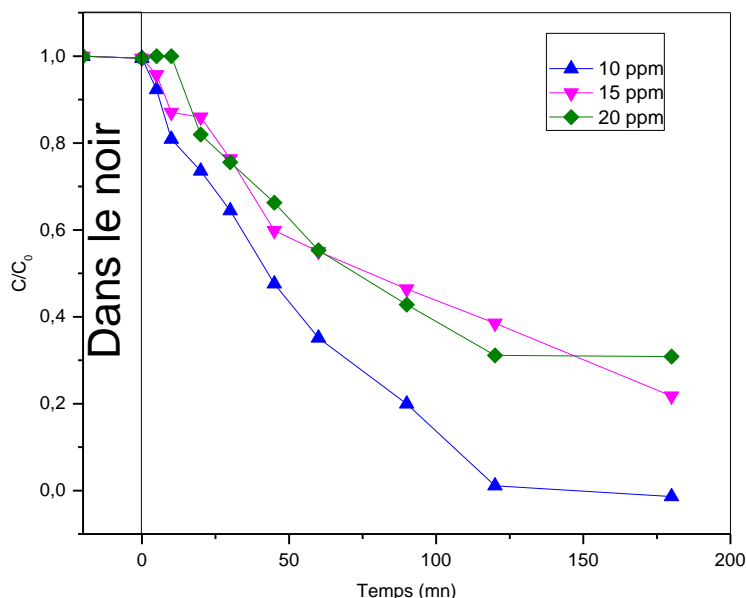


Figure 44. Effet de la concentration initiale du CV sur le processus de photodégradation.

(Conditions opératoires : $[\text{FeVO}_4] = 0.5\text{mg/L}$, $V_{\text{solution}} = 500\text{ ml}$, $\text{pH}=3$, $\text{UV}_{254\text{nm}}$)

I.3. Cycle de vie du photocatalyseur FeVO_4

La réutilisation du FeVO_4 a été étudiée jusqu'à 3 fois, c'est-à-dire trois cycles de vie successifs, dans le but de tester à quel moment le photocatalyseur perdra de son activité. Les mêmes conditions sont prises pour tous les échantillons. Après le premier test photocatalytique, le photocatalyseur a été séparé de la solution et lavé avec de l'eau distillée, et enfin séché à 100°C pour être réutilisé, ceci pour la seconde et troisième fois aussi. La figure 45 montre l'efficacité de dégradation du CV, il est observé que l'efficacité du photocatalyseur ne diminue pas après le premier cycle de vie mais la diminution s'est produite au bout de la deuxième utilisation et la différence a été estimée à 9,55%, ce qui peut s'expliquer par le lessivage de certains ions fer de la surface du le catalyseur qui est souvent une conséquence des interactions se produisant entre le fer(II) présent avec les chaînes organiques présentes dans les conditions acides durant les processus de décomposition [6] .

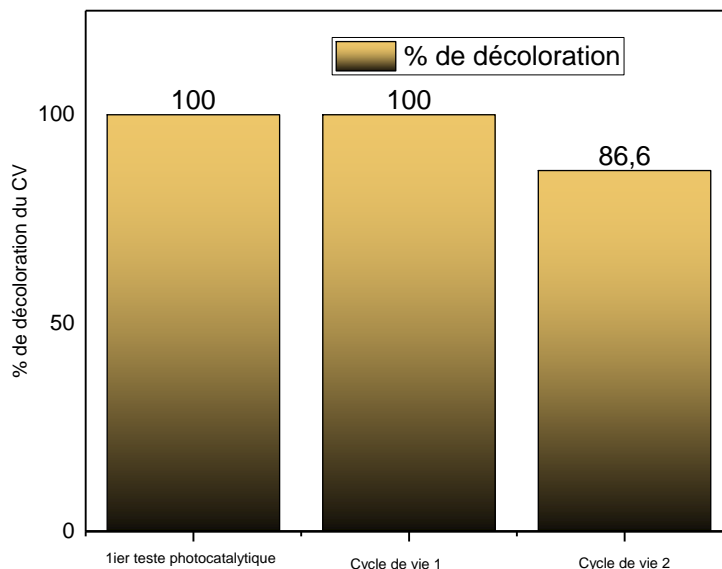


Figure 45. Cycle de vie du photocatalyseur FeVO_4

(Conditions opératoires : $[\text{FeVO}_4] = 0.5\text{mg/L}$, $[\text{CV}] = 10\text{ ppm}$, $V_{\text{solution}} = 500\text{ ml}$, $\text{pH} = 3$, $\text{UV}_{254\text{nm}}$)

I.4. Effet des agents piègeurs sur la dégradation photocatalytique du CV

Pour sélectionner les principales espèces actives responsables de la dégradation photocatalytique du colorant CV, des piègeurs de radicaux sont ajoutés à la solution avec la même concentration, l'acide éthylènediaminetétraacétique (EDTA), la p-benzoquinone (BQ) et l'alcool isopropylique (IPA) ont été adoptés comme piègeurs de trous h^+ , piègeurs de radical superoxyde ($\cdot\text{O}_2^-$) et de radical hydroxyle ($\cdot\text{OH}$), respectivement [7, 8]. Comme le montre la figure 47, il a été constaté que l'IPA et l'EDTA influençaient davantage la dégradation photocatalytique que les autres substances ; donc il a été constaté que les ($\cdot\text{OH}$) et (h^+) étaient les principales espèces actives essentielles à la photocatalyse. Nous pouvons prédire les réactions qui peuvent avoir lieu. Suite à l'absorption des photons provenant de la lumière par le semi-conducteur, nous aurons la formation des paires électron/trou (e^-/h^+) donnant lieu à des réactions, comme suit

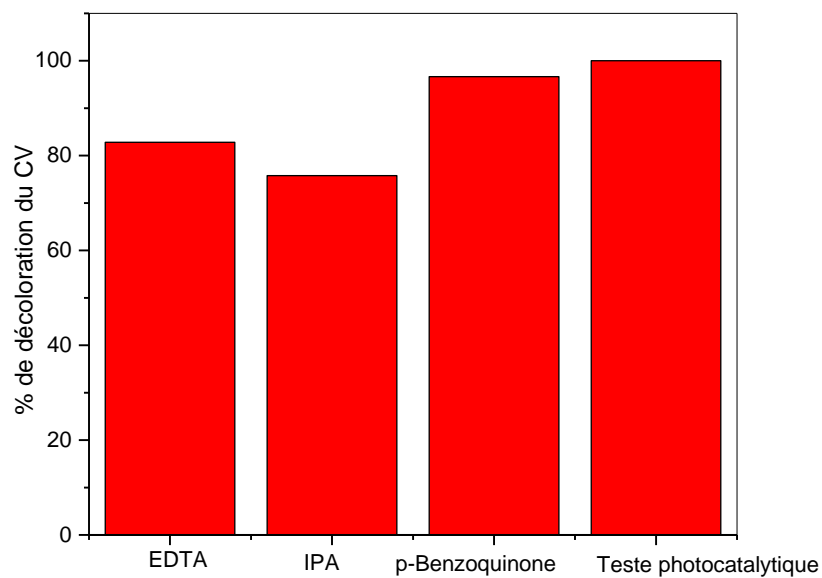
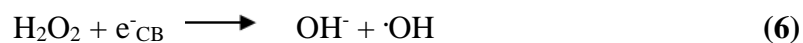
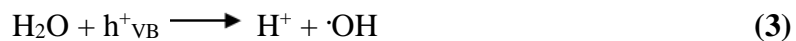


Figure 46. Effet des agents piègeurs sur la dégradation photocatalytique du CV.

I.5. Identification des composés apparaissant suite à la photodégradation du CV avec FeVO_4 sous lumière visible

Pour réaliser cet objectif, nous avons suivi le courant en fonction du potentiel d'oxydation en appliquant une voltamétrie cyclique des sous-produits obtenus après la photodégradation du CV avec le FeVO_4 sous lumière UV à 254 nm, nous avons effectué un balayage allant de 400 mV jusqu'à 1200 mV, avec une électrode de référence en argent $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{Cl}^-$, une contre électrode en platine et l'électrode de travail en carbone. Le résultat obtenu est illustré dans la figure qui vient. Les pics qui apparaissent à 400 mV et 1200 mV appartiennent généralement au para-aminophénol et phénol. Nous avons donc pensé à ajouter du para-aminophénol à la solution afin d'effectuer une autre mesure et conclure si l'intensité du pic a augmenté ou pas.

Effectivement, suite à l'ajout du para-aminophénol, nous avons remarqué que le pic a augmenté tel qu'il est illustré dans la figure 48 et nous avons confirmé que parmi les sous-produits de dégradation du CV, nous avons le para-aminophénol, ce qui est confirmée dans la référence qui est mentionnée [9].

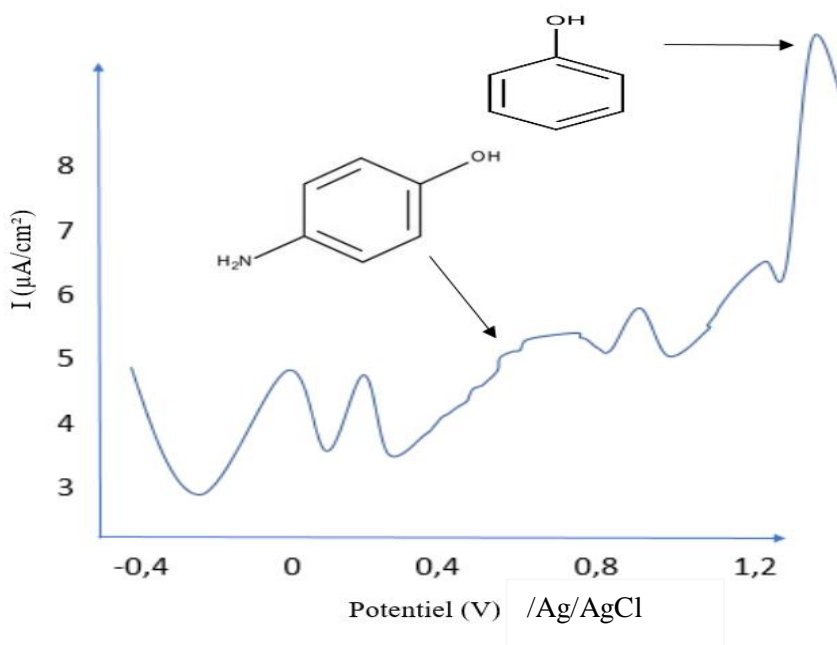


Figure 47. Courant en fonction du potentiel d'oxydation des sous-produits obtenus après photodégradation

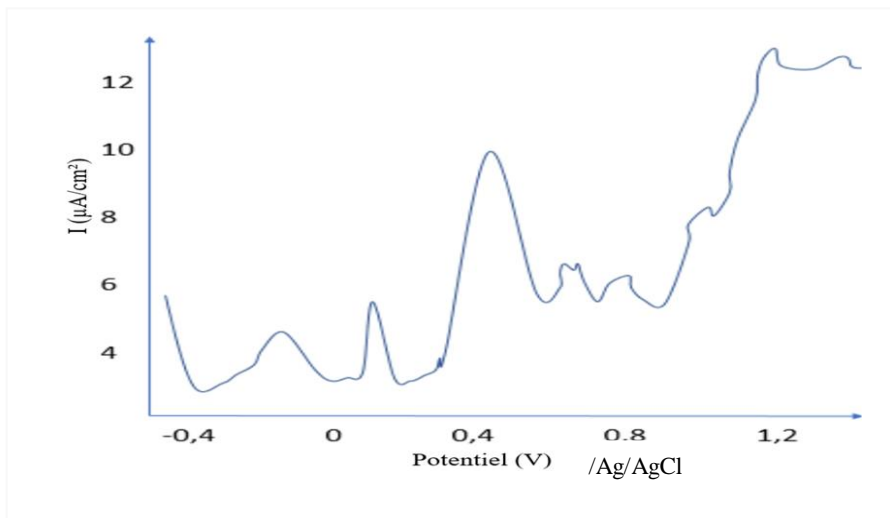


Figure 48. Après ajout du para-aminophénol.

I.6. Dopage du photocatalyseur FeVO_4 par Ag^+ et Mn^{2+}

- **Activité photocatalytique du FeVO_4 dopé sous lumière UV à 254 nm**

Pour améliorer l'activité photocatalytique du matériau FeVO_4 , différents dopages par des agents ont été ajoutés au matériau, Mn/FeVO_4 et Ag/FeVO_4 car FeVO_4 a faible capacité d'adsorption et une recombinaison élevée de paires électron-trou. Selon Figure 50, le résultat de l'activité photocatalytique de ces différents matériaux montre que Ag/FeVO_4 avec un faible pourcentage d' Ag^+ avait la même activité photocatalytique que le FeVO_4 qui atteint 98,2% du pourcentage de dégradation sous 254 nm. Ce qui nous a amené à augmenter la quantité d' Ag^+ dans la solution pour l'utiliser sous lumière visible et avant de procéder à cela, nous avons étudié l'aspect cinétique pour prendre en compte la constante de vitesse.

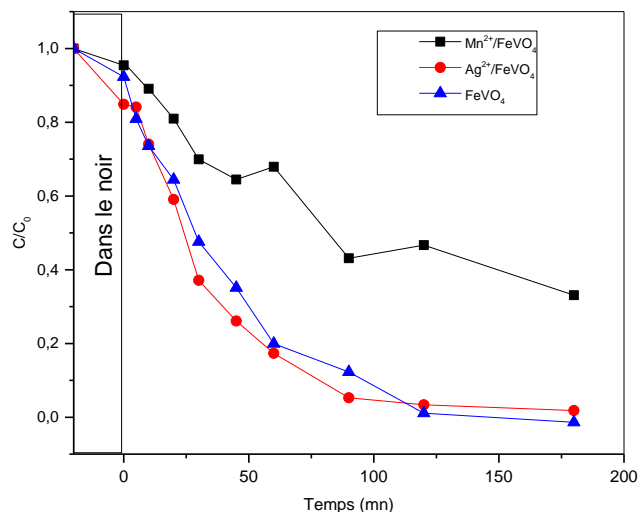


Figure 49. Activité photocatalytique du photocatalyseur $FeVO_4$ dopé à l'argent et manganèse sous lumière UV.

