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

UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCEN

MEMOIRE

Présenté à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

MASTER EN CHIMIE

Spécialité : Chimie Macromoléculaire

Par :

M^r BOUADLA Bilal
M^elle BELKHIRI Leila Feryel

Sur le thème

Effet des polymères hydrophiles sur les caractéristiques et l'activité photocatalytique du phosphate d'argent

---

Soutenu publiquement le 16 juin 2022 à Tlemcen devant le jury composé de :

Mr BOURAS Brahim	MCA	Université de Tlemcen	Président
Mr GUENFOUD Fouad	MCA	Université de Tlemcen	Encadrant
Mr BENGUELLA Belkacem	Professeur	Université de Tlemcen	Examinateur
Mme BELKAID Soraya	MCB	Université ESSAT	Examinatrice

Année Universitaire : 2021 ~ 2022

Ce travail de mémoire a été effectué au laboratoire de Chimie Inorganique et Environnement ***LCIE*** *de l'université ABOU BEKRBELKAID de Tlemcen.*

En premier lieu, nous remercions ***ALLAH*** *le tout puissant qui nous a donné la volonté, la patience et le courage pour terminer ce travail.*

Nous voudrions dans un premier temps remercier, le directeur de mémoire Monsieur ***Fouad GUENFOUD****, Maitres de conférences, à l'université de Tlemcen, pour sa patience, sa disponibilité et surtout ses judicieux conseils.*

Nous voudrions remercier Monsieur ***Ibrahim BOURAS****, Maitres de conférences, à l'université de Tlemcen qui nous a fait le grand honneur d'accepter la présidence de notre jury de mémoire.*

Nous tenons tout particulièrement à exprimer nos sincères remerciements à Monsieur ***Blekacem BENGUELLA****, Professeur à l'université de Tlemcen et directeur du laboratoire de chimie inorganique et environnement "****LCIE****" d'avoir accepté à nous accueillir au sein de son laboratoire et d'avoir accepté d'examiner ce travail.*

Nous remercions Madame ***BELKAID Soraya,*** *Maitre de conférences à l'université de Tlemcen, d'avoir accepté d'examiner ce travail.*

*Ce témoignage et ces remerciements vont aussi à tous les enseignants K.****BENABADJI*** *,* ***T.HOCIN, B.BOURAS, K.MEDJAHED, L.TENOUGA , S.BELKAID*** *qui ont assuré notre formation dans la spécialité chimie macromoléculaire .*

*Un merci tout particulier aux doctorants de laboratoire A.****CHAOUCH RAMDANE*** *et M.****DOUMBIA*** *qui ont apportés une contribution particulière à ce travail .nous les remercions pour ses disponibilités, pour ses écoutes, ses conseils éclairants qu'ils nous a donnés le long du travail .*

Nous remercions chaleureusement Mr ***BOUZIANI Mohammed*** *, technicien du Labo LCIE*

Nous adressons également mes remerciements à Mme ***Souhila*** *la technicienne de labo LAEPO pour sa sympathie qui a permis la réalisation de ce travail dans une ambiance agréable.*

Nous adressons nos sincères remerciements à tous les professeurs, intervenants et toutes les personnes qui par leurs paroles, leurs écrits, leurs conseils et leurs critiques ont guidé nos réflexions et ont accepté de nous rencontrer et de répondre à nos questions durant nos recherches.

✍ *BELKHIRI Lila* ✍ *BOUADLA Bilal*

A ma très chère grand-mère Karima : aucune dédicace ne saurait exprimer l'amour , l'estime, le dévouement et le respect que j'ai toujours pour vous . Rien au monde ne vaut les efforts fournis jour et nuit pour mon éducation et mon bien être. Ce travail est le fruit de tes sacrifices que tu as consentis pour mon éducation et ma formation le long de ces années.

A ma tendre mère Nadia : tu représente pour moi la source de tendresse et l'exemple de dévouement qui n'a pas cessé de m'encourager. Tu as fais plus qu'une mère puisse faire pour que sa fille suis le bon chemin dans sa vie et ses études.

A ma très chère sœur : Souhila

A mes chers frères : Mehdi et Zoheir

✍BELKHIRI LEILA FERIEL

Gloire à ma mère, à mon père, pour leurs patience et leurs soutient hommage et pour mes très chères frères et sœurs Aux personnes que n'oublierais jamais mon amitié

En fin à toute personne ayant attribué de ce mémoire de prés ou de loin .

A tous et à toutes.....
.....On vous dit Merci

✍BOUADLA BILAL

Liste des Abréviation

A : absorbance.

Ag_3PO_4 : Phosphate d'argent.

BC : Bande de conduction.

BV : Bande de valence.

C : Concentration molaire (mol/L).

C : Concentration en solution du polluant (mg/L).

DRX : Diffraction aux rayons X.

e^- : Electron.

Eg : Energie de gap.

eV : Electron volt.

e^-/h^+ : Paire électron-trou.

h^+ : Trou positif.

IRFT : Infrarouge à transformée de Fourier.

IUPAC : Union internationale de la chimie pure et application.

k : Constante de vitesse (L/mol/s).

K : Kelvin.

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

l : Epaisseur de la cuve (cm).

LED : Diode électroluminescente.

UV : Ultraviolet.

$OH^\bullet$: Radical Hydroxyle.

OH^-: Hydroxyde.

pH : Potentiel d'hydrogène.

pKa : constante d'acidité.

POA : Procédés d'Oxydation Avancée.

ppm : Partie par million.

PZC : Point zéro charge.

R^2 : Coefficient de corrélation.

V : Vitesse de dégradation photocatalytique (mg/L/min).

hυ : Energie de photon (J).

λ max : Longueur d'onde maximum (nm).

λ : longueur d'onde (nm).

ε: Coefficient d'extinction molaire (L /mol/cm).

nm : nanomètre.

ppm : parties par million.

T: transmittance en %.

T : Température (°C ou K)

min : Minute.

R : Rendement d'adsorption en %.

t: Temps (min).

V : Volume de la solution du colorant en litre.

PVA : alcool polyvinylique .

PEG : polyethylene glycol .

GLY : glyoxal .

Liste des tableaux

Chapitre I : Partie bibliographique

Tableau I.1: Colorants typiques utilisés dans les opérations de teinture des textiles…..…..5

Tableau I.2: Quelques exemples de colorants cationiques……..…7

Tableau I.3: Quelques exemples de colorants anioniques……..…...9

Chapitre II : Partie expérimentale

Tableau II.1: Les produits utilisés……20

Tableau II.2: les principales caractéristiques physico-chimiques du RB5……..…..24

Chapitre III : Résultats et discussion

Tableau III.1: Valeurs du pH $_{pzc}$ des photocatalyseurs……..…34

Tableau III.2: Rendement de la dégradation photolytique du RB5……..……....38

Tableau III.3: Rendement de la dégradation du RB5 avec Ag_3PO_4/PEG……...……....41

Tableau III.4: Rendement de la dégradation du RB5 avec Ag_3PO_4-PEG…….……42

Tableau III.5: Rendement de la dégradation du RB5 avec Ag_3PO_4/PEG…….…...…….43

Tableau III.6: Rendement de la dégradation du RB5 avec Ag_3PO_4-GLY……..…..…..……44

Tableau III.7: Rendement de dégradation photolytique de RB5 a différent concentration en présence de [Ag_3PO_4]……..……....…...…….46

Tableau III.8: Rendement de dégradation photolytique de RB5 a différent concentration en présence de [Ag_3PO_4-PEG]…….……47

Tableau III.9: Rendement de dégradation photolytique de RB5 a différent concentration en présence de [Ag_3PO_4-PVA]……..……48

Tableau III.10: Rendement de dégradation photolytique de RB5 a différent concentration en présence de [Ag_3PO_4-GLY]…….……49

Tableau III.11: Les équations des isothermes…….……50

Liste des figures

Chapitre I :Partie bibliographique

Figure I.1 : Nombre de publications contenant "photocatalyse hétérogène" dans l'abréviation, les mots-clés ou le titre de 2010 à 2020, et leur répartition entre les différents domaines scientifiques. Données du Web of Science……..……12

Figure I.2 : Mécanisme de dégradation photo-catalytique[26]……..……15

Figure I.3: Processus d'oxydation au cours de la photocatalyse hétérogène……..16

Figure I.4: Processus de réduction au cours de la photocatalyse hétérogène……..…17

Chapitre II : Partie expérimentale

Figure II.1 :Réacteur utilisé pour la dégradation du RB5……..26

Figure II.2 : Le spectrophotomètre infrarouge IRTF –Perkin-Elmer…….……29

Figure II.3 : Appareil DRX-Rigaku Miniflex 600…….……..30

Figure II.4 : La centrifugeuse SIGMA 1-6 P……...……31

Chapitre III : Resultats et discussion

Figure III.1 : Diffractogrammes des matériaux : Ag_3PO_4, Ag_3PO_4-PEG, Ag_3PO_4-PVA , Ag_3PO_4-GLY……..…..31

Figure III.2 : Spectres infrarouge des matériaux : Ag_3PO_4, Ag_3PO_4-PEG, Ag_3PO_4-PVA , Ag_3PO_4-GLY……..……..32

Figure III.3 : Détermination du point de charge zéro pH_{PZC} des photocatalyseurs Ag_3PO_4-GLY, Ag_3PO_4-PVA, Ag_3PO_4-PEG, Ag_3PO_4……34

Figure III.4 : Spectre UV-Visible du RB5……..35

Figure III.5 : Courbe d'étalonnage du colorant réactive black 5 (RB5)……36

Figure III.6 : Effet du pH sur la décoloration de RB5 (20 mg/L)……37

Figure III.7 : la dégradation du RB5 par la photolyse directe.

(conditions opératoires :[RB5]=20 mg/L ,V_{RB5}=100 ml, pH=5.7)……39

Figure III.8 : Effet de pH initial sur la dégradation photocatalytique du RB5

(conditions opératoires :[RB5]=20 mg/L ,V_{RB5}=100 ml ,[Ag3PO4]=0.1 g/L ,LED 12W)……41

Figure III.9 : Effet de pH initial sur la dégradation photocatalytique du RB5

(conditions opératoires :[RB5]=20 mg/L ,VRB5=100 ml ,[Ag3PO4-PVA]=0.1 g/L ,LED 12W)……42

Figure III.10 : Effet du pH initial sur la dégradation photocatalytique du RB5
(conditions opératoires :[RB5]=20 mg/L ,V_{RB5}=100 ml, [Ag_3PO_4-PEG]=0.1 g/L ,LED 12W)……43

Figure III.11 : Effet du pH initial sur la dégradation photocatalytique du RB5

(conditions opératoires :[RB5]=20 mg/L ,V_{RB5}=100 ml ,[Ag_3PO_4-GLY]=0.1 g/L , LED 12W)……44

Figure III.12 : Effet de la concentration du photocatalyseur Ag3PO4 sur la dégradation photocatalytique du RB5.

(conditions opératoires :[RB5]=20 mg/L ,V_{RB5}=100 ml ,pH=12,LED 12W)……..46

Figure III.13 : Effet de la concentration du photocatalyseur Ag3PO4-PEG sur la dégradation photocatalytique du RB5.