(Conditions opératoires : [photocatalyseur] = 0.5mg/L, [CV]= 10 ppm, $V_{\text{solution}}=500$ ml, pH=3, UV_{254nm})

- **Aspects cinétique de la dégradation photocatalytique du CV avec $FeVO_4$, $Ag/FeVO_4$ et $Mn/FeVO_4$**

Dans les procédés photocatalytique, les radicaux libres se trouvent en excès dans le milieu réactionnel et possèdent une durée de vie très courte, ils sont non-cumulables dans un milieu, c'est pour cette raison que souvent, la réaction qui est attribuée à ce processus de dégradation est une réaction de pseudo-ordre 1. Nous l'exprimons comme suit :

$$v = - dCt/dt = k_{app} Ct$$

Après intégration, nous obtiendrons: [10, 11]

$$\ln Ct/C0 = - k_{app}.t \text{ Avec}$$

$k_{app} (min^{-1})$: Constante cinétique apparente de la réaction

$Ct (mg/L)$: Concentration en polluant à un instant t

$C0 (mg/L)$: Concentration initiale.

Après avoir tracé le graphe de $\ln(C0/C) = kt$, nous obtiendrons une droite dont la pente nous donnera la valeur de k_{app} . Sur les figures qui vont suivre, nous avons calculé k_{app} pour chaque analyse.

Après avoir tracé les graphes que nous verrons plus bas, nous avons pu retrouver la constante cinétique k_{app} grâce à la pente et nous concluons que la constante de cinétique obtenue avec $Ag/FeVO_4$ est la plus élevée avec $k_{app} = 0.0241 s^{-1}$ ce qui induit que la vitesse de dégradation avec ce matériau qui est $Ag/FeVO_4$ va augmenter le rendement.

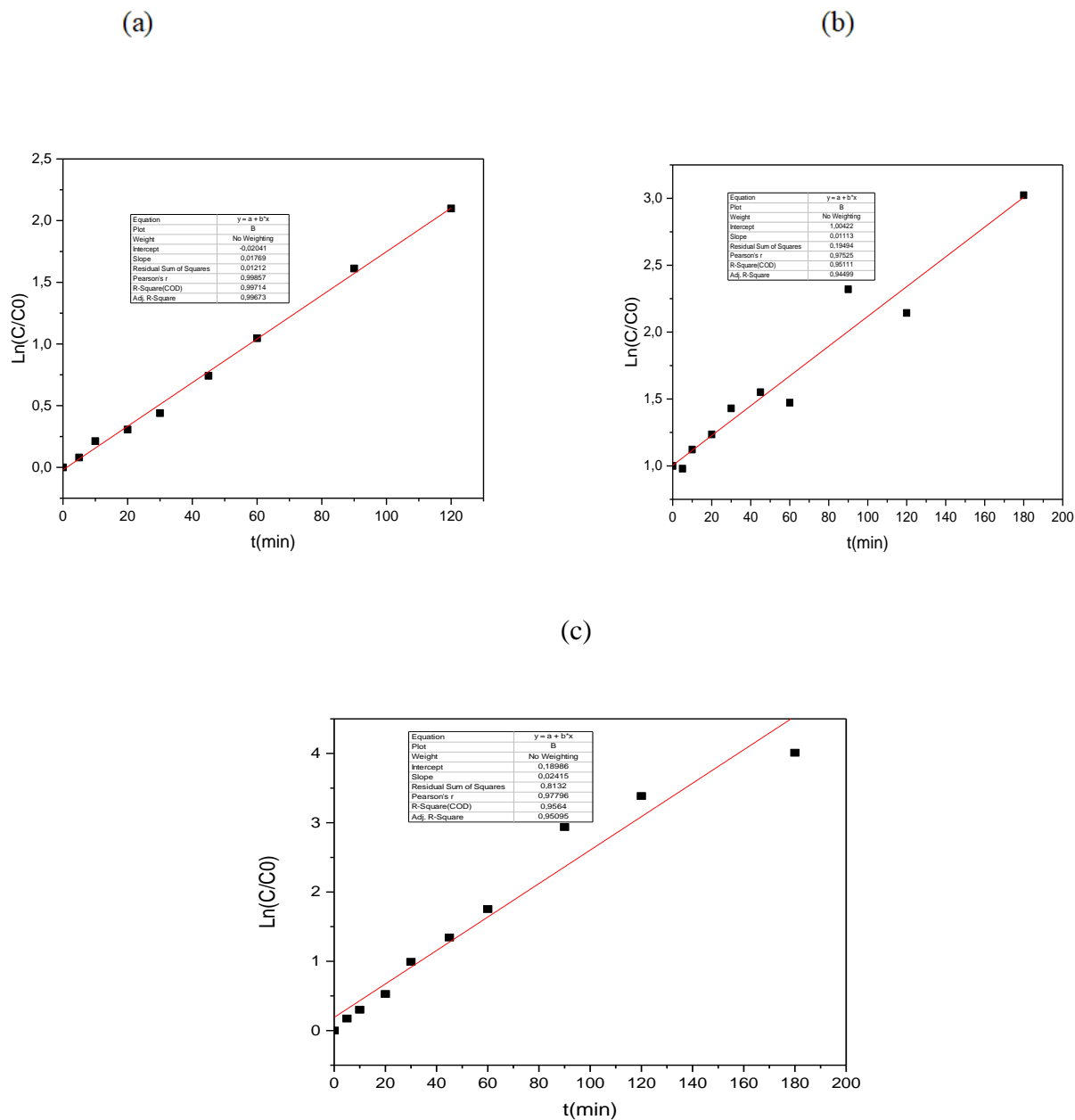


Figure 50. Cinétique de dégradation du CV sous lumière UV avec (a) : FeVO₄, (b) : Mn/FeVO₄ et (c) : Ag/FeVO₄

• **Activité photocatalytique du FeVO₄ dopé sous lumière visible (lampe LED 12 W)**

Mn/FeVO₄ et Ag/FeVO₄ sont utilisés pour pouvoir comparer leur activité face à une lumière visible dans le système photocatalytique. Pour améliorer l'activité d'Ag⁺, nous avons procédé à augmenter la quantité d'Ag⁺ dans la solution, nous l'avons donc employé à 10 %. La lampe LED

de 12 W est utilisée pour évaluer l'activité photocatalytique de FeVO_4 , Mn/FeVO_4 (2 %) et $\text{Ag/FeVO}_4 : \text{Ag}^+$ (10 %). Sur la figure 53, il n'y a pas de dégradation significative pour FeVO_4 et Mn/FeVO_4 , la dégradation la plus élevée résulte de Ag/FeVO_4 sous une lampe LED de 12W, qui atteint un pourcentage de 62,82% en 180 min. Cette augmentation pourrait être attribuée à l'augmentation de la surface, au changement de morphologie d'une forme sphérique à une forme en bâtonnet tel qu'il a été observé sous image MEB, et probablement à la valeur de la bande interdite. FeVO_4 a une faible interaction avec la lumière visible, cela est dû à son énergie de bande interdite considérable qui est de 2,2 eV, ainsi qu'à la lampe LED de 12W qui est polychromatique et composée de différentes longueurs d'onde, cette lumière balaye une large gamme dans le spectre UV-Visible [12].

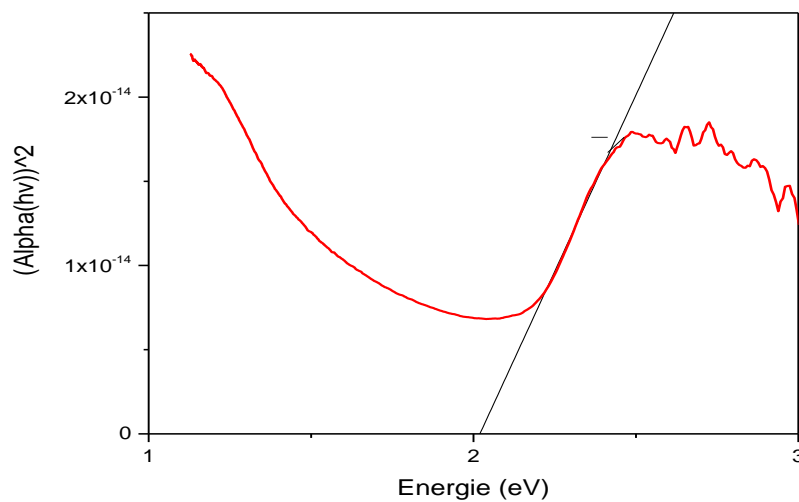


Figure 51. L'énergie de bande gap du FeVO_4 .

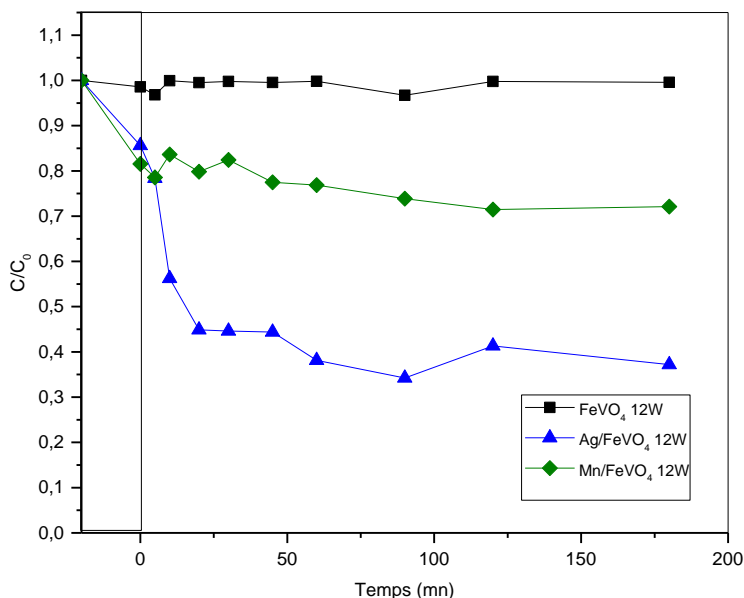


Figure 52. Dégradation photocatalytique du CV en présence de FeVO₄, Mn/FeVO₄ et Ag/FeVO₄ sous lumière visible LED 12 W.

(Conditions opératoires : [CV] = 10 mg/L, V_{solution} = 500 mL, [photocatalyseur] = 0.5 g/L et irradiation 12W)

I.7. Couplage photocatalyse/filtration membranaire

Tel que nous avons vu précédemment, lors de la photocatalyse du CV par le FeVO₄ et suite au dopage de ce dernier par le Ag⁺ et Mn²⁺, nous avons vu que le traitement photocatalytique sous lumière visible avec le Ag/FeVO₄ était incomplet et nous avons aussi eu une difficulté à récupérer notre photocatalyseur FeVO₄, d'où l'idée de procéder à un couplage indirect entre la filtration membranaire et la photocatalyse.

I.7.1. Récupération du photocatalyseur FeVO_4 par couplage indirect entre la photocatalyse/ultrafiltration membranaire

Tel que nous avons reporté dans la partie expérimentale, chapitre II nous avons utilisé dans ce cas une membrane qui était destinée à l'osmose inverse et que suite à son utilisation, elle a été recouverte de carbonate de calcium, nous avons recyclé cette membrane pour pouvoir l'utiliser en ultrafiltration. Dans les figures suivantes, nous allons voir la disparition de CaCO_3 après ce traitement qui a été considéré comme étant favorable pour donner une deuxième vie à notre membrane et sera nommée UF end of life BW30 (UFEoLBW30), cette distinction est faite grâce à l'analyse MEB-EDX [13].

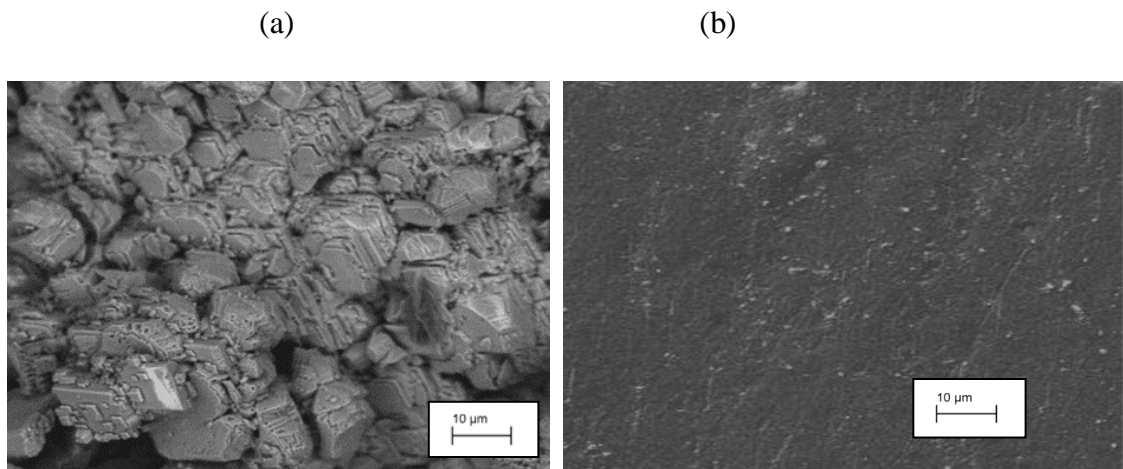


Figure 53. (a): Membrane UFEoLBW30 recouverte de CaCO_3 . (b): Membrane UFEoLBW30 après l'attaque au NaOCl .

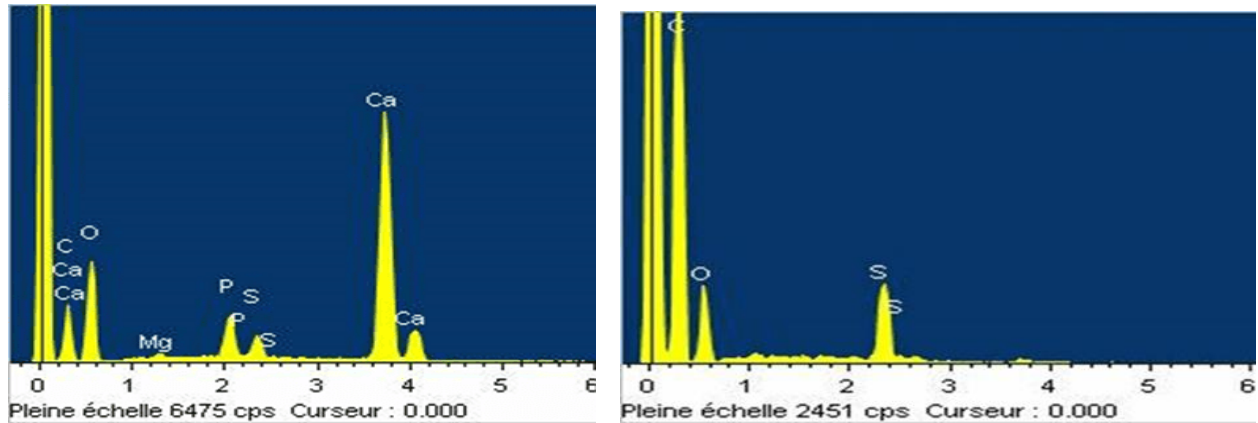


Figure 54. Spectre EDX de (a) : La membrane UFEoLBW30 recouverte de CaCO_3 et (b) : La membrane UFEoLBW3° après l'attaque à l'hypochlorite de sodium durant une nuit.

- **Perméabilité hydraulique de la membrane**

Tout d'abord, nous avons mesuré la perméabilité de la membrane avant de procéder à la filtration, afin de voir si la membrane a été détériorée ou pas après la filtration, aussi pour noter le pouvoir colmatant de notre matériau.

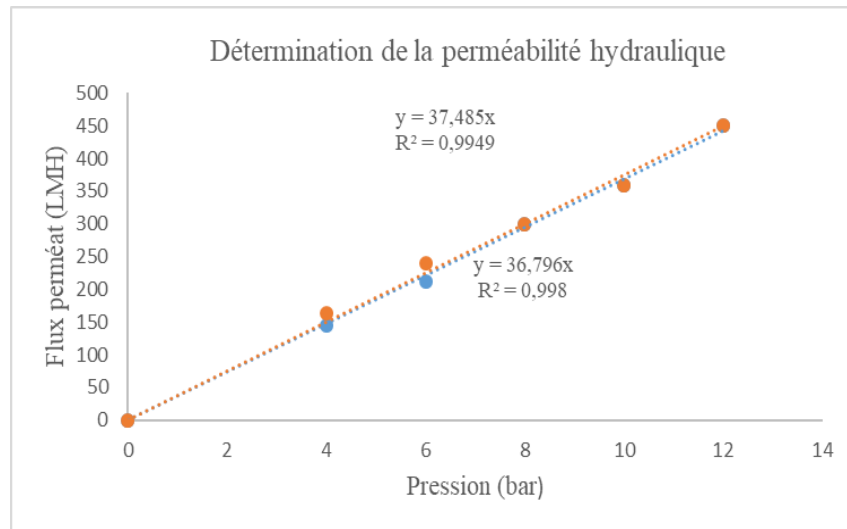


Figure 55. Détermination de la perméabilité hydraulique de la membrane EoLUFBW30 avant et après filtration

(Conditions opératoires : surface= 200 cm², V= 20 mL, T=20°C)

Tableau V.1. Perméabilité hydraulique de la membrane d'UF avant après filtration

Perméabilité de la membrane avant la filtration du FeVO ₄	Perméabilité de la membrane après la filtration du FeVO ₄
37,48 l/m ² .h.bar	36,79 l/m ² .h.bar

Après avoir tracer le flux du perméation en fonction de la pression transmembranaire, selon l'équation de la droite, nous avons obtenu la perméabilité hydraulique dont nous remarquons qu'elle n'a pas été influencée après la filtration.

- **Turbidité de la solution du CV après la photocatalyse et turbidité de l'eau obtenue après la filtration membranaire**

La solution obtenue après la la photocatalyse avec le FeVO₄ se montrait trouble et loin d'être limpide d'où le fait que notre photocatalyseur restait en suspension. Pour confirmer ces aspects remarqués à l'œil nu, nous avons mesuré la turbidité de notre eau, les résultats sont présentés ci-dessous

Tableau V.2. Turbidité de la solution du CV avant et après la filtration membranaire

Turbidité avant la filtration	Turbidité après filtration
>800NTU	1,43 NTU

En photocatalyse hétérogène, un paramètre important est à prendre en compte et c'est celui du photocatalyseur qui reste en suspension, tel que notre cas. La présence de ce type de semi-conducteur dans notre solution affecte significativement la netteté et la transparence de l'eau, elle peut engendrer une diffusion de la lumière et se produira un effet écran, d'où la nécessité

d'exercer la filtration surtout que la turbidité de notre solution du CV après traitement dépasse largement les normes indiquées par les normes algériennes qui sont fixées à 5NTU ce qui explique que notre eau apparaissait très trouble mais après la filtration avec cette membrane nous avons remarqué que la turbidité de notre eau a nettement baissé [14, 15].

- **Récupération du photocatalyseur FeVO_4 sur la membrane d'UF**

Sur la figure 54 qui suit, nous remarquons que notre photocatalyseur FeVO_4 a bien été retenu par la membrane EoLUFBW30, ceci en précédant comme suit, tout d'abord, nous avons pris notre solution obtenue après la photocatalyse hétérogène du CV par le photocatalyseur FeVO_4 et nous avons effectué une filtration sur le pilote que nous avons vu précédemment. Après avoir fini la filtration de cette dernière, nous avons obtenu une formation d'un gâteau que nous avons mis à sécher dans l'étuve durant 24h et après un grattage, nous avons pu obtenir notre photocatalyseur récupéré. La masse de départ était de 0,5g et la masse récupérée était de 0,1g alors qu'auparavant, nous avons effectué plusieurs filtrations frontales pour obtenir cette masse.

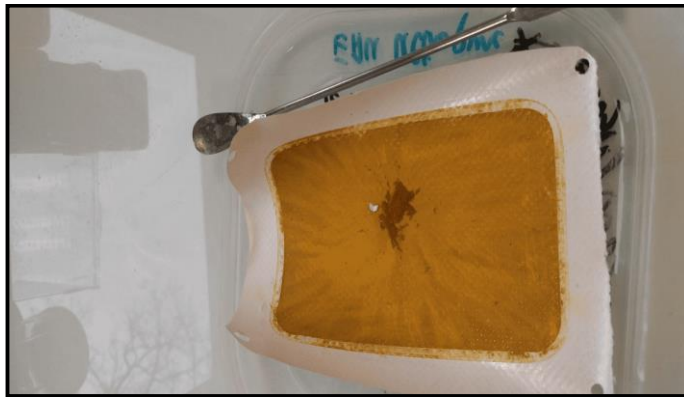


Figure 56. Formation d'un gâteau suite à la filtration de FeVO_4 par la membrane EoLUFBW30.(Conditions opératoires : Surface de la membrane 200cm^2 , pression constante de 5 bar, $V_{\text{solution}} = 500 \text{ mL}$, $T=20^\circ\text{C}$)

- **Dépôt du FeVO_4 sur la membrane EoLUFBW30**

Pour illustrer le dépôt du photocatalyseur sur la membrane que nous avons utilisée, nous avons effectué une analyse MEB, l'image illustrée ci-dessous, montre bien et confirme le dépôt de notre photocatalyseur sur la membrane.

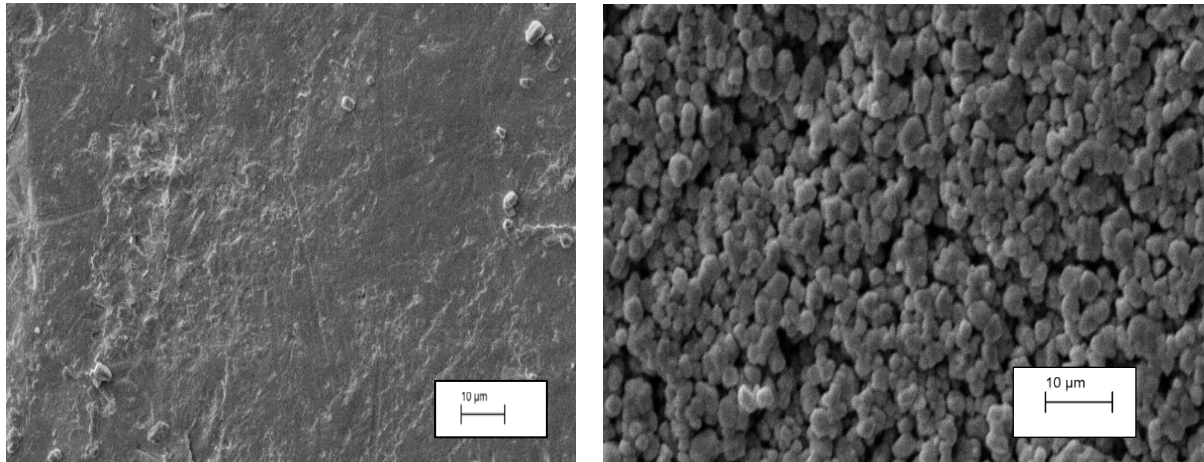


Figure 57. (a) : Membrane avant filtration, (b) : Membrane après dépôt du FeVO_4 .

I.7.2. Finalisation de traitement commencé sous lumière visible

Tel qu'il a été observé, le photocatalyseur donnant le plus de rendement sous lumière visible était le Ag/FeVO_4 , cependant, nous avons obtenu que 62% comme taux de dégradation d'où la nécessité de requérir à un traitement final. Pour se faire, nous avons pris la solution du CV après le traitement sous lampe LED 12 W et en présence du photocatalyseur Ag/FeVO_4 , la concentration du CV dans cette solution était égale à 4ppm, nous avons filtré cette solution et pour cela, nous avons commencé par sélectionner la membrane présentant des pores serrés pour retenir notre polluant organique. Le schéma ci-dessous représente les étapes par lesquelles nous sommes passés.

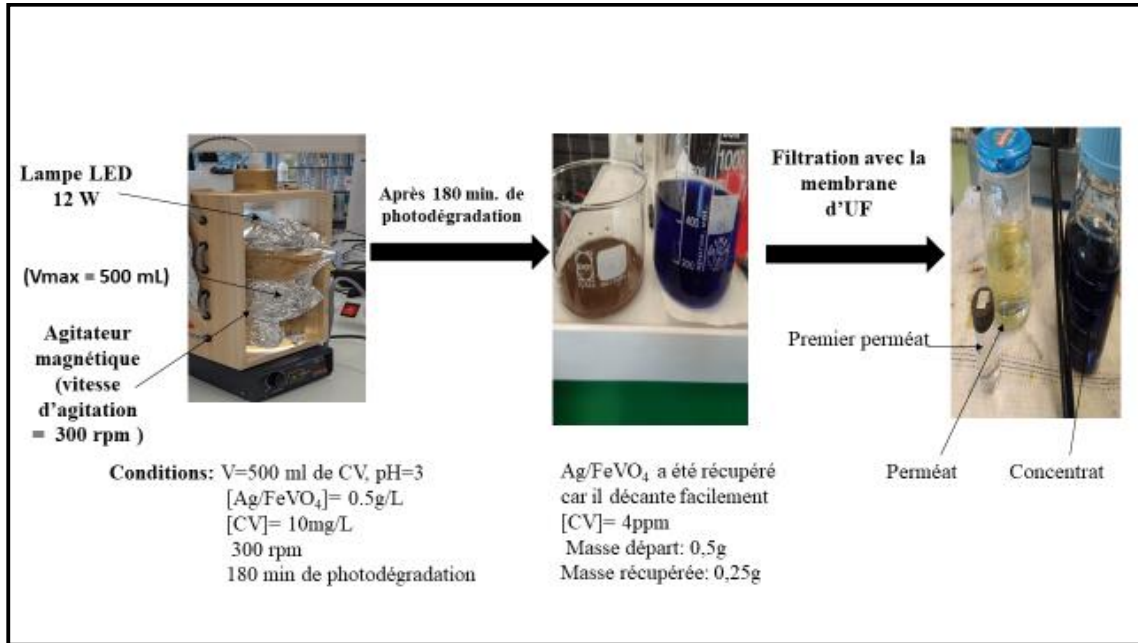


Figure 58. Etapes établies lors de la filtration de la solution du CV traitée sous lumière visible et en présence de $FeVO_4$

- **Sélection de la membrane**

Pour sélectionner la membrane de nanofiltration que nous allons utiliser qui va retenir le CV avec une pression assez réduite, nous avons fait l'étude du CV retenu par deux membranes différentes, la première est EoLNF90 et la deuxième est une membrane provenant du Brésil. Pour commencer ce traitement, comme le précédent, nous devons faire l'étude de la perméabilité hydraulique de la membrane.

1. La membrane EoLNF90

C'est une membrane qui a déjà été utilisée et le but de sa réutilisation est d'augmenter le cycle de vie de cette dernière.

- **Mesure de la perméabilité hydraulique de la membrane EoLNF90**

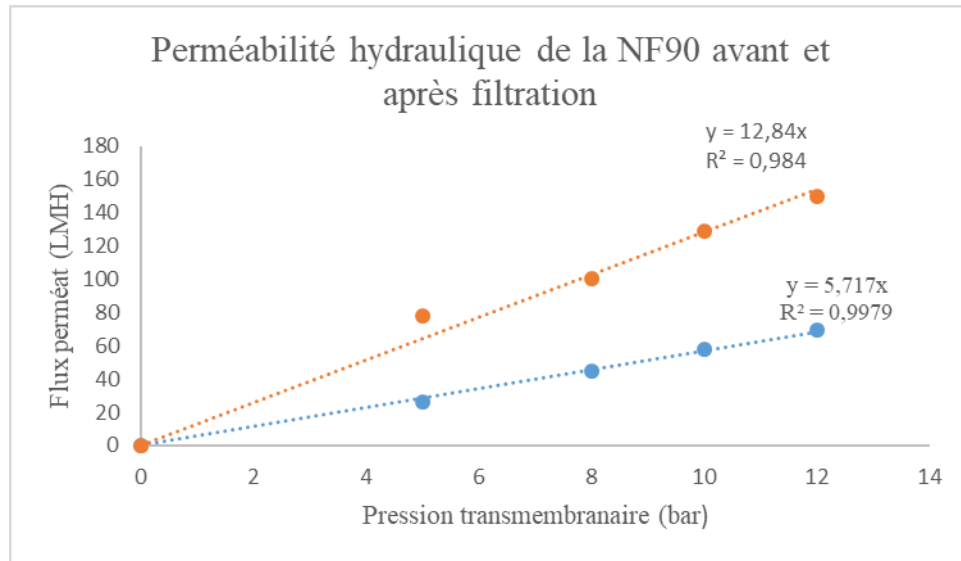


Figure 59. Détermination de la perméabilité hydraulique de la membrane EoLNF90 avant et après la filtration membranaire de la solution du CV.