(conditions opératoires :[RB5]=20 mg/L ,V_{RB5}=100 ml ,pH=12,LED 12W)……47

Figure III.14 : Effet de la concentration du photocatalyseur Ag_3PO_4-PVA sur la dégradation photocatalytique du RB5 (conditions opératoires :[RB5]=20 mg/L, V_{RB5}=100 ml,pH=12 ,LED 12W)……..48

Figure III.15 : Effet de la concentration du photocatalyseur Ag_3PO_4-GLY sur la dégradation photocatalytique du RB5……...……49

Figure III-16 : cinétique de la dégradation photocatalytique du RB5 par Ag_3PO_4-PVA

(a) Modèle de Langmuir-Hinshelwood (L-H) (b) Modèle de pseudo second ordre…..50

Figure III-17 : cinétique de la dégradation photocatalytique du RB5 par Ag_3PO_4-PEG

(a) Modèle de Langmuir-Hinshelwood (L-H) (b) Modèle de pseudo second ordre…..51

Figure III-18 : cinétique de la dégradation photocatalytique du RB5 par Ag_3PO_4-GLY

(a) Modèle de Langmuir-Hinshelwood (L-H) (b) Modèle de pseudo second ordre…..52

Figure III-19 : cinétique de la dégradation photocatalytique du RB5 par Ag_3PO_4

(a) Modèle de Langmuir-Hinshelwood (L-H) (b) Modèle de pseudo second ordre…..53

Sommaire

INTRODUCTION GENERALE……..……..1

CHAPITRE I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

Partie A : Aperçu général sur les colorants textiles

1.Introduction……..…….....3

2.Classification des colorants……4

2.1 Colorants cationique……...……6

2.2 Colorant anionique……...8

3.Impact des colorants textiles…….....10

Partie B : La photocatalyse hétérogène

1.Introduction……...……11

2. Un bref historique de la photocatalyse hétérogène.....12

3.Principe de la photocatalyse……...13

3.1 Description du mécanisme d'oxydation……...……..15

3.2 Description du mécanisme de la réduction……16

4. Facteurs affectant la photocatalyse hétérogène……...…….17

4.1. Effet du pH...……17

4.2.Effet de la quantité du photocatalyseur……...……...17

4.3.Effet de la concentration du polluant……..……...……18

4.4.Effet de l'intensité lumineuse……..……..18

5. Domaines d'application de la photocatalyse hétérogène……...…….…....18

- Dégradation photocatalytique des polluants organiques.....18
- Élimination photocatalytique des polluants inorganiques..……...…..……...19

CHAPITRE II : PARTIE EXPERIMENTALE

II.1.Produits et réactifs chimiques utilisés……...20

II.1.1.réactifs……..……20

II.1.2. Produits……..……21

a. Le polyvinyle alcool (PVA)……..……21

b. Polyéthylène glycol (PEG)……..……..…..22

c. Glyoxal…….……..…...23

d. Polluant modèle ……...24

II.1.3.Synthèse des photocatalyseurs……..……25

II.2.Dispositif et protocole expérimental…..……...……..……...25

II.2.1.Montage utilisé pour les procédés photocalytiques…….…...25

a. Réacteur photochimique……...25

b. Les Lampes utilisées……27

- Lampe stylo UV (254 nm)……..……..…27

- Lampe stylo visible (365 nm)……..……..…..27
- Lampe LED…….……...……..…..…28

II.2.2.Techniques d'analyse……..28

II .2.1.spectrophotométrie UV/visible……....……..……28

II.2.2.Infrarouge à transformé de fourrier (IRTF)…...……..……..29

II.2.3 Diffraction des rayons X (DRX)….……..……..……29

II.2.3-Matériels utilisés……....…..……30

II.3.1-pH mètre……...……...……...…….……30

II.3.2-La centrifugeuse……...……..30

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSION

III.1.Introduction ……30

III.2. Caractérisation des matériaux ……30

III.2.1. Analyse par diffraction des rayons X ……..30

III.2.2. Analyse par spectroscopie infrarouge a transformé de Fourier(FTIR) …… 32

III.2.3. Détermination du point zéro charge (pH_{PZC}) ……33

III.3. Analyse du colorant Réactive Black 5 (RB5) ……35

III.3.1. Spectre UV-Visible ……35

III.3.2. Etablissement de la courbe d'étalonnage ……36

III.3.3. Effet de pH sur le spectre du colorant RB5……..37

III.4. La photolyse directe du colorant RB5……..38

III.5. Dégradation photocatalytique du RB5 par les matériaux : Ag_3PO_4-polymères…..…39

III.5.1. Effet de pH……..…..…….40

III .5.2. Effet de la concentration du photocatalyseur……..……45

III .6. Aspect cinétique de la photocatalyse de RB5……..……..49

Conclusion générale…….54

Références bibliographiques……55

Introduction Générale

l'impact de la révolution industrielle sur l'environnement se caractérise par la pollution de l'air , de l'eau et du sol . Ces variétés de pollutions engendrent des modifications sur les écosystèmes dont les conséquences sont : la déforestation et la fragilisation des ressources naturelles entrainant une diminution en eaux consommables ce qui se répercute sur la demande alimentaire . Les produits pharmaceutiques tels que les antibiotiques et les anti-inflammatoires , ont été identifiés comme des contaminants potentiels dans les environnements aquatiques exceptionnellement cause de leur utilisation excessive au fil des ans . Le taux de consommation de ces derniers ne cesse d'augmenter dans de différents pays [1], ce qui pose un véritable défi à surmonter afin d'assurer une stabilité à l'environnement [2].

Il apparait alors urgent de traiter rentablement ces eaux contaminées et les rendre propres à la consommation pour préserver l'environnement et la ressource en eau .En effet ce traitement idéal est celui qui sert à écarter voir minéraliser les produits organiques par voie biologique [2].

La plupart des composés pharmaceutiques présents dans les eaux usées sont des micropolluants polaires tels que l'ibuprofène ,amoxicilline et paracétamol qui ne sont pas facilement éliminés par les stations d'épurations des eaux usées [3]. De nouvelles techniques durables et peu couteuses sont développées au cours de ces dernières années pour lutter contre la pollution . Au sein de cette étude ,les procédés d'Oxydation avancées sont considérés comme étant les meilleures solutions par la facilité de la minéralisation totale des substances toxiques en CO_2 , H_2O et autres composés minéraux . Parmi ces procédés , la photocatalyse hétérogène qui repose sur l'excitation d'un semi-conducteur par une source de lumière ultraviolette en phase aqueuse [42].

Le Dioxyde de titane est le plus habituellement utilisé comme photocatalyseur possédant de nombreux avantages qui se résument à son non toxicité , à sa photo-stabilité dans l'air et l'eau et son faible cout . Or cette technique est limitée par son application sous la lumière solaire (λ<380 nm zone UV) et de la recombinaison des paires électron/trou .La combinaison de celui-ci avec d'autres matériaux s'avère efficace pour solutionner ces limites [43].

Le principal but de notre recherche est d'élaborer de nouveaux matériaux à base de TiO_2

Ayant la capacité d'adsorber dans le domaine du visible ,d'où le dioxyde de titane est préparé par la méthode la plus adéquate nommée le sol-gel , ce dernier sera combiné avec

l'oxyde de zirconium (ZrO_2) ainsi que l'alumine (Al_2O_3) par la voie de précipitation .L'efficacité de ces matériaux sera testée dans la photodégradation des produits pharmaceutiques [44]

En plus d'une introduction générale, Ce mémoire est divisé en trois chapitres :

- Le premier chapitre est consacré à un aperçu général sur les colorants et leurs impacts sur l'environnement et la vie aquatique ainsi une étude bibliographique relatives aux procédés d'oxydation avancée en particulier la photocatalyse hétérogène,
- Le deuxième chapitre est dédié aux dispositifs expérimentaux, techniques d'analyses et aussi a la description des matériels et des produits utilisés dans ce travail.
- Enfin, le troisième chapitre s'intéresse aux résultats obtenus sur la dégradation du colorant.
- L'étude a été complétée par une conclusion générale du travail réalisé.

Synthèse Bibliographique

Partie A : Aperçu général sur les colorants textiles

1. Introduction

Les colorants peuvent être définis comme des substances qui, lorsqu'elles sont appliquées sur une matière, donnent de la couleur par un processus qui modifie, au moins temporairement, toute structure cristalline des substances colorées [4]. Ces substances au pouvoir colorant considérable sont largement employées dans les industries textiles, pharmaceutique, alimentaire, cosmétique, plastique, photographique et papetière [5]. Les colorants peuvent adhérer aux surfaces compatibles par solution, en formant des liaisons covalentes ou des complexes avec des sels ou des métaux, par adsorption physique ou par rétention mécanique [4]. Les colorants sont classés en fonction de leurs applications et de leurs structures chimiques. Ils sont composés d'un groupe d'atomes appelés chromophores, responsables de sa couleur. Ces centres chromophores sont basés sur divers groupes fonctionnels, tels que azo, anthraquinone, méthine, nitro, arylméthane, carbonyle et autres. En outre, les substituants qui retirent ou donnent des électrons afin de générer ou d'intensifier la couleur des chromophores sont dénommés auxochromes. Les auxochromes les plus courants sont les amines, les carboxyles, les sulfonates et les hydroxyles [6, 7].

On estime plus de 10 0000 colorants et pigments sont utilisés industriellement et que plus de 7 x 10^5 tonnes de colorants synthétiques sont produites chaque année dans le monde [8]. Les matières textiles peuvent être teintes par des procédés discontinus, continus ou semi-continus [9]. Le type de procédé utilisé dépend de nombreuses caractéristiques, notamment le type de matériau (fibre, fil, tissu, construction du tissu et vêtement), le type générique de fibre, la taille des lots de teinture et les exigences de qualité du tissu teint. Parmi ces procédés, le procédé discontinu est la méthode la plus courante utilisée pour la teinture des matières textiles [9, 10].

Dans l'industrie textile, jusqu'à 200 000 tonnes de ces colorants sont perdues dans les effluents chaque année pendant les opérations de teinture et de finition, en raison de l'inefficacité du processus de teinture [11]. Heureusement, la plupart de ces colorants échappent aux processus conventionnels de traitement des eaux usées et persistent dans l'environnement en raison de leur grande stabilité à la lumière, à la température, à l'eau, aux

détergents, aux produits chimiques, au savon et à d'autres paramètres tels que l'eau de Javel et la transpiration. En outre, les agents antimicrobiens résistant à la dégradation biologique sont fréquemment utilisés dans la fabrication de textiles, en particulier pour les fibres naturelles telles que le coton. L'origine synthétique et la structure aromatique complexe de ces agents les rendent plus récalcitrants à la biodégradation. Cependant, la législation environnementale oblige les industries à éliminer la couleur de leurs effluents contenant des colorants, avant de les rejeter dans les masses d'eau.

2. Classification des colorants

Les colorants utilisés par l'industrie textile sont aujourd'hui essentiellement synthétiques. Ils sont principalement dérivés de deux sources, à savoir le goudron de houille et les intermédiaires à base de pétrole. Ces colorants sont commercialisés sous forme de poudres, de granulés, de pâtes ou de dispersions liquides[12]. Le secteur des colorants textiles est caractérisé par de nouveaux colorants. Ces nouveaux colorants sont régulièrement mis au point pour répondre aux exigences des nouvelles technologies, des nouveaux types de tissus, des détergents, des progrès des machines à teindre, et pour surmonter les graves problèmes environnementaux posés par certains colorants existants.