(Conditions opératoires : surface= 200 cm², V= 20 mL, T=16°C)

Tableau.V.3. Perméabilité hydraulique de la membrane de NF90 avant et après filtration

Perméabilité de la membrane avant la filtration du CV	Perméabilité de la membrane après la filtration du CV
12,84 l/m.h.bar	5,71 l/m.h.bar

Selon les valeurs obtenues avant la filtration et après la filtration membranaire du CV par cette membrane, nous constatons que la perméabilité de la membrane a bien été atteinte, nous estimons une perte de performance de 40 %.

- **Efficacité de rétention du CV en fonction de la pression transmembranaire**

Pour voir la pression requise afin de retenir le CV en solution, nous avons fait varier la pression transmembranaire et ensuite, nous avons mesuré l'absorbance de chaque perméat obtenu selon chaque pression sélectionnée, nous avons effectué une filtration à 8, 10 et 15 bar pour sélectionner une pression requise.

Le schéma ci-dessous présente l'absorbance en fonction de la variation de pression.

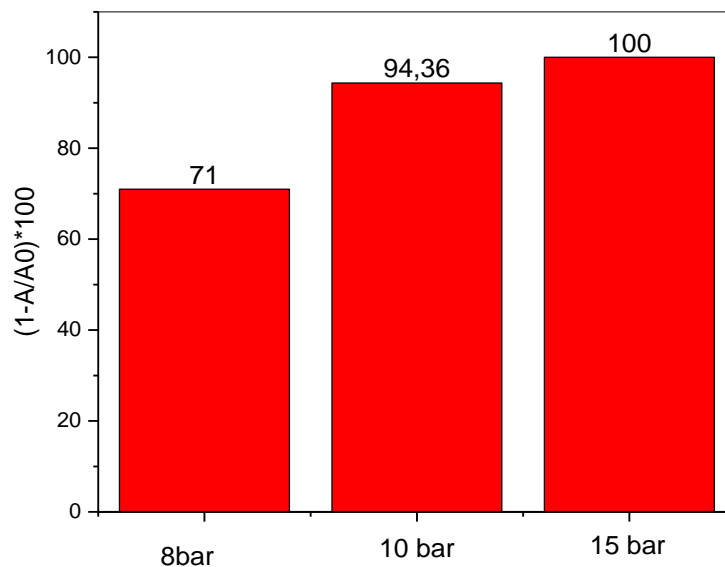


Figure 60. $(1-A/A_0)$ en fonction de la variation de pression et avec la membrane EoLNF90

Selon les normes algériennes, la rétention théorique est de 98% pour atteindre la norme de rejet des colorants textile en Algérie qui doit être donc inférieur à une concentration de 0,08 mg/L. Avec la membrane NF90 la pression requise pour une rétention totale est supérieur à 10 bars.

2. La membrane MSO Brésil

Le but d'utiliser cette membrane est comme le précédent qui est d'augmenter le cycle de vie de cette dernière, à l'aide du traitement à l'hypochlorite de sodium, cette membrane qui était utilisée à l'osmose inverse comme première utilisation a finalement pu être réutilisée mais comme membrane de nanofiltration [16].

- Perméabilité hydraulique de la membrane MSO Brésil

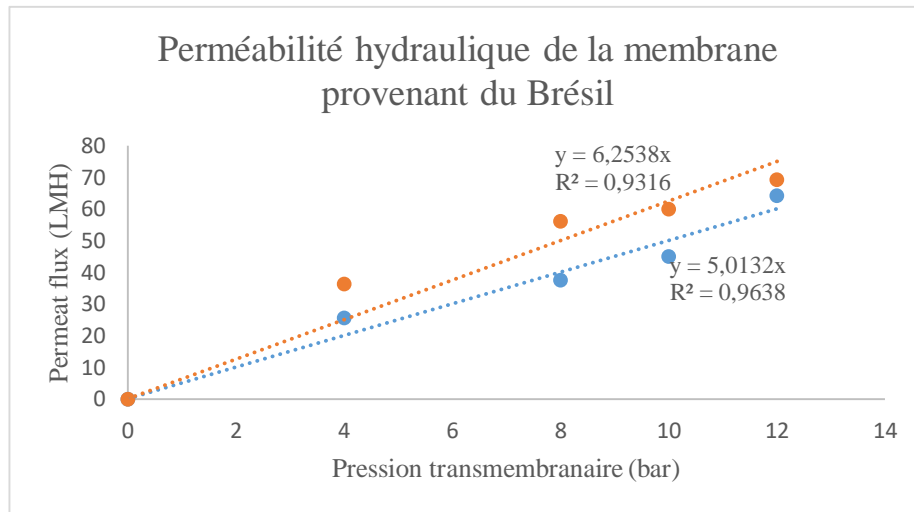


Figure 61. Détermination de la perméabilité hydraulique de la membrane MSO Brésil avant et après la filtration membranaire de la solution du CV.

(Conditions opératoires : surface= 200 cm², V= 20 mL, T=12°C)

Tableau.V.4. Perméabilité hydraulique de la membrane MSO Brésil avant après filtration

Perméabilité hydraulique avant filtration du CV	Perméabilité hydraulique avant filtration du CV
6,25 l/m.h.bar	5,01 l/m.h.bar

Selon les résultats obtenus, nous remarquons bien que la perméabilité hydraulique n'a pas vraiment été affectée, uniquement, 20 % de performance a été atteinte, c'est-à-dire moins que la première membrane que nous avons utilisée, d'où la possibilité de requérir à cette membrane pour finaliser le traitement.

D'ailleurs selon la figure qui suit, nous remarquerons bien que la pression requise lors de l'utilisation de cette membrane est de 5 bar, c'est-à-dire qu'énergétiquement parlant, cette membrane est celle que nous allons sélectionner pour la finalisation du traitement. Notons aussi que c'est une membrane avec une couche de polyamide, ce type de membrane est actuellement très répandu, à des pH aux alentours de 6 nous retrouvons majoritairement des charges négatives (COO^-) et à des pH aux alentours de 3, nous retrouvons majoritairement des charges (NH_3^+). Généralement, il se produit une création de liaison ionique entre ce type de membrane et le soluté [17].

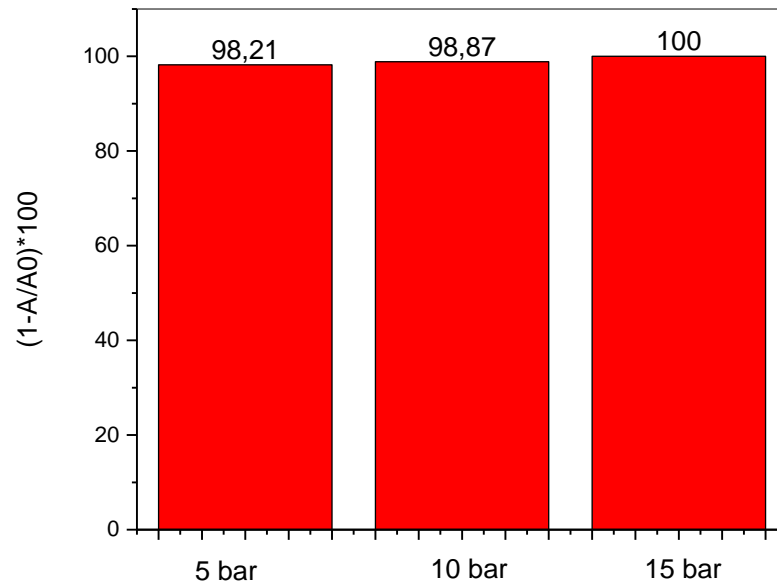


Figure 62. $(1-A/A_0)$ en fonction de la variation de pression et avec la membrane MSO Brésil.

- **Images MEB des membrane EoLNF90 et MSO Brésil**

Pour montrer que les pores de la membrane de la MSO Brésil sont plus serrées que celle de la EoLNF90, nous avons sur les figures qui suivent les images des deux membranes avant et après la filtration du CV.

Nous remarquons aussi l'uniformité de la membrane MSO Brésil et le fait que le CV est bien réparti sur toute la surface de cette dernière.

(a)

(b)

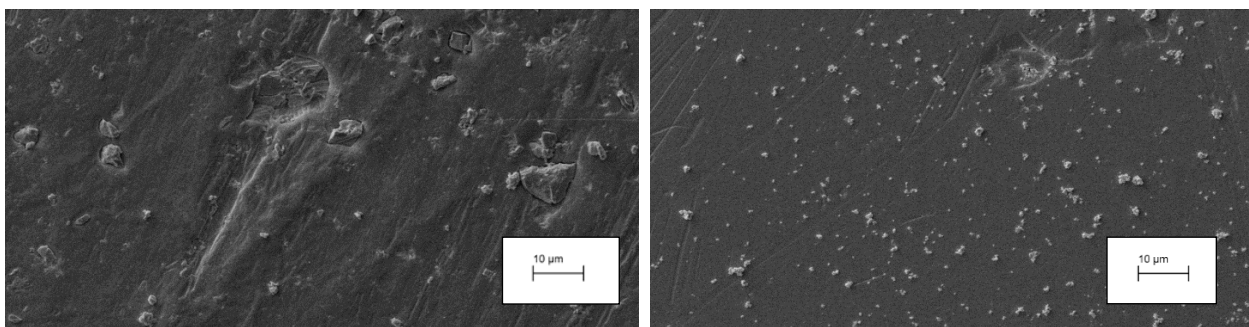


Figure 63. Images MEB de la membrane EoLNF90 (a) avant la filtration et (b) après la filtration du cristal violet.

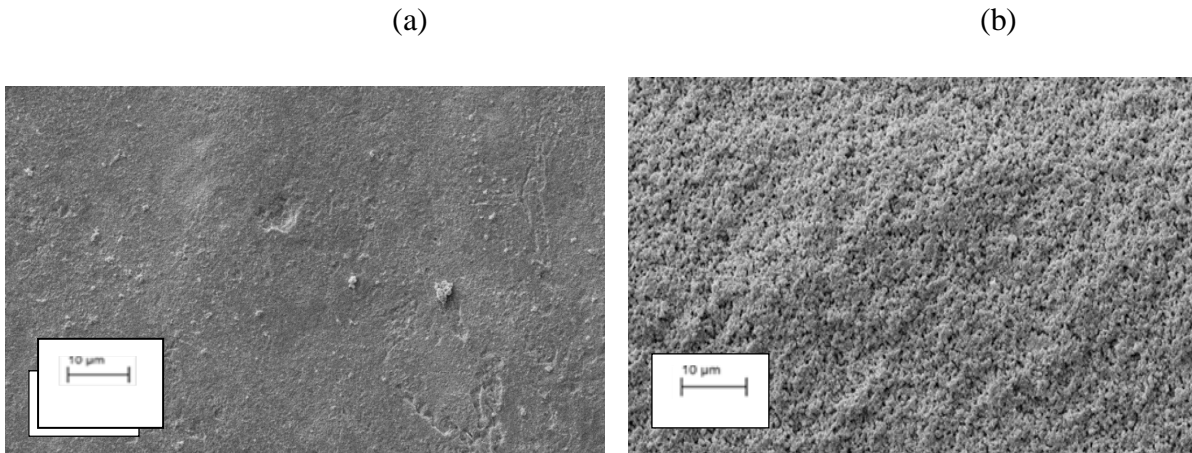


Figure 64. Images MEB de la membrane MSO Brésil (a) avant et (b) après la filtration du CV

- **Mesure de l'absorbance du CV après le traitement photocatalytique et après la filtration membranaire**

Pour montrer l'efficacité de ce traitement, nous avons mesuré l'absorbance avant et après le couplage indirect, les résultats sont illustrés dans ce graphe qui suit. Nous remarquons la diminution totale de l'absorbance, d'où la confirmation que nous avons obtenu grâce au spectre de balayage dans la figure 65 où nous remarquons l'abatement de la bande qui apparaissait dans le visible d'où la conclusion que la membrane a bien retenu le cristal violet.

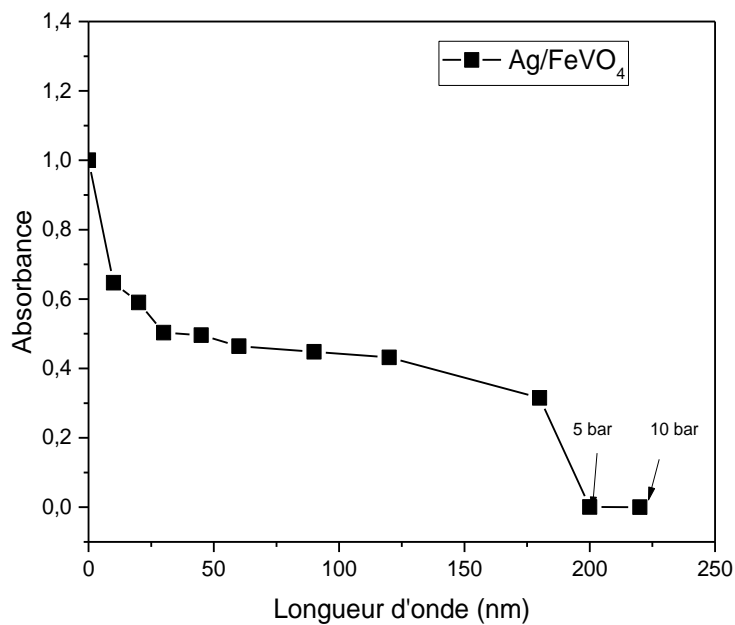


Figure 65. Absorbance du CV après le couplage indirect avec la filtration membranaire sous deux pressions différentes, 5 et 10 bar.

(Conditions opératoire : [CV]= 4ppm, $V_{\text{solution}} = 300 \text{ mL}$, pH= 3, membrane MSO Brésil surface= 200 cm^2)

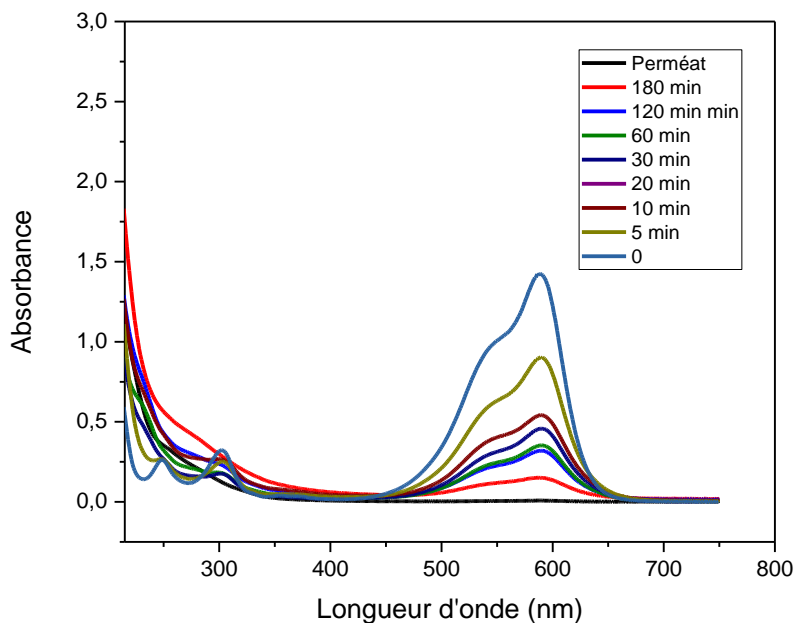


Figure 66. Spectre UV-visible du CV après la photocatalyse et après la filtration.

(Conditions opératoires : [CV]= 10 ppm, pH= 3, Vsolution= 500 mL

[Ag/FeVO₄]= 0.5 g/L)

- **Calcul du débit instantané pour la filtration avec FeVO₄ et Ag/FeVO₄**

Cette manipulation s'effectue après avoir filtré le CV sur la membrane EoLUFBW30 pour comparer le caractère des deux photocatalyseurs afin de voir le caractère colmatant des matériaux et voir la perte de capacité de la membrane lors de la filtration des solutions.

Pour se faire, nous filtrons la solution en prenant un volume de 20 mL tout en calculant le temps que ça a pris pour que l'éprouvette soit remplie jusqu'à 20 mL. Après, nous allons calculons le débit obtenu, en divisant le volume sur le temps (unité L/h).

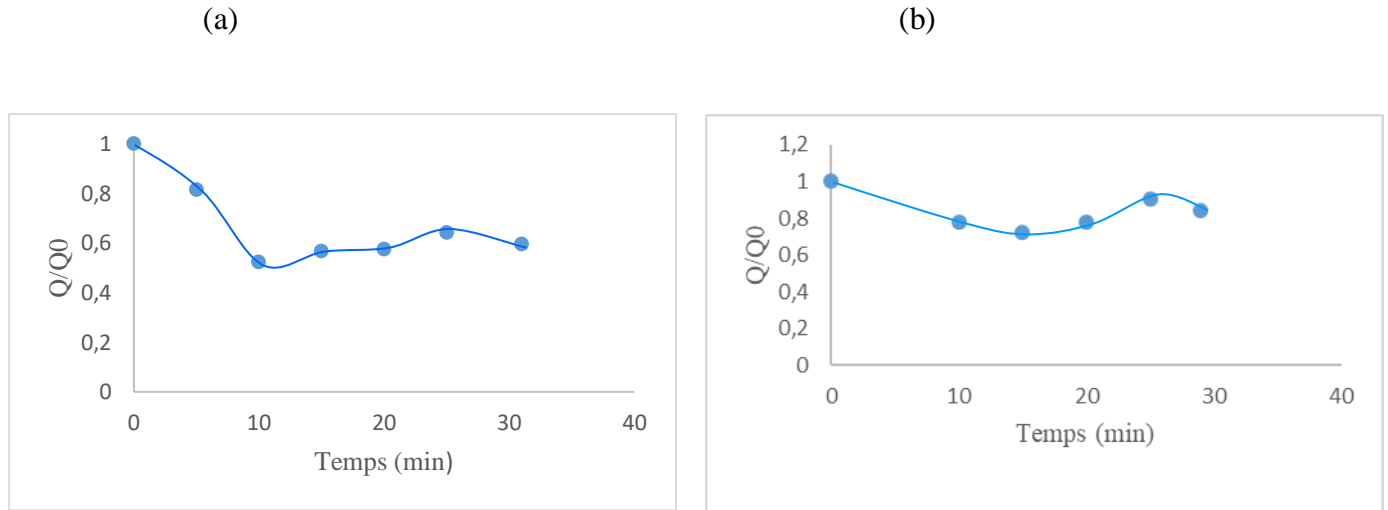


Figure 67. Débit relatif Q/Q_0 instantané des membranes après filtration du CV (a) : avec Ag/FeVO₄ et (b) : FeVO₄

I.8. Suivi de la minéralisation du cristal violet par DCO et COT

I.8.1. Analyse DCO

La DCO nous renseigne la quantité de matière organique globale présente dans nos échantillons, elle permet aussi de nous informer sur l'efficacité ou pas de nos traitements effectués qui permettent ou pas la réduction de ce paramètre. Une DCO élevée permet d'affirmer des concentrations assez élevées de la matière organique présente dans cette eau usée et qui va appauvrir cette dernière en oxygène [18].

Les résultats illustrés dans la figure qui vient montre effectivement que la DCO de notre solution initiale de CV à 10 ppm a subi une augmentation de ce paramètre sous lumière UV pendant 180 min et en présence de FeVO₄ ce qui signifie qu'il y a eu une formation d'intermédiaires tels que nous l'avons cité préalablement. Selon la référence suivante, nous avons beaucoup d'intermédiaires N, méthyle, d'autres intermédiaires phénoliques et des benzophénones [9, 19].

Ces derniers sont des produits réfractaires et sont difficilement dégradés, cependant ceci nécessite probablement, plus de temps pour le traitement et un autre couplage avec d'autres procédés.

Ce que nous remarquons aussi, c'est que lors de l'utilisation de la lampe LED à 12W/AgFeVO₄ pendant 180 min, le taux de DCO s'est abattu jusqu'à atteindre 27ppm avant la filtration et 9.8 ppm après la filtration membranaire, d'où la conclusion que le traitement sous lumière visible est plus efficace.

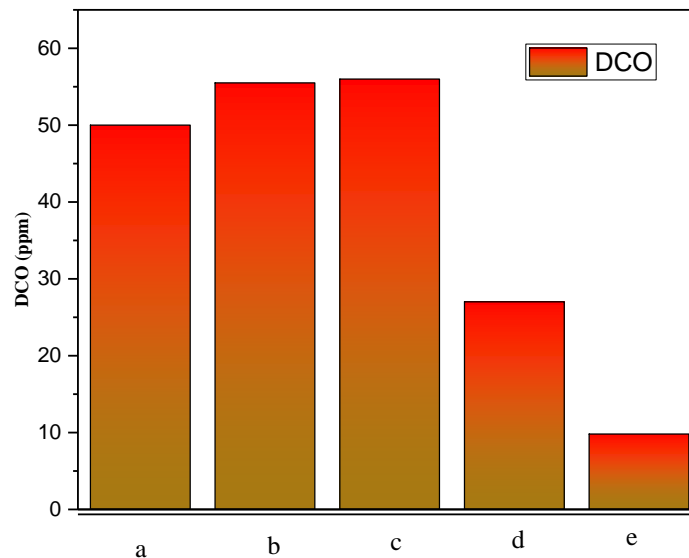


Figure 68. Analyse DCO des échantillons (a) : CV, (b) : CV/FeVO₄/UV_{254nm}, (c) : CV/FeVO₄/UV_{254nm}/UF, (d) : CV/AgFeVO₄/12 W, (e) : CV/AgFeVO₄/12W/NF

I.8.2. Analyse COT

Pour cette analyse, nous procédons d'abord par la mesure de la concentration massique du carbone organique total contenu dans notre échantillon, pour se faire,

$$C_m (\text{COT}) = C_m(\text{éch.}) / M(\text{éch.}) * \text{nombre de carbone} * 12 \text{ mg/L}$$

Dans notre cas avec le cristal violet, nous avons,

$$C_m (\text{COT} = 10 \cdot 10^{-3} / 407,97 \cdot 25 \cdot 12 = 7.353 \cdot 10^{-3} \text{ g/L})$$

$7.353 \cdot 10^{-3} \text{ g/L}$ est la concentration massique du nombre de carbone organique présent dans notre molécule de CV.

- **Par la méthode NPOC**

La méthode (NPOC) ou carbone organique non-purgeable, permet de mesurer le carbone organique restant dans l'échantillon à analyser, c'est la méthode la plus courante que nous utilisons lors de l'analyse du carbone organique total dans nos échantillons et généralement c'est une méthode sûre.

Selon les résultats obtenus qui sont illustrés sur le graphe qui suit et le tableau, nous remarquons la diminution en concentration du carbone organique non-purgeable dans chacun des traitements entrepris, que ce soit sous lumière UV ou bien sous lumière visible. Ces deux procédés peuvent s'avérer efficaces, vu que la méthode NPOC va mesurer le carbone organique non-purgeable ce qui veut dire que le carbone volatilisé suite à l'ajout de l'acide a été converti en carbone inorganique, CO_2 , HCO_3^- ... ce qui nous fait penser qu'une minéralisation s'est produite.

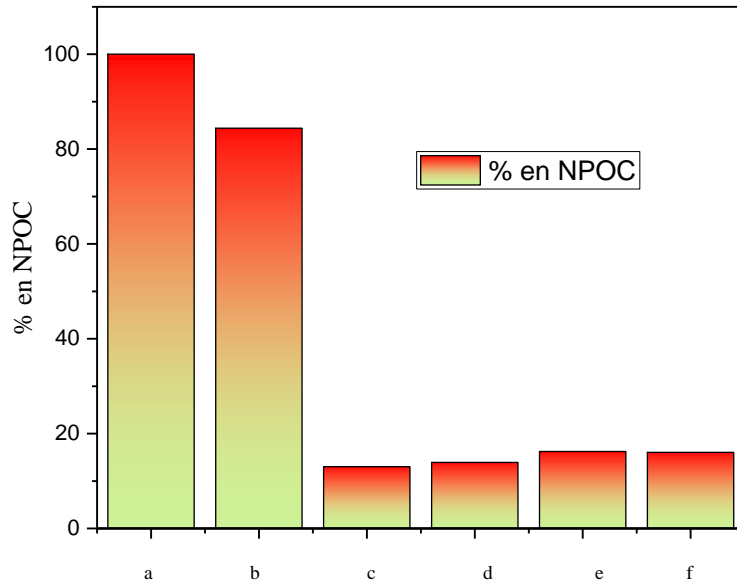


Figure 69. Concentration des échantillons en carbone organique non-purgeable.

Tableau.V.5. Tableau représentant les concentrations en carbone organique non-purgeable de chaque échantillon.

Echantillons	CV (10ppm) (a)	CV (8ppm) (b)	CV/FeVO ₄ /UV (1,37 ppm) (c)	CV/FeVO ₄ /UF (1.38 ppm) (d)	CV/AgFeVO ₄ /12W (1,621 ppm) (e)	CV/AgFeVO ₄ /12 W/NF (1.601 ppm) (f)
Concentration en NPOC	7.35*10 ⁻³ g/L	5.88*10 ⁻³ g/L	1*10 ³ g/L	1.01*10 ⁻³ g/L	1.191*10 ⁻³ g/L	1.176*10 ⁻³ g/L

• Comparaisons du travail effectué avec d'autres travaux déjà entamés

Ce tableau est dédié à présenter les différents travaux déjà effectués et le travail établi durant cette thèse afin d'évaluer la contribution scientifique de nos recherches.

Tableau.V.6. Tableau comparatif des différents travaux effectués avec le FeVO₄.

Matériau synthétisé	Méthode de synthèse	Méthode utilisée lors de la dégradation	Polluant à dégrader	Pourcentage de dégradation	Temps	Références
FeVO ₄	Hydrothermal	Photo-Fenton	Bleu de méthylène	81%	3h	[20]
Z-scheme FeVO ₄ /BiOCl (12.5% wt de FeVO ₄ introduit)	Impregnation	Photocatalyse hétérogène (Sous lumière visible)	Rhodamine	76.1%	6h	[21]
FeVO ₄ avec températures de calcination (600°C, 700°C, 750°C et 800°C)	Sol-gel	Photocatalyse hétérogène (sous lumière visible, 400nm)	Méthyl orange	Température optimale de calcination est entre 650-700°C)		[22]
FeVO ₄ M/FeVO ₄ avec M(2%)(M=Mn ²⁺ et Ti ⁴⁺)	Sonochimie	Photocatalyse hétérogène (Lampe UV, 310nm et lumière visible)	Vert malachite	UV/ Ti ⁴⁺ (2%)=100% UV/Mn ²⁺ (2%)=100% Lumière visible/Ti ⁴⁺ (2%)= 44%	1h30 min 2h	[23]
M/FeVO ₄ avec M=Mn ²⁺ (2%), Ag(10%) Comme agent complexant, extrait de feuille d'olivier	Sol-gel	Photocatalyse hétérogène (lampe UV, 254nm et lumière visible 12w)	Cristal violet	UV/Mn ²⁺ (2%)= 62% UV/Ag ⁺ (10%)=100% Visible/Ag+ (10%)= 62.82%	3h	Travail de cette thèse

II. Photocatalyse hétérogène du réactif black five par Ag_3PO_4

II.1. Spectre d'absorption du RB5 et courbe d'étalonnage

La première approche qui nécessite à déterminer la longueur d'onde d'absorption dans le visible est nécessaire afin de délimiter notre domaine de travail. Dans ce cas, là, la figure 69 représente le spectre d'absorption du RB5 dans une large gamme allant de l'UV au visible, d'une solution de RB5 (50ppm) à pH du milieu = 6. On observe principalement trois bandes d'absorption, une bande qui apparaît dans l'UV et les deux autres dans le visible. La première à 327 nm correspond à la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ et les deux autres apparaissent à 392 nm et à 597 nm qui correspondent à la transition $n \rightarrow \pi^*$. Donc, la bande la plus intense apparaissant dans le visible est responsable de la couleur du RB5, c'est elle qui lui donne cette couleur bleuâtre [24].