Les molécules de colorants comportent deux composants importants : les chromophores, qui sont responsables de la production de la couleur, et les auxochromes, qui renforcent l'affinité du colorant avec les fibres[6]. En général, les colorants utilisés dans l'industrie textile sont des colorants basiques, des colorants acides, des colorants réactifs, des colorants directs, des colorants azoïques, des colorants mordants, des colorants de cuve, des colorants dispersés et des colorants au soufre, les dérivés azoïques constituant la principale catégorie de colorants utilisés aujourd'hui dans l'industrie. Le tableau 1 montre les colorants typiques utilisés dans les opérations de teinture des textiles.

Tableau I.1 : Colorants typiques utilisés dans les opérations de teinture des textiles

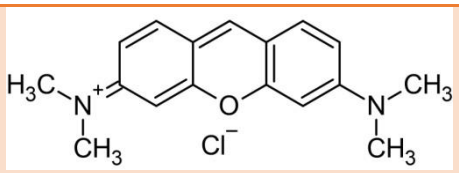
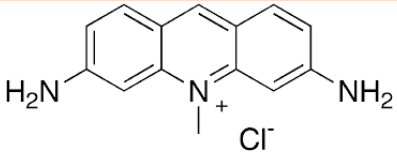
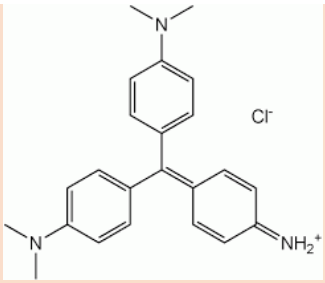
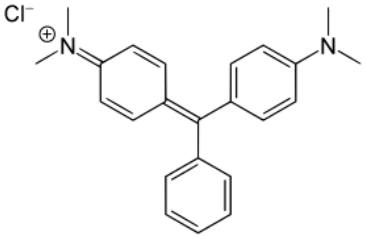
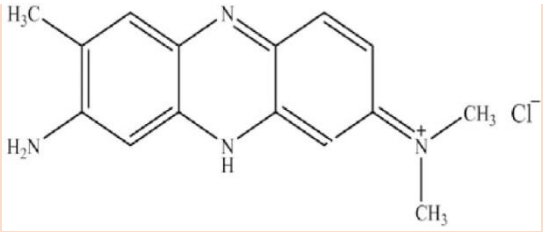
Colorants	Description
Acide	Composés anioniques solubles dans l'eau
Basiques	Solubles dans l'eau, appliqués dans des bains de teinture faiblement acides ; colorants très brillants.
Direct	Composés anioniques solubles dans l'eau ; peuvent être appliqués directement sur les cellulosiques sans mordants (ou métaux comme le chrome et le cuivre).
Disperse	Non soluble dans l'eau
Réactifs	Composés anioniques solubles dans l'eau ; la plus grande catégorie de colorants.
Soufre	Composés organiques contenant du soufre ou du sulfure de sodium
Cuve	Insolubles dans l'eau ; colorants les plus anciens ; plus complexes chimiquement.

Les colorants peuvent être classés en colorants cationiques, anioniques et non ioniques. Les colorants cationiques sont des colorants basiques tandis que les colorants anioniques comprennent les colorants directs, acides et réactifs.

2.1 Colorants cationiques

Les colorants cationiques sont largement utilisés dans la teinture de l'acrylique, de la laine, du nylon et de la soie. Ces colorants comprennent différentes structures chimiques basées sur des groupes aromatiques substitués. Cette classe de colorants est considérée comme des colorants toxiques et peut provoquer des effets nocifs tels que des dermatites allergiques, des irritations cutanées, des mutations et des cancers. Ces colorants sont également appelés colorants basiques et dépendent d'un ion positif, qui sont généralement des complexes de chlorhydrate ou de chlorure de zinc. Les colorants cationiques portent une charge positive dans leur molécule, de plus ils sont solubles dans l'eau et donnent des cations colorés en solution. La fonctionnalité cationique se retrouve dans divers types de colorants, principalement dans les colorants azoïques cationiques et les colorants méthaniques, mais aussi dans les colorants anthraquinone, di- et tri-arylcarbénium, phtalocyanine, divers colorants polycarbocycliques et solvants. Les colorants anthraquinoniques sont chers et faibles, tandis que les colorants azoïques ont de bonnes propriétés, sont solides et réduisent donc le coût. Les colorants basiques sont très visibles et présentent une brillance et une intensité élevées des couleurs. Les colorants cationiques ont été intensément utilisés comme modèle dans les études d'adsorption de colorants tels que le violet cristal, le bleu de méthylène, le bleu basique 41 et le rouge basique 46 [12].

Tableau I.2 : Quelques exemples de colorants cationiques

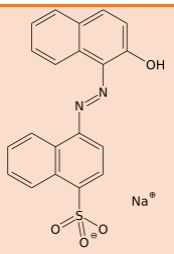
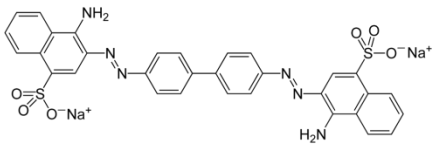
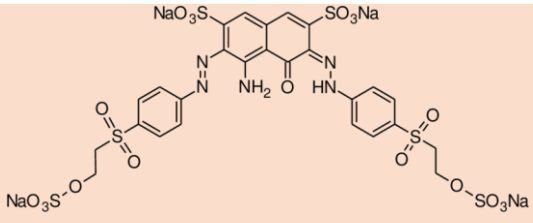
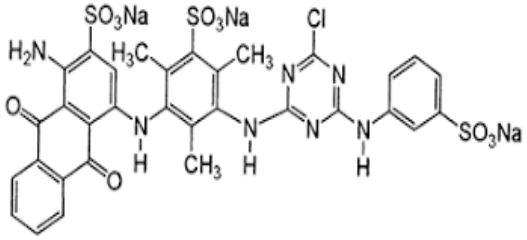
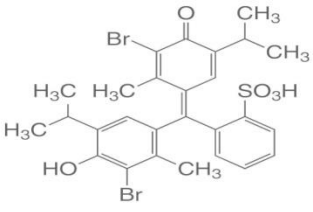
Nom Commercial	Structure Chimique
Pyronin Y	
Acriflavine	
violet de gentiane	
vert malachite	
rouge basique	

2.2 Colorant anionique

Les colorants anioniques sont des colorants dont les composants peuvent faire en sorte que la molécule de colorant se dissocie en ions chargés négativement dans une solution aqueuse. En d'autres termes, les colorants anioniques se séparent en ions et forment des anions lorsqu'ils sont ajoutés à l'eau. En général, les colorants anioniques sont des colorants acides. Ils comprennent de nombreux composés appartenant aux classes de colorants les plus variées, qui présentent des différences de structure caractéristiques (par exemple, les colorants azoïques, anthraquinoniques, triphénylméthaniques et nitrés) mais qui ont en commun des substituants ioniques solubilisants dans l'eau [13].

Les colorants anioniques comprennent également les colorants directs et, du point de vue chimique, le groupe des colorants azoïques anioniques comprend une grande partie des colorants réactifs. La plupart des colorants réactifs comportent un groupe réactif et interagissent avec le coton, la laine, etc. pour former des liaisons covalentes[14]. La libération de colorants réactifs dans l'environnement est indésirable, car ils ont un faible degré de fixation en raison de l'hydrolyse des groupes réactifs dans la phase aqueuse. Les colorants acides ont une bonne solubilité dans l'eau ; en revanche, ils ont un effet nocif sur les êtres humains car ce sont des acides sulfoniques organiques[15].

Tableau I.3 : Quelques exemples de colorants anioniques

Nom Commercial	Structure Chimique
Rouge acide 88	
Rouge Congo	
Reactive Black 5	
Bleu de Cibacron	
Bleu de bromothymol	

3. IMPACT DES COLORANTS TEXTILES

Les colorants synthétiques sont utilisés dans un large éventail d'industries, mais ils sont de première importance pour la fabrication de textiles. Les eaux usées de l'industrie textile peuvent contenir une variété de substances polluantes, y compris des colorants. Les effets sur l'environnement et sur la santé des colorants libérés dans les eaux usées de l'industrie textile font l'objet d'un examen scientifique approfondi. Des législations environnementales sont imposées pour contrôler le rejet des colorants, en particulier les composés azoïques, dans l'environnement. Les eaux usées de l'industrie textile sont un mélange complexe de nombreuses substances polluantes, allant des pesticides organochlorés aux métaux lourds associés aux colorants et au processus de teinture. Au cours du traitement des textiles, les inefficacités de la teinture entraînent la perte directe de grandes quantités de colorant dans les eaux usées, qui se retrouvent finalement dans l'environnement[16].

Les groupes chimiques présents dans les colorants textiles tels que les chromophores (groupe produisant la couleur), les groupes solubilisants, les auxochromes, les ions, etc. réagissent avec les éléments de l'environnement lorsqu'ils sont rejetés dans l'environnement ouvert sans traitement ou élimination et causent plusieurs pollutions pour la vie humaine et aquatique et le résultat de ces pollutions est le cancer de la peau, les traumatismes, les handicaps physiques, la détérioration de la qualité de l'eau et de l'air, etc.[16, 17]

Partie B : La photocatalyse hétérogène

1-Introduction :

Au cours des dernières décennies, l'humanité a commencé à être confrontée à de nombreux problèmes environnementaux émergents, principalement liés aux activités de transport, industrielles et agricoles. Ces problèmes nécessitent des solutions efficaces et urgentes. La pollution de l'air et de l'eau par des polluants non biodégradables peut avoir des conséquences imprévisibles sur l'environnement et peut même mettre en danger la santé et la vie humaines. Ces polluants peuvent être des composés organiques (par exemple, des pesticides, des produits pharmaceutiques, des hydrocarbures, des colorants) ou inorganiques, comme les métaux lourds (par exemple, le chrome, le mercure, le plomb), ou d'autres ions inorganiques dissous (par exemple, les nitrites, les nitrates, l'arsenic)[18].

L'effet de ces polluants varie, plusieurs d'entre eux sont toxiques, cancérigènes, mutagènes ou ont des effets de perturbation endocrinienne. Ils peuvent s'accumuler dans l'écosystème, de sorte que des émissions inférieures aux valeurs limites peuvent également présenter des risques sérieux[19].

Les procédés d'oxydation avancée (POA) ont fait l'objet de nombreuses recherches au cours des dernières décennies, car ils constituent une technique prometteuse pour résoudre et prévenir de nombreux problèmes liés à l'environnement. Les POA sont généralement basés sur la formation in situ d'espèces réactives capables d'oxyder de nombreux polluants non biodégradables. Certains de ces procédés, comme l'ozonation, le processus de Fenton, combinée à d'autres méthodes (par exemple, UV, O_3, H_2O_2) ont déjà été mis en place dans les stations de traitement des eaux, tandis que d'autres sont encore en cours de développement[20]. La photocatalyse hétérogène est l'une des POA les plus étudiées. Cette dernière technique est largement étudiée, offre une solution écologique, efficace et polyvalente pour plusieurs problèmes environnementaux. Entre autres, l'élimination des polluants organiques nocifs et la génération de H_2 par la division de l'eau sont des applications bien connues et les plus étudiées. Le processus est basé sur la séparation des charges causée par l'excitation des éléments suivants photocatalyseur semi-conducteur par absorption de photons. En raison du développement intensif de la science des matériaux, outre le TiO_2 et le ZnO bien connus, plusieurs nouveaux matériaux semi-conducteurs ont été

conçus et synthétisés pour augmenter l'efficacité de la photocatalyse hétérogène et l'utilisation de la lumière solaire et/ou visible [21].