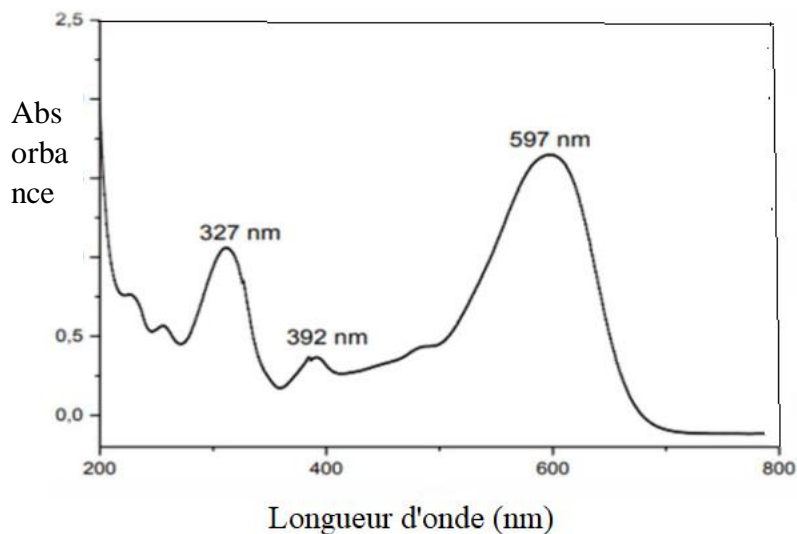


Figure 70. Spectre d'absorption du réactif black five à pH libre.

Comme notre colorant absorbe dans le domaine du visible avec une longueur d'onde maximale qui est égale à 597 nm, nous avons effectué une courbe d'étalonnage dans une gamme

de concentration (5, 10, 15, 20, 30, 40 et 50 ppm) pour vérifier par la suite la loi de Beer Lambert. La courbe obtenue est illustrée dans la figure qui vient

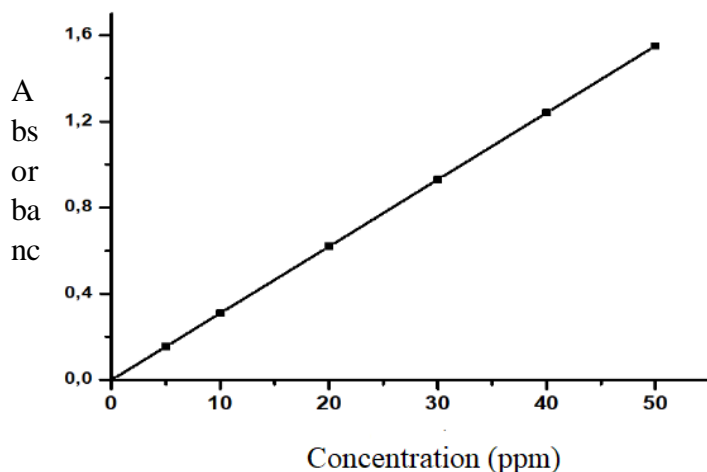


Figure 71. Courbe d'étalonnage du RB5 à pH libre.

II.2. Paramètre influençant la dégradation photocatalytique du RB5

II.2.1. Influence de la longueur d'onde d'irradiation sur la dégradation du réactif black five

Nous avons déjà cité l'importance de la longueur d'onde d'irradiation qui influence la dégradation du colorant, celle-ci a un impact direct sur la vitesse de réaction, surtout que l'irradiation transporte des photons qui seront absorbés par la molécule. Nous remarquons dans la figure qui suit que l'impact de la lumière UV 254 nm a le plus grand rendement lors de la photolyse du RB5.

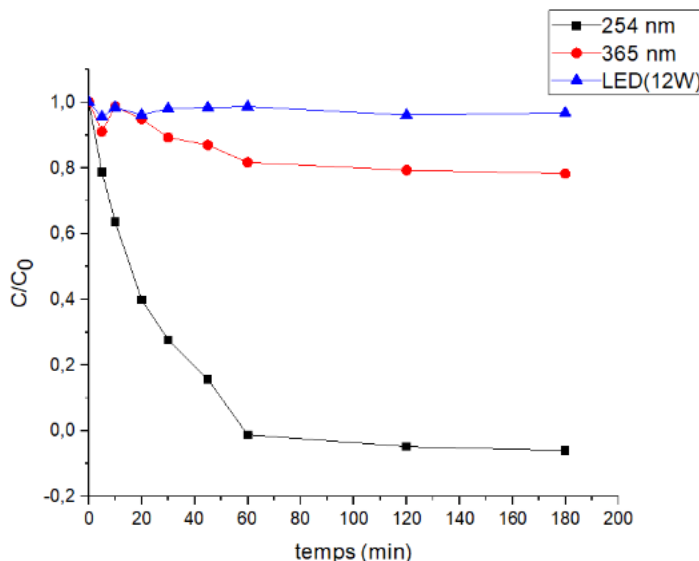


Figure 72. Influence de la longueur d'onde d'irradiation sur la dégradation du RB5.

(Conditions opératoires : [RB5] = 20 ppm, pH= 6.02, V= 500mL)

II.2.2 pH initial de la solution

- **pH initial de la solution**

Comme notre but est d'arriver à travailler sous lumière visible, dans ce travail, nous avons essayé de nous rapprocher et d'optimiser les paramètres sous lumière proche visible 365 nm surtout que le Ag_3PO_4 a une tendance actuellement d'être employé sous lumière visible grâce à sa faible bande gap [25]. Donc pour commencer, nous avons débuté par la modification du pH initial de la réaction par $\text{NaOH}=0.1 \text{ M}$ et $\text{H}_2\text{SO}_4=0.1\text{M}$ pour travailler dans la gamme suivant pH= 4, 6, 8, 10, 12 sous une lumière à 365 nm tel que nous avons cité et à une concentration de RB5 de 20 ppm et de Ag_3PO_4 de 1g/L ainsi qu'un volume de 500 mL.

Les résultats apparaissent dans la partie suivante et montrent que le pH auquel y a eu le plus grand pourcentage de décoloration est celui de 12. A ce pH qui est un $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}}$, le photocatalyseur sera chargé négativement et le polluant utilisé RB5 qui fait partie de la gamme des colorants acide, soufré qui fait de lui un colorant anionique, possédant deux pKa ($\text{pKa}= 3.8$ et $\text{pKa}=6.9$). Malgré la force de répulsion qui peut y avoir, nous remarquons que les radicaux $\text{OH}\cdot$

présents en milieu alcalin ont un effet direct sur l'adsorption du photocatalyseur Ag_3PO_4 de la lumière car au fur et à mesure que le pH diminuait, le rendement de décoloration diminuait aussi. L'explication peut être comme suit, à de faible pH, les $\cdot\text{OH}$ peuvent être facilement protonés par l'adsorption des liaisons hydrogène puis en allant vers des pH élevés, le RB5 sera déprotoné et sera chargé négativement, tandis que les $\cdot\text{OH}$ présents sur les Ag_3PO_4 sont progressivement déprotonés avec davantage d'hydroxyde adsorbé en surface ainsi les forces de répulsions sont créés mais le taux de dégradation du RB5 augmente avec l'augmentation du pH vu que nous aurons la présence des radicaux hydroxyles et qui favorisent l'oxydation des amines aromatiques présentes dans le RB5 pour donner des composés qui absorbent bien dans la lumière UV-Visible [25-27].

L'indication qui peut être tirée est que la présence ou pas d'une force d'attraction entre Ag_3PO_4 et un colorant ne prédit pas forcément un phénomène de dégradation, ceci a bien été expliqué dans la référence qui suit [28].

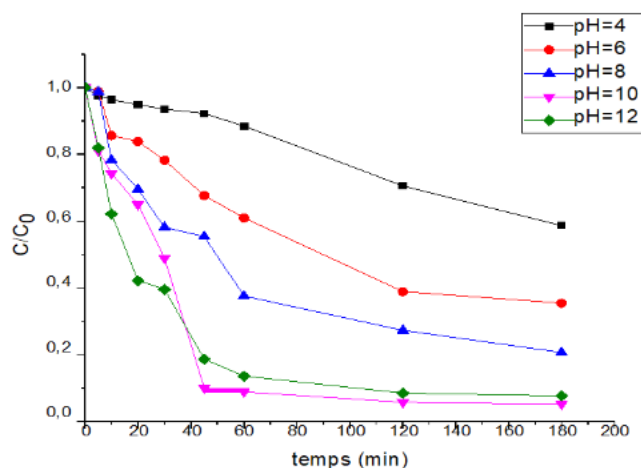


Figure 73. Effet du pH initial de la solution de RB5 sur sa photodégradation

(Conditions opératoires : $[\text{RB5}] = 20\text{mg/L}$, $[\text{Ag}_3\text{PO}_4] = 1\text{g/L}$, $\text{VRB5} = 500\text{mL}$,

$\text{UV}_{365\text{ nm}}$)

II.2.3. Concentration initiale du photocatalyseur Ag_3PO_4

C'est l'un des paramètres fondamentaux à prendre en compte, car souvent en augmentant la dose du photocatalyseur, le nombre de site actif à la surface des particules de Ag_3PO_4 augmente

ce qui va augmenter le taux de dégradation, dans ce cas de figure et jusqu'à une dose de 1g/L, plus de 94% de RB5 a été dégradé. Cependant une augmentation supplémentaire de la dose du photocatalyseur de 2g/L, a fait que le taux de dégradation a diminué jusqu'à atteindre les 56.19% qui conduit à une augmentation de la turbidité du milieu réactionnel, ce qui entraîne une dispersion du rayonnement incident et une éventuelle agglomération des particules du catalyseur qui peut diminuer la surface d'absorption des photons [28].

Ce qui peut être représenté dans la figure qui vient l'illustre bien.

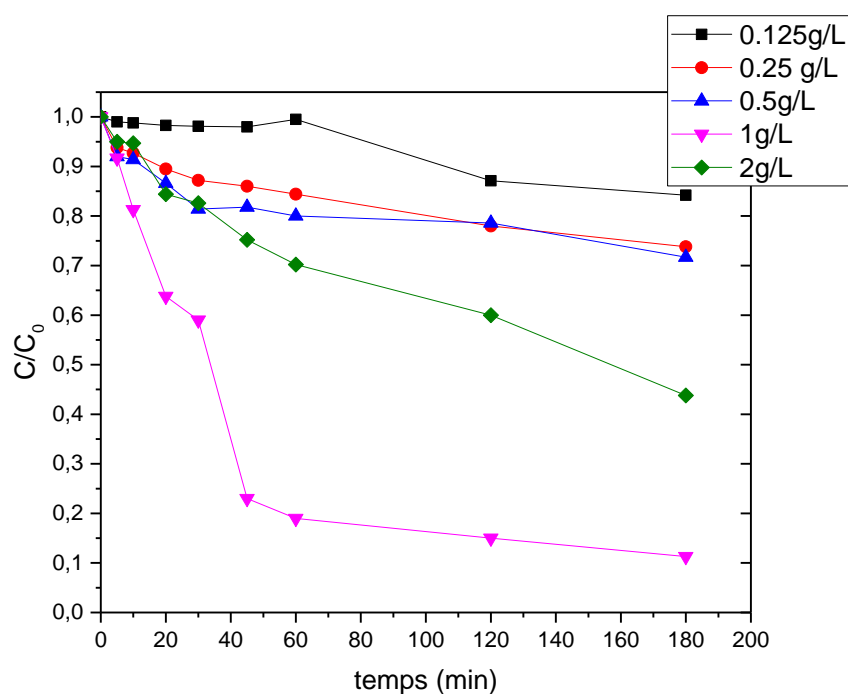


Figure 74. Effet de la concentration du photocatalyseur Ag_3PO_4 sur la dégradation photocatalytique du RB5

(Conditions opératoires : $[\text{RB5}] = 20\text{ppm}$, $\text{pH}=10$, $V_{\text{RB5}}=500\text{mL}$, UV_{365})

II.2.4. Masse initiale du colorant RB5

L'étude de l'effet de la masse initiale du colorant RB5 sur la dégradation photocatalytique de ce dernier a montré que la dégradation la plus significative a été constatée avec une concentration de 20 ppm, au-delà, la vitesse de dégradation a nettement diminué, cela s'explique par le fait qu'avec l'augmentation de la concentration, la quantité d'espèces organiques présentes dans le milieu et à dégrader augmente et donc la vitesse de dégradation diminue.

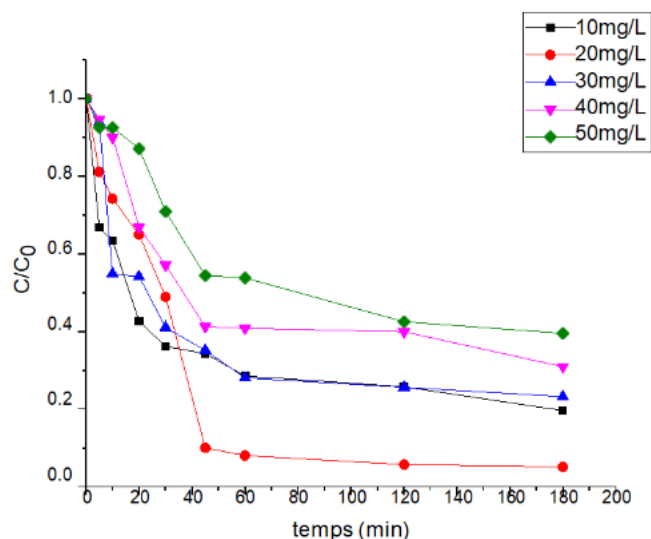


Figure 75 . Effet de la masse initiale du colorant RB5.

(Conditions opératoires : $[Ag_3PO_4] = 1\text{g/L}$, $\text{pH}=10$, $\text{VRB5}=500\text{mL}$, UV_{365})

II.2.5. Cycle de vie du photocatalyseur Ag_3PO_4

La figure, montre jusqu'à quel degré de réutilisation des particules d' Ag_3PO_4 pourrons être utilisées dans l'étude photocatalytique du RB5. Dans cette étude, après 180 min sous irradiation grâce à une lampe UV (365nm), il a été remarqué, une décoloration photocatalytique presque complète dans les 3 cycles de réutilisation, donc Ag_3PO_4 a montré de bonnes performances photocatalytiques sauf qu'à partir de la troisième utilisation, il a été constaté que ses performances commencent à diminuer.

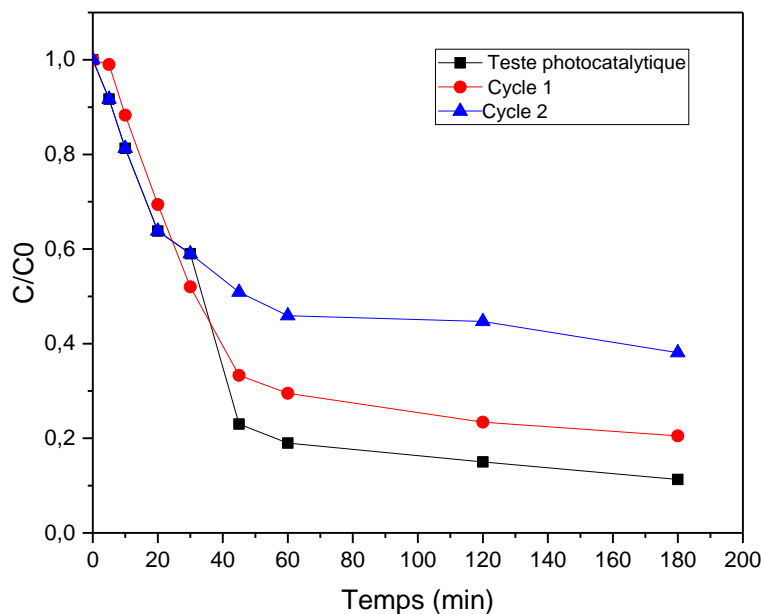


Figure 76. Cycle de vie du photocatalyseur Ag_3PO_4 .

(Conditions opératoires : $[\text{RB5}] = 20\text{mg/L}$, $[\text{Ag}_3\text{PO}_4] = 1\text{g/L}$, $\text{pH}=10$, $\text{VRB5}=500\text{ mL}$, $\text{UV}_{365\text{nm}}$)

II.2.6. Effet des agents piègeurs de $\cdot\text{OH}$ et h^+

Nous avons introduit de l'isopropanol et l'éthylènediamine (EDTA) en tant que piègeurs de radicaux $\cdot\text{OH}$ et des trous h^+ , respectivement, ceci pour connaître les espèces qui sont responsables de la décoloration du RB5. Les résultats montrent que lors de l'utilisation de l'EDTA, l'abaissement du taux de dégradation était de 57% et que lors de l'utilisation de l'isopropanol, le taux a baissé pour atteindre les 52%, ce qui signifie que les $\cdot\text{OH}$ et les h^+ sont les responsables de la dégradation du RB5 par photocatalyse hétérogène et en présence de Ag_3PO_4 , les EDTA va piéger les radicaux $\cdot\text{OH}$ et l'isopropanol provoque une recombinaison rapide des paires électrons-trous.

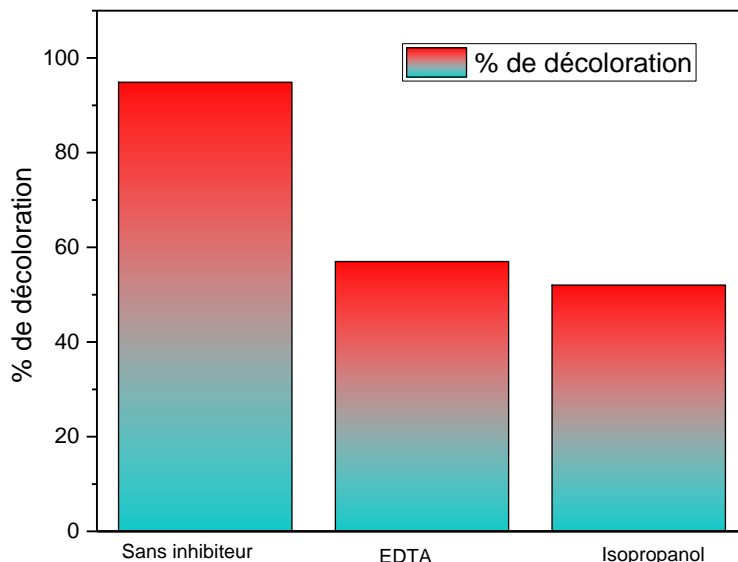


Figure 77. Pourcentage de dégradation du colorant RB5 en présence d'agents piègeurs des h^+ et $\cdot OH$

(Conditions opératoires : $[RB5] = 20 \text{ mg/L}$, $[Ag_3PO_4] = 1 \text{ g/L}$, $pH=10$, $V=500 \text{ mL}$, UV_{365nm})

II.2.6. Photocatalyse du RB5 en présence de Ag_3PO_4 sous différentes lampes

II.2.6.1. Effet de source d'irradiation

L'un des objectifs principaux de la photocatalyse hétérogène est d'arriver à simuler la lumière solaire pour gagner le plus énergie et vu que l'Algérie est un pays ensoleillé autant en profiter de cette source d'énergie inépuisable. Dans cette partie et après avoir optimisé les paramètres, nous avons essayé de sélectionner une lampe avec laquelle la lumière solaire a été utilisée. Il a été reporté qu'en utilisant les lampes LED qui balayent un large spectre dans le visible nous avons eu une bonne dégradation, puis il a été remarqué que le rendement a atteint 100% après 60 minutes avec la lumière solaire et la lumière UV à 254nm. En général, Ag_3PO_4 peut absorber, une longueur d'onde qui dépasse les 530 nm et possède un potentiel d'oxydation assez élevé [29].

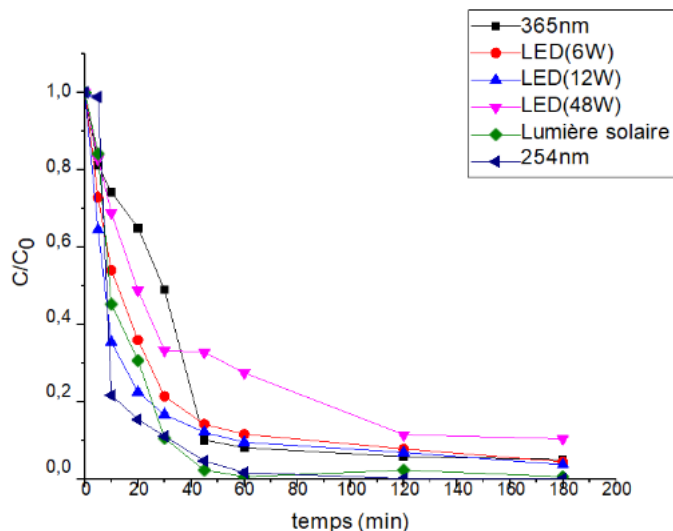


Figure 78. Décoloration du RB5 sous différentes sources lumineuses.

En conclusion de ce chapitre qui s'est tenu sur les différents résultats obtenus lors de notre travail de recherche. Il a été divisé en deux parties, la première contenant les résultats obtenus lors de l'utilisation du FeVO_4 dans le traitement du colorant cristal violet, ce photocatalyseur FeVO_4 a été dopé à l'argent et manganèse, puis un couplage filtration membranaire/photocatalyse hétérogène afin de récupérer le photocatalyseur FeVO_4 et finir le traitement déjà entamé sous lumière visible avec Ag/FeVO_4 . La deuxième partie a été consacrée à l'étude de la dégradation du RB5 par le Ag_3PO_4 et qui a eu de bonnes performances sous une simulation de la lumière visible, lampe à 12 W.

III. Références

1. Meng, L., R.Guo, X. Sun and F.Li. *Enhanced electrochemical performance of a promising anode material FeVO₄ by tungsten doping*. Journal of Ceramics International, 2020. 46(13): p. 21360-21366.
2. Adams, E., *The antibacterial action of crystal violet*. Journal of Pharmacy and Pharmacology, 1967. 19(12): p. 821-826.
3. Xu, L. and J. Wang, *Fenton-like degradation of 2, 4-dichlorophenol using Fe₃O₄ magnetic nanoparticles*. Journal of Applied Catalysis B: Environmental, 2012. 123: p. 117-126.
4. Ramdane, A.C., F. Guenfoud, and C. Bouraada, *Enhanced photocatalytic activity of FeVO₄ nanoparticles biosynthesized using olive leaves extract for photodegradation of crystal violet (CV)*. Journal of Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis, 2023. 136(1): p. 491-506.
5. Madhusudhana, N., *Photocatalytic degradation of Coralene Dark Red 2B azo dye using calcium zincate nanoparticle in presence of natural sunlight: an aid to environmental remediation*. 2011.
6. Adán, C., *Influence of iron leaching and oxidizing agent employed on solar photodegradation of phenol over nanostructured iron-doped titania catalysts*. Journal of Applied Catalysis B: Environmental, 2014. 144: p. 269-276.
7. Zhu, Y., et al., *Enhanced photocatalytic activity of magnetic core-shell Fe₃O₄@ Bi₂O₃-RGO heterojunctions for quinolone antibiotics degradation under visible light*. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2017. 28: p. 8519-8528.
8. Gupta, N.K. , *Photocatalytic degradation of organic pollutants over MFe₂O₄ (M= Co, Ni, Cu, Zn) nanoparticles at neutral pH*. Journal of Scientific reports, 2020. 10(1): p. 4942.
9. Liao, Y.-H.B., *Synthesis, photocatalytic activities and degradation mechanism of Bi₂WO₆ toward crystal violet dye*. Journal of Catalysis today, 2011. 174(1): p. 148-159.
10. Tan, C., et al., *Kinetic study of acetaminophen degradation by UV-based advanced oxidation processes*. Chemical Engineering Journal, 2014. 253: p. 229-236.

11. Aguilar, K., et al., *Modelling of 5-hydroxymethylfurfural photo-degradation by UV irradiation. Influence of temperature and pH*. Food Research International, 2015. 71: p. 165-173.
12. Li, Y., et al., *FeVO₄ nanowires for efficient photocatalytic CO₂ reduction*. Catalysis Science & Technology, 2022. 12(10): p. 3289-3294.
13. Pontié, M., *Old RO membranes: solutions for reuse*. Desalination and Water Treatment, 2015. 53(6): p. 1492-1498.
14. Ye, H. and S. Lu, *Photocatalytic selective oxidation of phenol in suspensions of titanium dioxide with exposed {0 0 1} facets*. Applied surface science, 2013. 277: p. 94-99.
15. GUENFOUD, F., M. MOKHTARI, and J. HIHN, *Elimination du Vert malachite par les procédés d'oxydation avancées*. Thèse Université de Tlemcen, 2015.
16. Seibel, F.I.I., et al., *End-of-life reverse osmosis membranes: Recycle procedure and its applications for the treatment of brackish and surface water*. Journal of Applied Research in Water and Wastewater, 2021. 8(1): p. 77-87.
17. Akbari, A., J. Remigy, and P. Aptel, *Treatment of textile dye effluent using a polyamide-based nanofiltration membrane*. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 2002. 41(7): p. 601-609.
18. Landry Carter, M., *Le Traitement d'eaux de détoxification de bois traité par procédés d'oxydation simple et avancée*. Université de Sherbrooke, 2017.
19. Chen, C.-C., et al., *Photocatalyzed N-de-methylation and degradation of crystal violet in titania dispersions under UV irradiation*. Dyes and Pigments, 2007. 75(2): p. 434-442.
20. Sajid, M.M., et al., *Photocatalytic performance of ferric vanadate (FeVO₄) nanoparticles synthesized by hydrothermal method*. Materials Science in Semiconductor Processing, 2021. 129: p. 105785.
21. Chachvalvutikul, A. and S. Kaowphong, *Direct Z-scheme FeVO₄/BiOCl heterojunction as a highly efficient visible-light-driven photocatalyst for photocatalytic dye degradation and Cr (VI) reduction*. Journal of Nanotechnology, 2020. 31(14): p. 145704.
22. Wang, M., Q. Liu, and C.Z. Jiang, *Characterization and photocatalytic activity of FeVO₄ photocatalysts synthesized via a surfactant-assisted sol-gel method*. Advanced Materials Research, 2011. 197: p. 926-930.

23. Dutta, D.P., et al., *Effect of transition metal doping on the photocatalytic properties of FeVO₄ nanoparticles*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: chemistry, 2017. **335**: p. 102-111.
24. Ferreira, L.C., et al., *Photocatalytic oxidation of reactive black 5 with UV-A LEDs*. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2016. 4(1): p. 109-114.
25. Bhatt, D.K. and U.D. Patel, *Photocatalytic degradation of Reactive Black 5 using Ag₃PO₄ under visible light*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2021. 149: p. 109768.
26. Yermiyahu, Z., I. Lapidés, and S. Yariv, *Visible absorption spectroscopy study of the adsorption of Congo Red by montmorillonite*. Clay Minerals, 2003. 38(4): p. 483-500.
27. Devi, L.G. and S.G. Kumar, *Exploring the critical dependence of adsorption of various dyes on the degradation rate using Ln³⁺-TiO₂ surface under UV/solar light*. Applied Surface Science, 2012. 261: p. 137-146.
28. Li, R., et al., *Visible-light photocatalytic degradation of azo dyes in water by Ag₃PO₄: An unusual dependency between adsorption and the degradation rate on pH value*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2016. 421: p. 57-65.
29. Naciri, Y., et al., *Photocatalytic oxidation of pollutants in gas-phase via Ag₃PO₄-based semiconductor photocatalysts: recent progress, new trends, and future perspectives*. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 2022. 52(13): p. 2339-2382.