2. Un bref historique de la photocatalyse hétérogène

Les premières mentions des réactions photocatalytiques remontent au début du XXe siècle, mais elles ont fait l'objet d'une plus grande attention après que Fujishima et Honda aient montré la séparation photocatalytique de l'eau pour produire de l'hydrogène en utilisant une électrode de TiO_2 [22]. Depuis lors, la photocatalyse hétérogène a fait l'objet d'une grande attention de la part des scientifiques, en raison de ses nombreuses possibilités d'application.

Le nombre d'études portant sur les mécanismes de la photocatalyse, le développement de nouveaux matériaux photocatalytiques ou l'intégration de matériaux photocatalytiques dans leurs travaux ne cesse d'augmenter. De nombreuses disciplines sont liées à la recherche sur la photocatalyse hétérogène (Figure 1). Le développement rapide de la photocatalyse est dû à son large éventail d'applications industrielles ayant le potentiel de résoudre les problèmes énergétiques et environnementaux tels que la dégradation des polluants organiques dans les eaux usées, la production d'hydrogène, la purification de l'air et de l'eau, l'activité antibactérienne, la production de carburants renouvelables et les synthèses organiques.

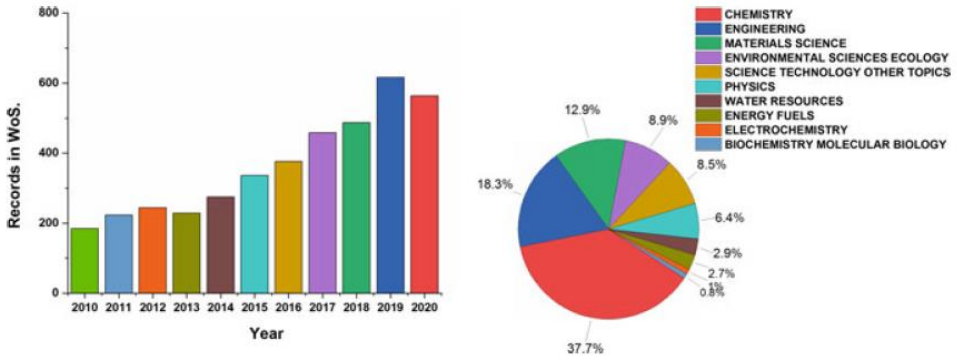


Figure I.1 : Nombre de publications contenant "photocatalyse hétérogène" dans l'abréviation, les mots-clés ou le titre de 2010 à 2020, et leur répartition entre les différents domaines scientifiques. Données du Web of Science

Comme mentionné précédemment, les procédés photocatalytiques peuvent offrir des solutions à de nombreux problèmes, notamment en utilisant le soleil comme source de lumière, mais ils doivent encore relever un certain nombre de défis. Un photocatalyseur "parfait" doit posséder plusieurs propriétés : il doit être hautement photoactif, chimiquement et biologiquement inerte, résister à la photocorrosion, être non toxique, peu coûteux et avoir la capacité d'être activé par la lumière solaire [23]. Le TiO_2 répond à la plupart de ces exigences, sauf qu'il est principalement actif dans la région des UV. Les autres matériaux photocatalytiques présentent souvent des problèmes, comme une faible stabilité ou des coûts de production élevés.

Au cours des dernières décennies, la modification du TiO_2 (ou d'un autre photocatalyseur efficace) et la synthèse de nouveaux semi-conducteurs photoactifs sont les clés de l'application des processus photocatalytiques hétérogènes sous irradiation de lumière visible. La réduction efficace de la bande interdite du TiO_2 (inférieure à 2,5 eV), la synthèse de nouveaux photocatalyseurs et l'amélioration de leur efficacité et/ou de leur activité photonique restent des défis majeurs[23].

3. Principe de la photocatalyse :

Un catalyseur est défini comme une substance qui augmente la vitesse d'une réaction chimique sans être consommée comme réactif. Un catalyseur réduit l'énergie d'activation libre de la réaction globale et ne fait pas partie de l'équation stœchiométrique représentant la réaction.

La réaction photocatalytique dépend principalement de la longueur d'onde ou de l'énergie lumineuse (photon) et du catalyseur. En général, les matériaux semi-conducteurs sont utilisés comme catalyseur qui fonctionne comme sensibilisateur pour l'irradiation du processus redox stimulé par la lumière en raison de leur structure électronique, qui est caractérisée par une bande de valence remplie et une bande de conduction vacante[24]. La figure 2.1 montre la représentation schématique du mécanisme photocatalytique des semi-conducteurs. Les étapes fondamentales du processus de photocatalyse des semi-conducteurs sont les suivantes. La photocatalyse hétérogène produit une augmentation de la vitesse d'une réaction chimique provoquée par le rayonnement visible, ultraviolet ou infrarouge absorbé par un photocatalyseur. Elle peut être exprimée comme suit :

Réactifs + Photocatalyseur + hν → Produits + Photocatalyseur

La photocatalyse hétérogène est un processus de photo-excitation à base de semi-conducteurs solides Génère des espèces de radicaux libres et c'est-à-dire en présence d'eau et dioxygène. Semi-conducteur (ou photo-catalyseur) il a été choisi en raison de sa capacité à convertir le nombre de photons reçus en espèces radicalaires.

Les étapes fondamentales du processus de photocatalyse des semi-conducteurs sont les suivantes :

1/ Lorsque l'énergie lumineuse en termes de photons tombe sur la surface d'un semi-conducteur et si l'énergie du rayon incident est équivalente ou supérieure à l'énergie de la bande interdite du semi-conducteur, les électrons de la bande de valence sont agités et se déplacent vers la bande de conduction du semi-conducteur.

2/ Des trous seraient laissés dans la bande de valence du semi-conducteur. Ces trous dans la bande de valence peuvent oxyder les molécules donneuses et réagir avec les molécules d'eau pour générer des radicaux hydroxyles (les radicaux hydroxyles ont un fort pouvoir oxydant responsable de la dégradation des polluants).

- Les électrons de la bande de conduction réagissent avec les espèces d'oxygène dissoutes pour former des ions superoxydes. Ces électrons induisent les réactions d'oxydoréduction. Ces trous et électrons peuvent subir des réactions successives d'oxydation et de réduction avec n'importe quelle espèce, qui pourrait être adsorbée sur la surface du semi-conducteur pour donner les produits nécessaires[25].

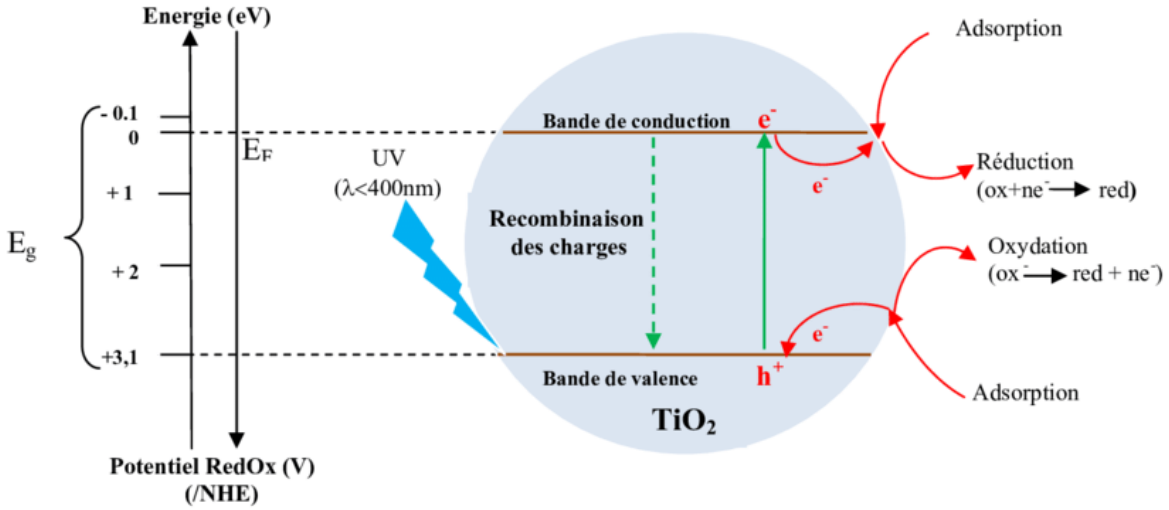


Figure I.2 : Mécanisme de dégradation photo-catalytique[26].

3.1 Description du mécanisme d'oxydation

La surface du photocatalyseur contient de l'eau, que l'on appelle "eau absorbée". Cette eau est oxydée par les trous positifs créés dans la bande de valence en raison du déplacement des électrons vers la bande de conduction sous l'effet de l'irradiation lumineuse, faisant ainsi place à la formation de radicaux hydroxyles (OH·) (agents qui ont un fort pouvoir de décomposition oxydatif). Par la suite, ces radicaux hydroxyles réagissent avec la matière organique présente dans les colorants. Si de l'oxygène est présent lorsque ce processus se produit, les radicaux intermédiaires des composés organiques ainsi que les molécules d'oxygène peuvent subir des réactions radicalaires en chaîne et consommer de l'oxygène dans certains cas. Dans un tel cas, la matière organique se décompose finalement en se transformant en dioxyde de carbone et en eau [22]. Dans ces circonstances, les composés organiques peuvent réagir directement avec les trous positifs, ce qui entraîne une décomposition oxydative. Les processus d'oxydation complets sont présentés dans la figure 3.

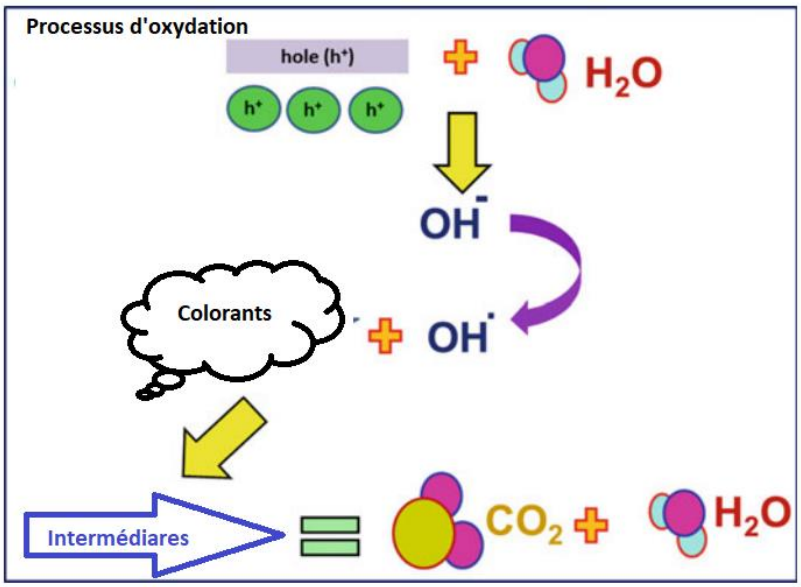


Figure I.3: Processus d'oxydation au cours de la photocatalyse hétérogène

3.2 Description du mécanisme de la réduction

La figure I.4 représente le processus de réduction, la réduction de l'oxygène contenu dans l'air se produit comme une réaction d'appariement. La réduction de l'oxygène est une alternative à la production d'hydrogène, car l'oxygène est une substance facilement réductible. Les électrons de la bande de conduction réagissent avec les espèces d'oxygène dissoutes pour former des anions superoxydes. Ces dernières s'attachent aux produits intermédiaires de la réaction d'oxydation, formant du peroxyde ou se transformant en peroxyde d'hydrogène puis en eau. La réduction est susceptible de se produire plus facilement dans la matière organique que dans l'eau. Par conséquent, la concentration plus élevée de matière organique tend à augmenter le nombre de trous positifs. Cela réduit la recombinaison des porteurs et améliore l'activité photocatalytique.

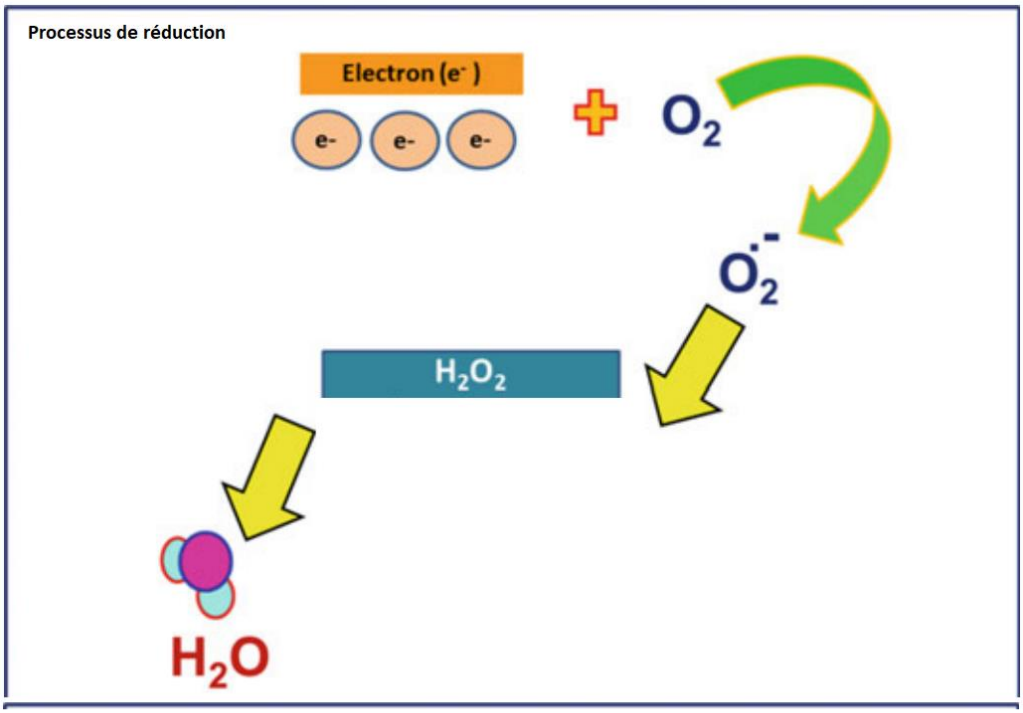


Figure I.4: Processus de réduction au cours de la photocatalyse hétérogène

4. Facteurs affectant la photocatalyse hétérogène :

Le rendement de la dégradation et/ou minéralisation d'un polluant organique par la photocatalyse dépend principalement des paramètres suivants : la structure, la forme, la taille et la surface du catalyseur, la température de réaction, le pH, l'intensité lumineuse, la quantité de catalyseur et la concentration du polluant.

4.1.Effet du pH

Dans les réactions photocatalytiques, le pH de la solution est un facteur vital, car il explique clairement les propriétés de charge de surface du photocatalyseur. Reza et al. ont rapporté que le changement du pH affecte l'efficacité de la dégradation des polluants organiques[27].

4.2. Effet de la quantité du photocatalyseur

La quantité du photocatalyseur influence également l'efficacité de la dégradation photocatalytique. S'il y a une augmentation de la quantité de catalyseur, le nombre de sites actifs sur la surface du semi-conducteur augmente de plus, ce qui produit à son tour un

nombre de radicaux $^{\bullet}OH$- et $O_2^{\bullet-}$[28]. Généralement, la vitesse de réaction initiale est directement relative à la concentration de catalyseur.

4.3.Effet de la concentration du polluant

La concentration initiale du colorant dans une réaction photocatalytique est un facteur important qui doit être pris en compte. D'une manière générale, le rendement de dégradation diminue avec l'augmentation de la concentration de colorant, tout en gardant une quantité fixe du photocatalyseur.

4.4.Effet de l'intensité lumineuse

Le taux de dégradation de la réaction photocatalytique dépend principalement de l'intensité lumineuse. Les quanta de lumière absorbés par un photocatalyseur ou un réactif sont donnés par le rendement quantique qui est le rapport entre le taux de réaction et le taux d'absorption du rayonnement. Le résultat des réactions photocatalytiques varie en fonction des différentes longueurs d'onde de la source lumineuse.

5. Domaines d'application de la photocatalyse hétérogène :

Le problème de la pollution et de la contamination des eaux usées par divers types de rejets est désormais au centre de l'attention dans le monde entier. En tant que technologie potentielle pour résoudre la crise énergétique et contrôler la pollution environnementale, la photocatalyse a été largement étudiée ces dernières années. Les principaux domaines d'application de la catalyse sont l'électrolyse photocatalytique de l'eau, la protection de l'environnement, les cellules solaires, les équipements de stockage et ainsi de suite, notamment l'application dans le traitement des eaux usées. Les polluants présents dans les eaux usées peuvent être divisés grossièrement en polluants organiques et en polluants inorganiques.

- **Dégradation photocatalytique des polluants organiques**

Les polluants organiques, tels que les colorants, les pesticides et les déchets pharmaceutiques, sont largement répandus dans les eaux usées et sont très dangereux pour la sécurité biologique et le système écologique. Les polluants organiques particulièrement toxiques et difficilement dégradables (tels que les polluants à base de métaux lourds, les colorants, les pesticides) ont une longue demi-vie, et seules des traces peuvent entraîner une variation biologique. La photocatalyse au TiO_2, en tant que technologie catalytique verte, peut

dégrader presque tous les polluants organiques sans sélection. Des études montrent que plus de 3 000 types de composés organiques difficilement dégradables peuvent être dégradés par la technologie photocatalytique du TiO_2 [13].

Depuis la fin des années 1960, la recherche sur les applications de la dégradation photocatalytique des polluants organiques par le TiO_2 est toujours un domaine fascinant. La dégradation de nombreux composés modèles différents a été étudiée et il a été clairement démontré que la plupart des polluants organiques présents dans l'eau peuvent être entièrement décomposés.

- **Élimination photocatalytique des polluants inorganiques**

Les polluants inorganiques dans des eaux usées comprennent principalement les métaux lourds, les déchets contenant du cyanure, les déchets contenant du NO_2, etc. L'élimination photocatalytique des polluants inorganiques comporte généralement deux types de mécanismes : la réduction photocatalytique et l'oxydation photocatalytique [14]. Les ions de métaux lourds proviennent principalement des rejets d'eaux usées de la fabrication du cuir, de l'industrie métallurgique et de l'usine d'électrolyse, qui présentent des caractéristiques telles que la toxicité, la longue demi-vie, l'enrichissement en vivo, la difficulté de dégradation, etc.

Partie Expérimentale

Le travail faisant l'objet de ce mémoire a été effectué au sein du Laboratoire de Chimie Inorganique et environnement (LCIE), université de Tlemcen. Ce chapitre est consacré à la description de l'ensemble des protocoles expérimentaux effectués ainsi que les méthodes d'analyses utilisées.

II.1.Produits et réactifs chimiques utilisés :

II.1.1-réactifs :

Dans ce qui suit, nous citons quelques produits chimiques utilisés durant la manipulation.

Tableau II. 1: Les produits utilisés

Produits	Formule brute	Provenance	Pureté (%)
Acide chlorhydrique	HCl	Sigma-Aldrich	36,5-38
Acide sulfurique	H_2SO_4	Fluka	95-97
Hydroxyde de sodium	NaOH	Sigma-Aldrich	99
Chlorure de sodium	NaCl	Sigma-Aldrich	99,5
Réactive black 5	$C_{26}H_{21}N_5Na_4O_{19}S_6$	Sigma-Aldrich	/
Alcool polyvinylique	$(C_2H_4)n$	Sigma-Aldrich	99

Polyéthylène glycol	$C_{2n}H_{4n+2}O_{n+1}$	Sigma-Aldrich	100
Glyoxal	$C_2H_2O_2$	Fluka	100
Nitrate d'argent	$AgNO_3$	Kanto Chemical Co	100
Dihydrogénophosphate de potassium	KH_2PO_4	Sigma–Aldrich	100

II.1.2. Produits

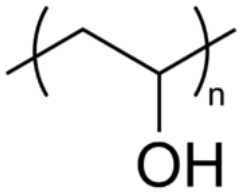
a. **Le polyvinyle alcool (PVA) :**

L'alcool polyvinylique (PVA) est un polymère hydrophile ayant une forte tendance à cristallisé, il est connu par sa forte affinité pour l'eau, ses propriétés de transport dépendant fortement de l'interaction des molécules d'eau entre elles et avec les polymères. Le PVA est un polymère obtenu par hydrolyse alcaline (soude ,potasse) du poly(acétate de vinyle) et sa formule empirique est –(CH_2-CHOH)-n .c'est un copolymère de PVAi et PVAc avec des propriétés et des applications différentes en fonction de son poids moléculaire (ou degré de polymérisation) et de son taux d'hydrolyse (vitesse d'hydrolyse).

De manière générale ,le PVA possède des propriétés particulières suivantes [22] :

- Forte adhérence.
- Très bonnes propriétés de barrières aux gaz.
- Soluble dans l'eau.
- Biocompatibilité.
- Biodégradable et recyclable.

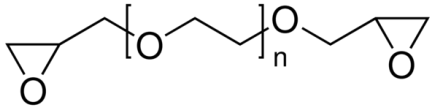
Le tableau récapitule les caractéristiques du polymère polyvinyl alcool (noté PVA)

Nom	Structure	CAS Number
Polyvinyl alcool (PVA)		9002-89-5

b. **Polyéthylène glycol (PEG) :**

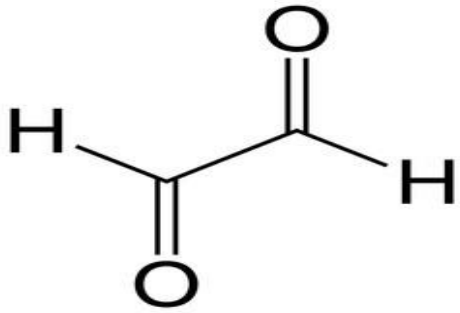
Le polyéthylène glycol (PEG) est un polymère biocompatible , souple , hydrophile , non toxique synthétisé à partir d'oxyde d'éthylène , constitué d'une unité répétitive de -(O-CH_2-CH_2)-n .

Le PEG est un polymère linéaire chimiquement neutre qui est soluble dans l'eau (la solubilité diminue avec l'augmentation du poids moléculaire) . Le PEG de faible masse moléculaire peut être utilisé comme solvant avec ou sans addition d'eau. il a la capacité de dissoudre les molécules organiques et peut également dissoudre les sels inorganiques par complexation .le PEG dans l'eau peut être considéré comme un co-solvant pour réduire la polarité de l'eau. cette solution offre une meilleure solubilité aux produits organiques.