Conclusion générale



Cette thèse de recherche en chimie de l'environnement a eu pour principal objectif de pouvoir trouver le moyen de minimiser l'utilisation des produits chimiques en se référant aux ressources naturelles, d'essayer de gérer les eaux contaminées des différentes activités afin de pouvoir régénérer cette eau et d'obtenir plus de rigueur en ce qui concerne les gestions des risques industriels, elle aussi eu pour but de pouvoir trouver le moyen d'économiser l'énergie à laquelle nous opérons pour nos différents travaux.

En effet, ces travaux ont eu pour but de procéder à des dégradations de colorants répandus dans l'activité industrielle de textile, utilisés comme pigments, ils ont une large gamme d'utilisation. Ces deux colorants principalement étudiés dans notre thèse de recherches qui sont le réactif black five et le cristal violet, deux gamme de colorants différents, un acide et l'autre faisant partie de la catégorie basique ont été dégradés par des procédés photocatalytique faisant appel à des semi-conducteurs qui sont le Ag_3PO_4 , FeVO_4 , Ag/FeVO_4 et Mn/FeVO_4 qui ont tous été synthétisés par voie sol-gel, utilisant comme agent complexant, l'extrait de feuille d'olivier, riches en polyphénols. La caractérisation MEB a bien montré les nanoparticules obtenues, spécialement pour le FeVO_4 dont la dispersion des particules était uniforme.

Les différentes méthodes de caractérisation et d'analyse qui ont pu être établies pour nos matériaux afin de pouvoir prévoir leurs caractères lors de la photodégradation. Il s'est avéré, que lors de la photocatalyse hétérogène du cristal violet, en présence de FeVO_4 , les résultats ont montré une bonne dégradation lors de l'utilisation de la lumière $\text{UV}_{254\text{nm}}$, cependant, le but était de pouvoir bénéficier du spectre visible, c'est ici que le dopage de FeVO_4 avec l' Ag^+ a donné beaucoup d'avantage, Ag/FeVO_4 a permis de pouvoir dégrader le cristal violet sous lumière visible, utilisant une lampe LED 12 W.

- La cinétique de dégradation de pseudo premier-ordre a été établie pour les trois matériaux, FeVO_4 , Ag/FeVO_4 et Mn/FeVO_4 , il s'est avéré que le matériau dopé avec l' Ag^+ a eu une constante cinétique plus rapide que les autres.
- L'analyse BET a confirmé que la surface spécifique du photocatalyseur FeVO_4 dopé avec l' Ag^+ a augmenté.
- Le couplage photocatalyse/filtration membranaire, nous a permis de récupérer notre photocatalyseur FeVO_4 qui restaient en suspension dans la solution, ce couplage nous a

aussi permis de finir le traitement déjà commencer lors de la photocatalyse du cristal violet, en présence d'une lampe LED 12W et de Ag/FeVO_4 .

- Lors du couplage photocatalyse hétérogène/Filtration membranaire, nous avons utilisé des membranes recyclées, ce qui est bénéfique, les deux membranes que nous avons utilisées, étaient des membranes d'osmose inverse qui après diverses utilisations ont servi dans la nanofiltration et l'ultrafiltration car elles ont perdu de leurs performances mais ont eu d'autres capacités.
- Dans les deux procédés, photocatalyse hétérogène ou photocatalyse/filtrations membranaires, nous avons pu dégrader presque totalement les 10 ppm de cristal violet.
- Les résultats de COT et DCO nous ont permis de dire que nous avons eu une minéralisation de notre colorant textile, cependant, lors de l'analyse DCO pour les échantillons obtenus en procédant à la photocatalyse du cristal violet avec la lampe à 254 nm et en présence du photocatalyseur FeVO_4 , nous avons remarqué une augmentation de ce paramètre.

Un autre aspect de la thèse qui était de pouvoir dégrader le colorant réactif black five, un colorant acide par le Ag_3PO_4 , un semi-conducteur qui a eu beaucoup d'écho et arrive à dégrader des polluants organiques sous lumière visible.

- Les résultats sous une lampe crayon à 365 nm montrent que la décoloration peut avoir lieu et une bonne efficacité est apparue à seulement 60 min d'irradiation.
- Sous une lampe LED 12W, nous avons optimisé les paramètres qui ont permis de voir que le réactif black five peut être décoloré rapidement sous une lampe LED 12W, d'où nous avons réfléchi à procéder sous le spectre solaire.

Nos deux photocatalyseurs FeVO_4 et Ag_3PO_4 ont pu être utilisés à deux reprises sans perte de performance, cependant, au bout de la troisième utilisation, nous commençons à constater la perte d'activité.

Annexes

Suite aux résultats obtenus, dans les cas de figures qui vont suivre, deux chromatogrammes prouvant la présence des polyphénols dans l'infusion des feuilles d'olivier synthétisés dans le méthanol. Le premier éluant était composé de 30% méthanol et 70% eau, sur la figure 80, l'éluant était constitué de 50% méthanol et 50% eau.

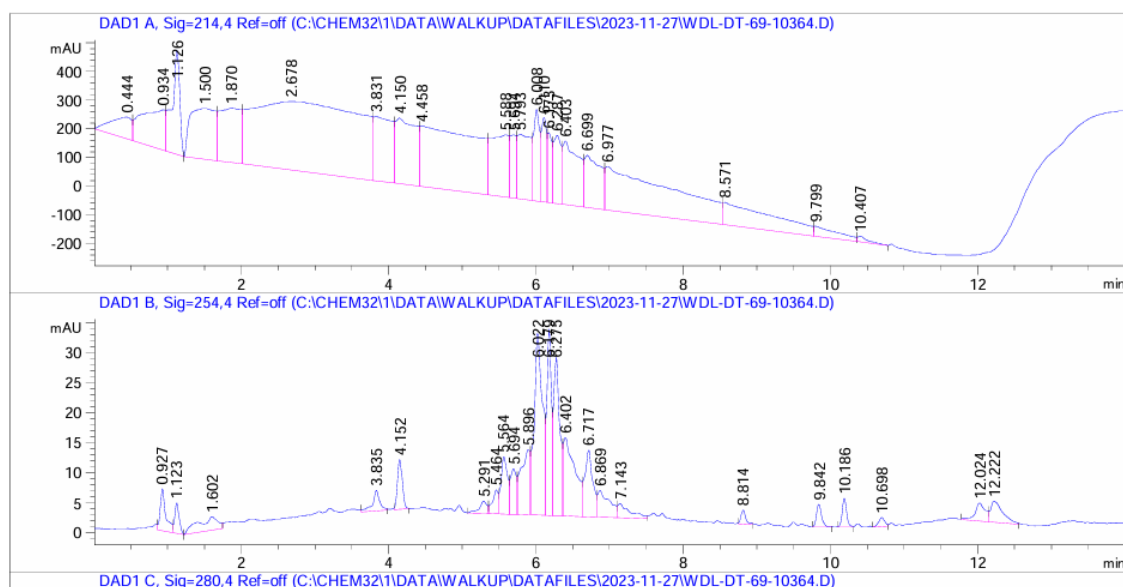


Figure 79. Chromatogramme de l'infusion des feuilles d'olivier.

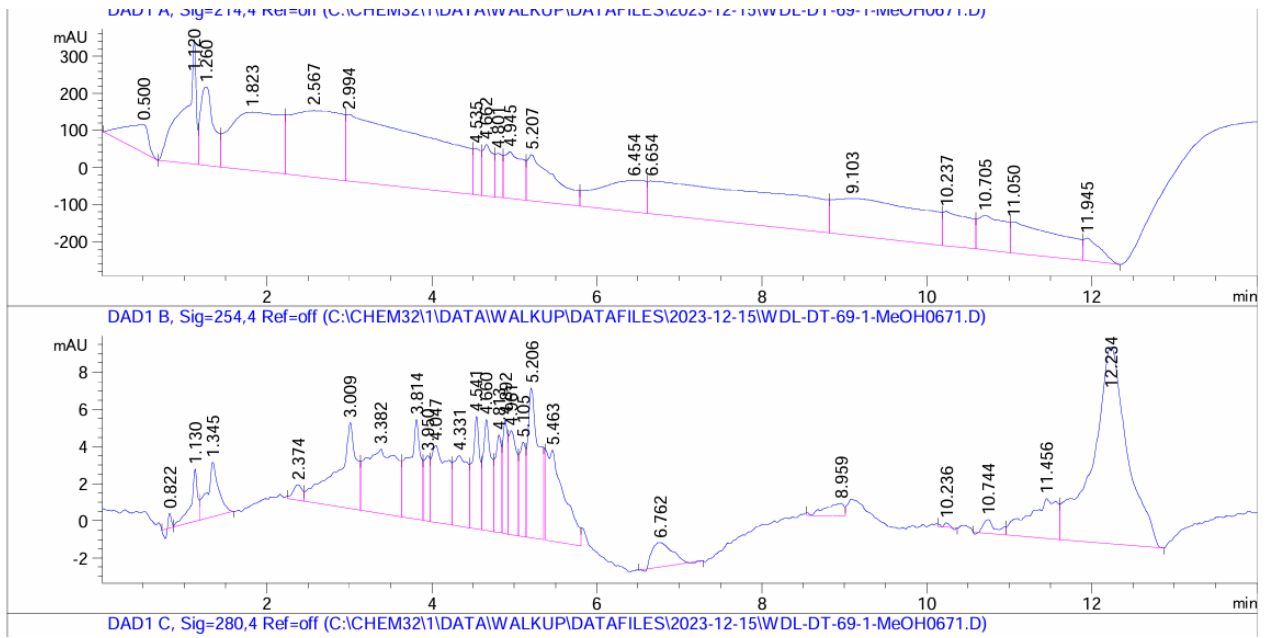
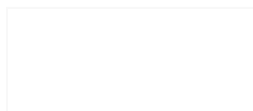


Figure 80. Chromatogramme de l'infusion des feuilles d'olivier.



Résumé

Ce travail résume, la dégradation de deux colorants, le réactif black five et le cristal violet. La dégradation a été faite selon deux méthodes, le premier colorant a été dégradé par le Ag_3PO_4 synthétisé par la voie sol-gel, en utilisant l'extrait des feuilles d'oliviers comme agent complexant, ce photocatalyseur a une grande réactivité sous lumière visible, pour cela une lampe crayons de 365 nm et une autre de 12 W était utilisée pour simuler le spectre solaire, nous avons obtenu une efficacité après simplement 60 minutes d'exposition à la lampe. Un autre volet se porte sur la dégradation comme cité du cristal violet, par photocatalyse hétérogène ainsi que par un couplage indirect entre la photocatalyse hétérogène et la filtration membranaire, utilisant pour cela, un photocatalyseur qui est le FeVO_4 sous une lampe de 254nm pour débiter. Ce meme photocatalyseur a été dopé à l'argent et manganèse, le Mn/FeVO_4 et Ag/FeVO_4 , après comparaison, nous avons remarqué le rendement obtenu et la surface spécifique étaient plus importante et plus efficaces en utilisant le Ag/FeVO_4 . Ensuite nous avons utilisé cce photocatalyseur sous lumière visible puis procédé au couplage avec la filtration membranaire, utilisant des membranes recyclées. Ces photocatalyseurs ont eux aussi étaient caractérisés par infrarouge, DRX, MEB-EDX et BET.

Mots clés : cristal violet, réactif black five, Ag_3PO_4 , FeVO_4 , photocatalyse, filtration membranaire

This work summarizes the degradation of two dyes, the black five reagent and crystal violet. The degradation was carried out using two methods, the first dye was degraded by Ag_3PO_4 synthesized by the sol-gel route, using olive leaf extract as a complexing agent, this photocatalyst has high reactivity under visible light, for this a 365 nm pencil lamp and another of 12 W were used to simulate the solar spectrum, we obtained efficiency after simply 60 minutes of exposure to the lamp. Another section focuses on the degradation of crystal violet, by heterogeneous photocatalysis as well as by indirect coupling between heterogeneous photocatalysis/membrane filtration, using for this, a photocatalyst which is FeVO_4 under a 254nm lamp to begin with. This same photocatalyst was doped with silver and manganese, Mn/FeVO_4 and Ag/feVO_4 , after comparison, we noticed the yield obtained and the specific surface area were greater and more efficient using Ag/FeVO_4 . Then we used this photocatalyst under visible light then proceeded

with the coupling with membrane filtration, using recycled membranes. These photocatalysts were also characterized by infrared, DRX, MEB-EDX and BET.

Key words: crystal violet, reactive black five, Ag_3PO_4 , $FeVO_4$, photocatalysis, membrane filtration

يلخص هذا العمل تحلل اثنين من الملونات الاصطناعية، وهما "بلاك فايف" و"الكريستال البنفسجي". تم إجراء أوراق sol-gel Ag_3PO_4 الذي تم تصنيعه بواسطة طريقة التحلل باستخدام، حيث تم تحلل الصبغة الأولى بواسطة الزيتون كعامل معقد، هذا المحفز الضوئي يتمتع بفعالية عالية تحت الضوء المرئي، لهذا تم استخدام مصباح قلم بقدرة 365 نانومتر وآخر بقدرة 12 واط لمحاكاة الطيف الشمسي، وحصلنا على كفاءة بعد 60 دقيقة فقط من التعرض للمصباح يركز هذا العمل قسم آخر على تحلل الكريستال البنفسجي بواسطة التحفيز الضوئي تحت مصباح 254 نانومتر في البداية التحفيز الضوئي غير المتجانس/ترشيح الغشاء، باستخدام محفز ضوئي. تم وكذلك من خلال الربط غير المباشر بين تشويب هذا المحفز الضوئي نفسه بالفضة والمنغنيز، كما تم توصيف هذه المحفزات الضوئية باستخدام الأشعة تحت الحمراء، حيود الأشعة السين السينية

الكلمات المفتاحية : المحفز الضوئية Ag_3PO_4 , $FeVO_4$