Nom	Structure	CAS Number
Poly(ethylene glycol) diglycidyl ether		72207-80-8

c. **Glyoxal :**

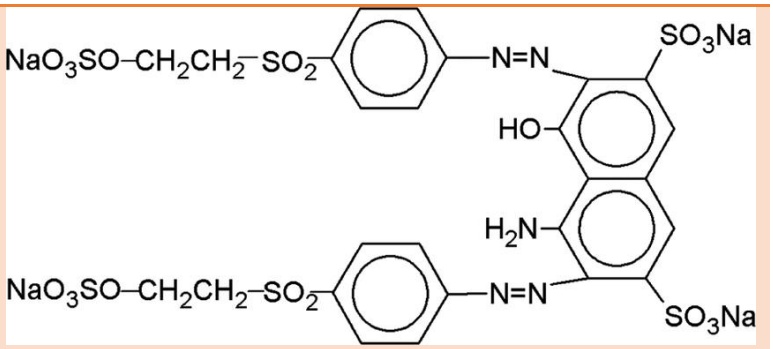
Le glyoxal est un composé organique de formule OCHCHO. C'est le plus petit dialdéhyde (un composé avec deux groupes aldéhyde). Le glyoxal est un solide cristallin blanc à basse température, proche de son point de fusion (15°C). Les liquides sont jaunes et les vapeurs sont vertes. La polymérisation dépend du pH et de la concentration de la solution. Les formes oligomères prédominantes sont les dimères de dioxolane et les trimères de bis(dioxolane). Le glyoxal est principalement vendu sous forme de solution aqueuse à 40 %. La double fonction du glyoxal et sa capacité à former des composés hétérocycliques sont utilisées dans la fabrication de résines et la réticulation de macromolécules fonctionnalisées telles que la cellulose, le polyacrylamide, l'alcool polyvinylique, la kératine, etc. polycondensat.

Nom	Structure	CAS Number
Glyoxal		107-22-2

d. **Polluant modèle:**

Le polluant organique utilisé dans cette étude est le réactif black 5 (RB5). Il est un colorant acide anionique synthétique largement utilisé dans l'industrie textile et appartient à la catégorie des colorants azoïques , qui sont des composés aromatiques avec une ou plusieurs liaisons –N=N- responsables de la couleur finale [26, 27]. Les principaux groupes fonctionnels du molécule sont les groupes réactifs et les groupes chromophores [28]. Les différentes propriétés physico-chimiques du colorant RB5 sont regroupées dans le tableau II.2 suivant :

Tableau II. 2: les principales caractéristiques physico-chimiques du RB5.

Formule brute	**$C_{26}H_{21}N_5Na_4O_{19}S_6$**
Formule développée	
Indice	20505
Poids moléculaire	991,8 g/mol
λ max	597 nm
Aspect physique	Poudre noir

II.1.3-Synthèse des photocatalyseurs :

les microcristaux hybrides Ag_3PO_4-polymères ont été préparés en utilisant $AgNO_3$,$KH2PO_4$-$12H_2O$ et de différents polymères tels que : alcool polyvinylique (PVA) ,polyethylene glycol (PEG) et glyoxal (GLY) .

Après avoir dissous 0.43g de $AgNO_3$ dans 100 ml d'eau désionisée , 100 ml de la solution aqueuse de PVA ont été ajoutés sous agitation magnétique à 500 rpm , où la solution aqueuse d'alcool polyvinylique a été préparée en dissolvant 0.5g de PVA dans 100 ml d'eau désionisée . après cela , 100 ml d'eau dissoute 0.89g de $KH2PO_4$-$12H_2O$ on été ajoutés goutte à goutte pour obtenir le cristallite jaune .Le précipité a été séparé par centrifugation à 14000 rpm , lavés avec de l'eau et de l'acétone trois fois , respectivement , et séchés sous vide pendant une nuit à 60°C .

-Faisant le même travail pour les polymères : polyethylene glycol (PEG) et glyoxal (GLY) .

II.2-Dispositif et protocole expérimental :

II.2.1-Montage utilisé pour les procédés photocalytiques :

a. Réacteur photochimique :

Dans la figure qui montre le montage expérimentale, toutes les expériences de photodégradation RB5 ont été réalisées dans un réacteur en verre borosilicaté. Qui est fabriqué par SOMIVER avec une capacité de 500 mL. Le réacteur est recouvert d'un film d'aluminium, et pour maximiser le rayonnement en solution tout au long de l'analyse, après on va maintenir la température a 80 c° pendant tout l'expérience, le système a été maintenu sous agitation magnétique modérée pour assurer son homogénéité. Prélever des échantillons périodiques pour analyse. Dans le cas d'une dégradation photocatalytique hétérogène, les échantillons ont été centrifugés (5000 tr/min pendant 10 min) pour séparer les particules de photocatalyseur de la solution.

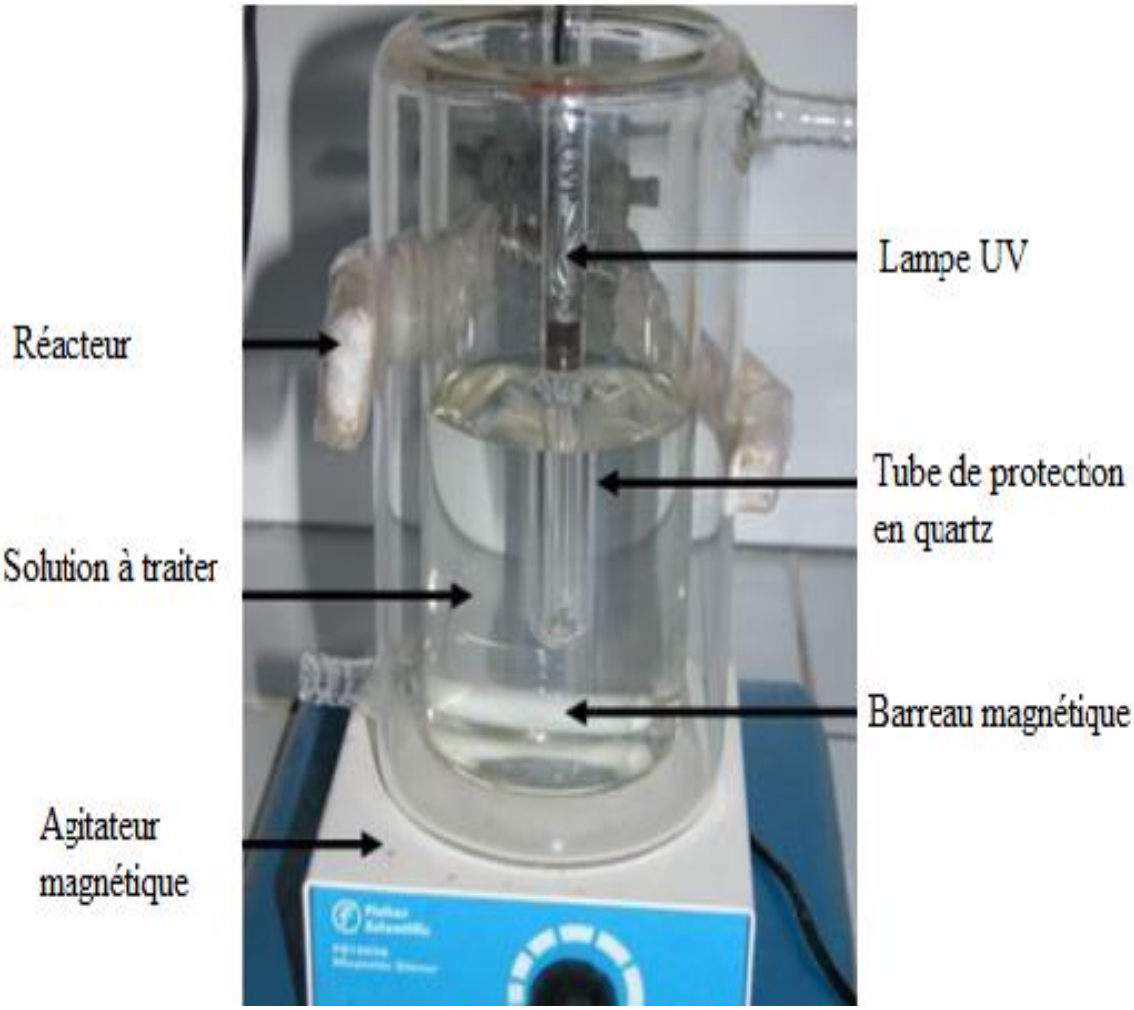
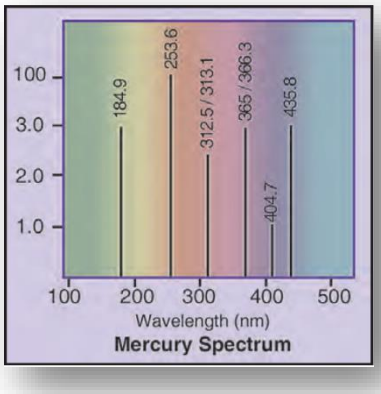


Figure II.1: Réacteur utilisé pour la dégradation du RB5

b. Les Lampes utilisées :

*** Lampe stylo UV (254nm)**

L'émission du rayonnement Ultraviolet est assurée par une lampe UVP crayon à basse pression de vapeur de mercure dans l'argon prévenant de chez Pen-Ray LAMPS GROUP, opérant à une puissance de 25W. Ces lampes émettent environ 90% de leur rayonnement à 254 nm, ce qui les rend particulièrement adaptées aux exigences photochimiques.



*** Lampe stylo visible (365nm)**

*** Lampe LED**

L'émission du rayonnement visible est assurée par une lampe LED jaune opérant à des puissances différentes. La longueur d'onde principale d'émission de la lampe LED utilisé est entre 400-700 nm .

Photos	Puissances
	12W

II.2.2-Techniques d'analyse :

2.2.1-spectrophotométrie UV/visible :

La spectrophotométrie UV/visible est une technique spectroscopique impliquant des photons de longueurs d'onde dans le domaine UV (100 nm-400 nm) , lumière visible (400 nm-750 nm) ou proche infrarouge (750 nm-1400 nm) .soumis à un rayonnement dans cette gamme de longueurs d'onde , les molécules , les ions ou les complexes sont susceptibles de subir une ou plusieurs transitions électroniques [29].

Afin d'obtenir la longueur d'onde maximale λ max , suivie d'une analyse de référence échantillons requis .le spectre obtenu est exprimé sous forme d'absorbance en fonction de la longueur d'onde , ou sous forme de coefficient d'extinction en fonction de la longueur d'onde [30].

La relation entre l'absorbance et la concentration est décrite par la loi de Beer-Lambert :

$$A= \varepsilon\, cl$$

A : Absorbance
ε : Coefficient d'extinction molaire spécifique ($l.mol^{-1}.cm^{-1}$)
C : La concentration du soluté (mol/l)
l : Epaisseur de la cellule optique (cm).

2.2.2-Infrarouge à transformé de fourrier (IRTF) :

La caractérisation des photocatalyseurs préparés par spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier (FTIR) vise à : déterminer la nature des fonctions chimiques établies à la surface de chaque échantillon, ces fonctions produiront des bandes d'absorption par analyse IRTF.

Figure II.2: Le spectrophotomètre infrarouge IRTF –Perkin-Elmer.

2.2.3-Diffraction des rayons X (DRX) :

L'analyse de diffraction des rayons x (DRX) est une technique de caractérisation physique qui permet d'obtenir la taille des cristaux et leur orientation dans le plan , ainsi que d'identifier la phase cristalline des solides [31].

La diffraction des rayons x (DRX) est l'une des principales techniques de recherche non destructive de matériaux cristallins basée sur l'interaction des rayons x (monochromatique) avec la matière ordonnée . cette interaction produit des ondes diffusées dont la direction est régie par la loi de Bragg [32] :

$$2\, d_{hkl} \times \sin\theta = n \times \lambda$$

d_{hkl} : La distance réticulaire des plans atomiques (hkl).

λ : La longueur d'onde du rayonnement.

n : Ordre de l'interférence.

θ : Angle d'incidence du rayonnement x sur le plan réticulaire hkl.

Le principe est d'envoyer un faisceau de rayons x sur l'échantillon, ces faisceaux se diffractent alors et interférent les uns avec les autres produits un signal qui sera collecté par le détecteur. cette technologie a un domaine largement utilisé dans de nombreux domaines tels que la métallurgie et est également utilisé à distinguer les composés ayant la même formule brute [33].

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.

Figure II.3: Appareil DRX-Rigaku Miniflex 600.

II.2.3-Matériels utilisés :

2.3.1-pH mètre :

Les mesures de pH ont été effectuées à l'aide d'un pH-mètre ADWA AD1030 muni d'une électrode combinée. L'étalonnage a été effectué grâce à une solution tampon commerciale de NaCl.

Les pH étudiés sont : 4, 8, 10 et 12.

Afin d'ajuster le pH de la solution, les solutions utilisées sont :

Une solution d'acide sulfurique H_2SO_4 1M.

Une solution d'hydroxyde de sodium NaOH 1M.

2.3.2-La centrifugeuse :

La centrifugation a été effectuée à l'aide d'une centrifugeuse de type SIGMA 1-6 P pour séparer les divers constituants d'un mélange ayant des densités différentes tels que la solution de RB5 et les photocatalyseurs.

Figure II. 4: La centrifugeuse SIGMA 1-6 P.

Résultats et Discussions

III.1.Introduction

Le chapitre III de ce travail est consacré à l'étude de la dégradation du colorant textile, réactif black 5 par des procédés d'oxydation avancée suivantes : UV seul, UV/Ag_3PO_4, LED/Ag_3PO_4, l'étude a été complétée par le suivi de : l'évolution du pH, les concentrations pour les conditions optimales de dégradation, elle a été suivie par Spectrométrie UV-Visible en mesurant l'absorbance RB5 qui diminue en fonction du temps de traitement a une durée de log suffisamment longue.

III.2. Caractérisation des matériaux

III.2.1. Analyse par diffraction des rayons X

Les diagrammes DRX de Ag_3PO_4 synthétisé avec différents polymères hydrophiles sont montrés dans la Figure III.1. On peut voir que les profils de diffraction de l'Ag_3PO_4 synthétisé avec le PEG, le PVA et le GLY sont en bon accord avec ceux de la structure cubique centrée de l'Ag_3PO_4 (JCPDS no.06-0505), avec le groupe spatial de p43n[34, 35]. Il n'y a pas d'impuretés observées dans les schémas XRD. Cependant, les intensités de diffraction des échantillons de Ag_3PO_4 sont importantes pour les deux matériaux Ag_3PO_4-PEG, Ag_3PO_4-PVA.

Les pics de diffraction observés correspondent bien au fichier standard JCPDS de Ag_3PO_4 (fiche JCPDS n° 06-0505)[34]. Les diagrammes de diffraction des matériaux montrent des pics à 21,18°, 29,98°, 33,58°, 36,88°, 48,08°, 55,28°, 57,58°, qui correspondent aux plans (110), (200), (210), (211), (310), (320) et (321), respectivement .

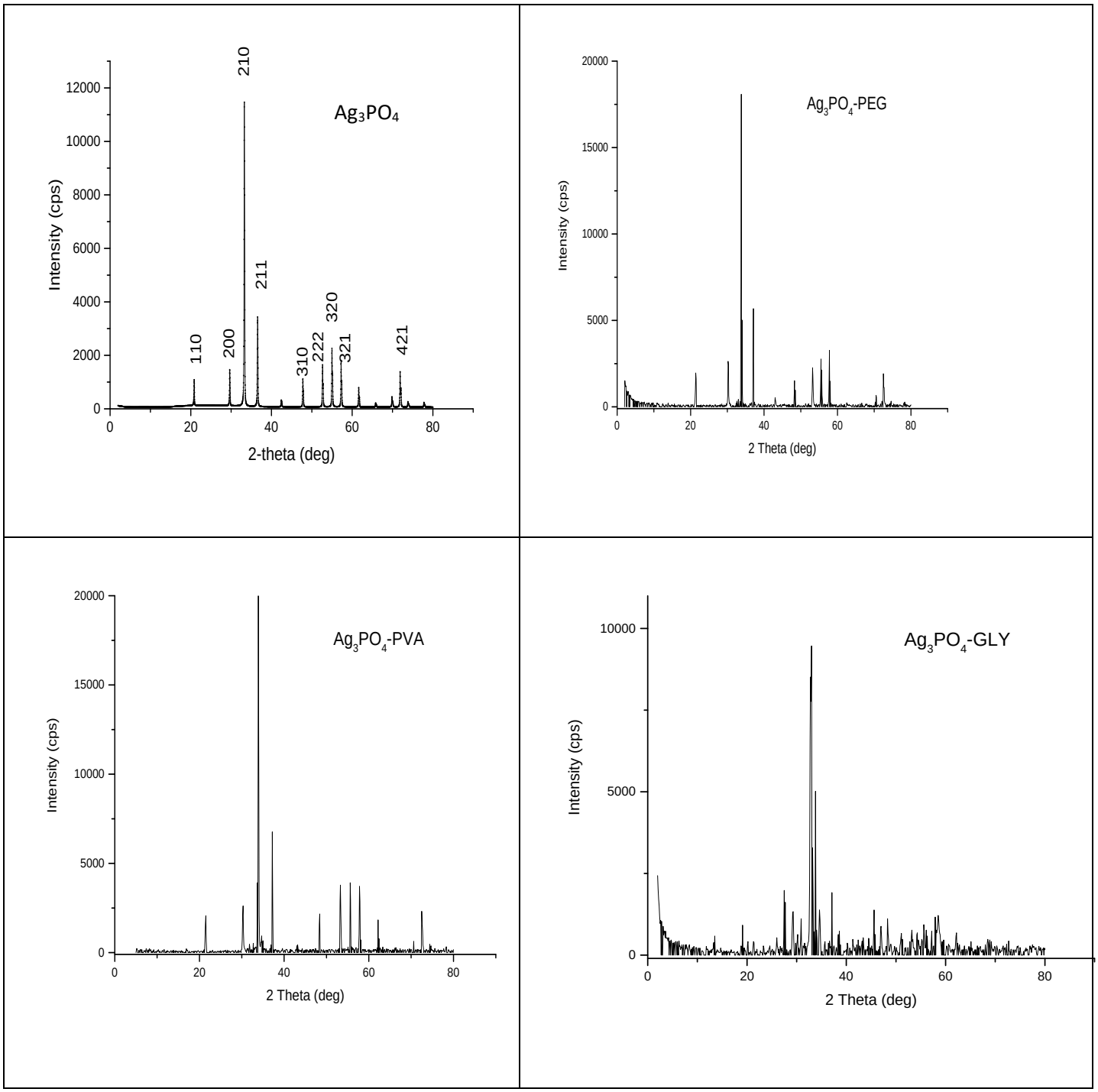


Figure III.1. Diffractogrammes des matériaux : Ag_3PO_4, Ag_3PO_4-PEG, Ag_3PO_4-PVA , Ag_3PO_4-GLY

III.2.2. Analyse par spectroscopie infrarouge a transformé de Fourier(FTIR)

La figure III.2, montre les spectres infrarouges des 4 matériaux préparés dans cette étude (Ag_3PO_4, Ag_3PO_4-PEG, Ag_3PO_4-PVA et Ag_3PO_4-GLY). Par superposition des spectres, nous remarquons que les spectres obtenus sont superposables. En analysant le spectre, les bandes présentent sont distribuées à :

- Deux bandes fortes à 3150-3500 et 1657 cm^{-1} qui correspondent à la vibration d'élongation et à la déformation O-H des molécules d'eau, qui ont été absorbées sur l'Ag_3PO_4.
- La bande faible à 2358 cm^{-1} est attribuée à la liaison hydrogène eau-phosphate [36]
- La bande faible à 1402 cm^{-1} est attribuée au mode d'élongation antisymétrique du groupe PO_4^{3-} [37].
- La bande intense à 1010 cm^{-1} est attribuée à la vibration d'Ag-O-P [37].
- La bande moin intense à 560 cm^{-1} correspondante à la vibration des groupes phosphates [37].

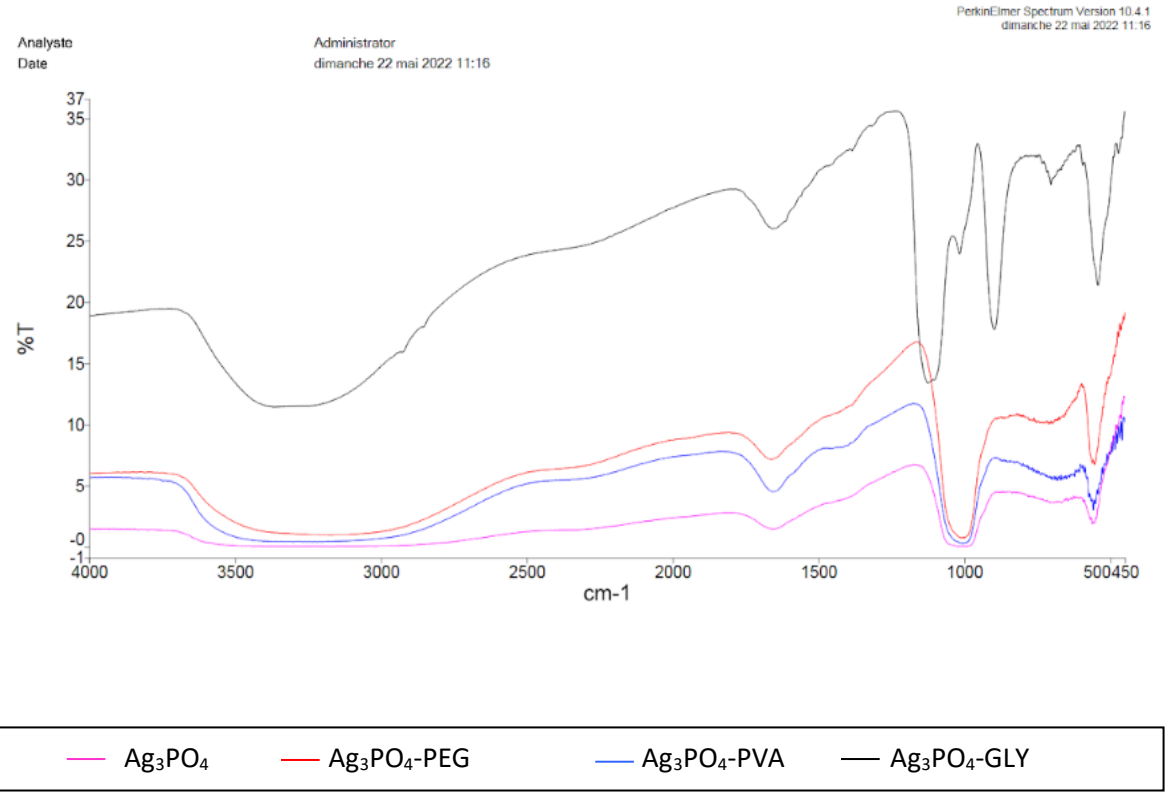


Figure III.2 : Spectres infrarouge des matériaux : Ag_3PO_4, Ag_3PO_4-PEG, Ag_3PO_4-PVA , Ag_3PO_4-GLY

III.2.3. Détermination du point zéro charge (pH_{PZC})

Le point de charge zéro est le pH auquel la surface d'un matériau est neutre, c'est-à-dire qu'elle contient autant de fonctions de surface chargées positivement que négativement. En dessous de cette valeur, la surface est chargée positivement ; au-delà de cette valeur, elle est chargée négativement. Donc, il est toujours plus facile d'adsorber un cation sur une surface chargée négativement, et un anion sur une surface chargée positivement[38]. A $pH<pH_{PZC}$: la surface est chargée positivement, elle exercera une attraction électrostatique sur les anions présents en solution et inversement si le $pH>pH_{PZC}$

La détermination du point zéro charge est réalisée par la procédure de titrage du pH. 50 ml d'une solution NaCl (0.01 M) est versée dans différents Erlenmeyers. Le pH de la solution est ajusté de valeurs allant de 2 à 12 par l'addition d'une solution HCl (0.1 M) ou NaOH (0.1 M). On a ajouté 0.1 g de photocatalyseur dans chaque erlenmeyer, puis les suspensions sont agitées par des agitateurs magnétiques pendant 24h. Puis on a mesuré le pH final de la solution. le pH_{PZC} est définie comme le point d'intersection entre la courbe $f=(pH_{final} - pH_{initial})$ et l'axe des abscisses correspond au $pH_{initial}$. La figure III.3 et le tableau III.1 montrent les valeurs de pH_{pzc} des 4 matériaux synthétisés

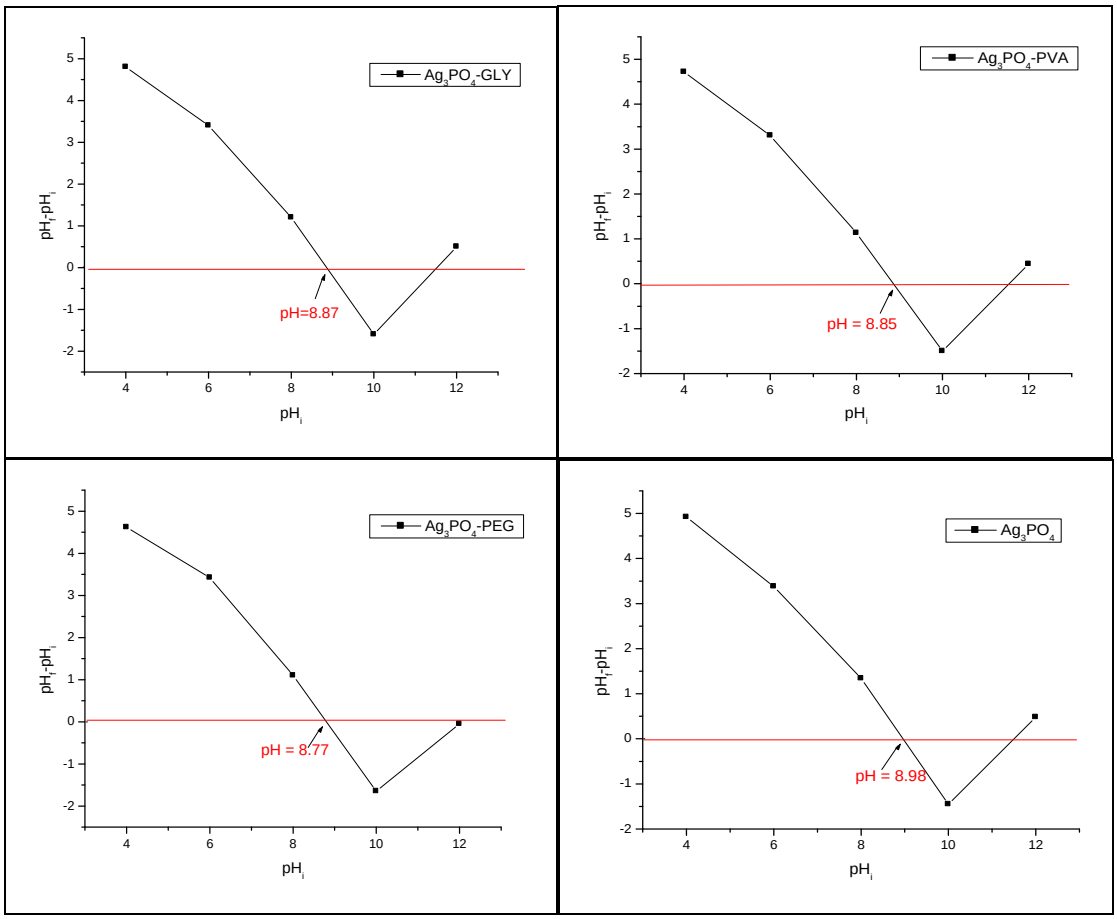


Figure III.3 : Détermination du point de charge zéro pH_{PZC} des photocatalyseurs

Ag_3PO_4-GLY, Ag_3PO_4-PVA, Ag_3PO_4-PEG, Ag_3PO_4

Tableau III.1: Valeurs du pH_{pzc} des photocatalyseurs

Photocatalyseurs	pH_{pzc}
Ag_3PO_4	8.98
Ag_3PO_4-PVA	8.85
Ag_3PO_4-PEG	8.77
Ag_3PO_4-GLY	8.87

III.3. Analyse du colorant Réactive Black 5 (RB5)

III.3.1. Spectre UV-Visible

Dans ce travail, nous allons étudier la dégradation photocatalytique en phase hétérogène du colorant Réactive Black 5. Avant d'entamer cette étude et en premier temps, nous allons déterminer ses propriétés spectrophotométriques UV-Visible de ce colorant, c'est-à-dire la détermination de λ_{max} pour laquelle l'absorbance est maximale et la vérification de la loi de BEER-LAMBERT dans un domaine de concentration.

Le spectre expérimental UV–Visible de RB5 (figure III.4), révèle l'existence de 3 bandes d'intensité variable et localisées respectivement à 327 nm, 392 nm, et 597 nm. Donc, RB5 possède une bande d'absorption à 327 nm correspond à la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ et les deux autres à 392 nm et à 597 nm correspondent à la transition $n \rightarrow \pi^*$. Cette dernière est responsable de la coloration bleu foncé qui caractérise le RB5 à cette valeur de pH [39].

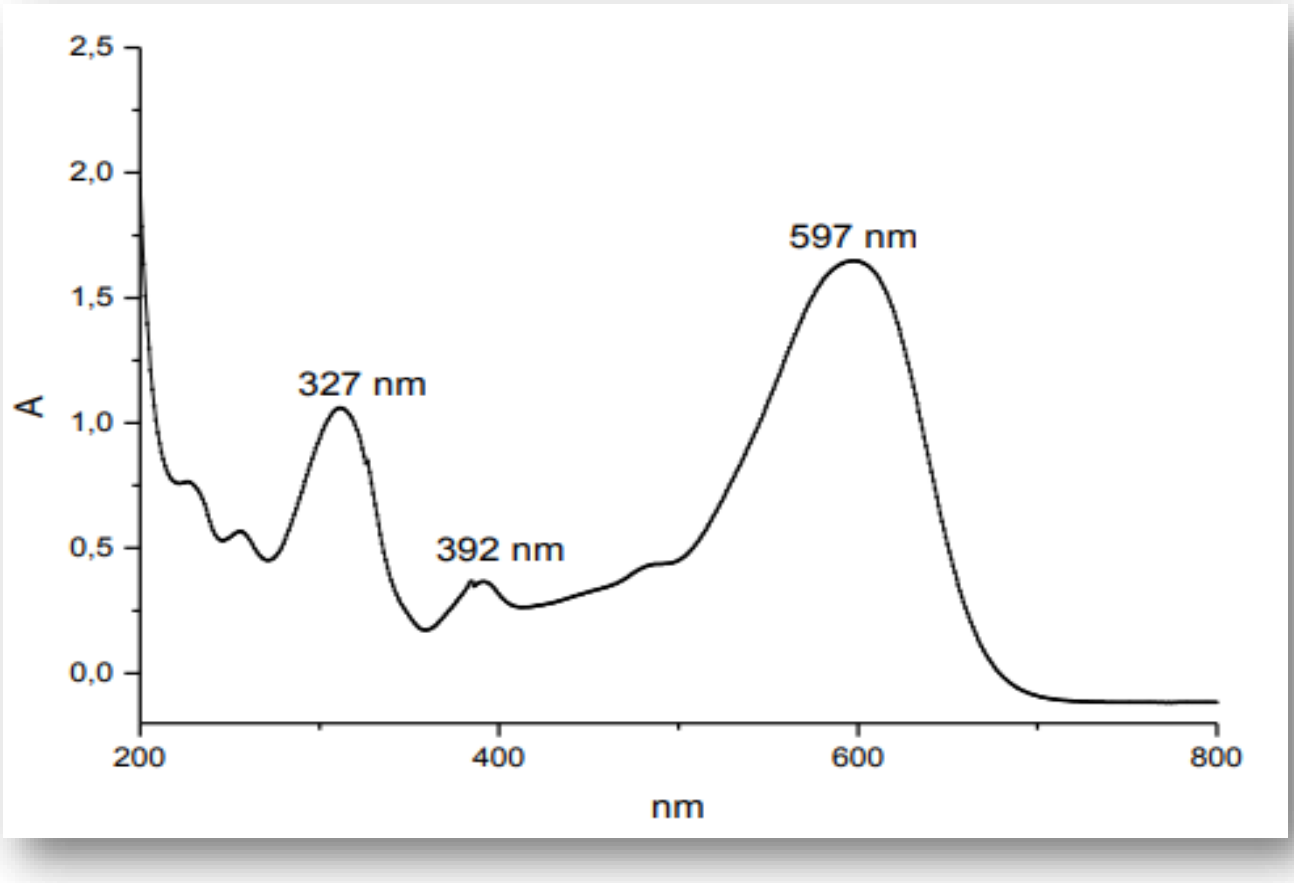


Figure III.4 Spectre UV-Visible du RB5.

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

En solution aqueuse, le colorant RB5 absorbe dans le domaine visible (λ_{max}=597 nm). Afin de vérifier la loi de BEER-LAMBERT, nous avons effectué la mesure de l'absorbance de plusieurs solutions du RB5 à des concentrations connues (10, 20, 30, 40 et 50 mg/L). Les résultats sont illustrés sur la figure III.5.

On aperçoit que la courbe est une droite avec un coefficient de corrélation égal à 0,996 représentant un bon ajustement linéaire avec une pente égale à 0.031. Ceci nous admet à dire que la loi de BEER – LAMBERT est vérifiée dans ce domaine de concentrations.

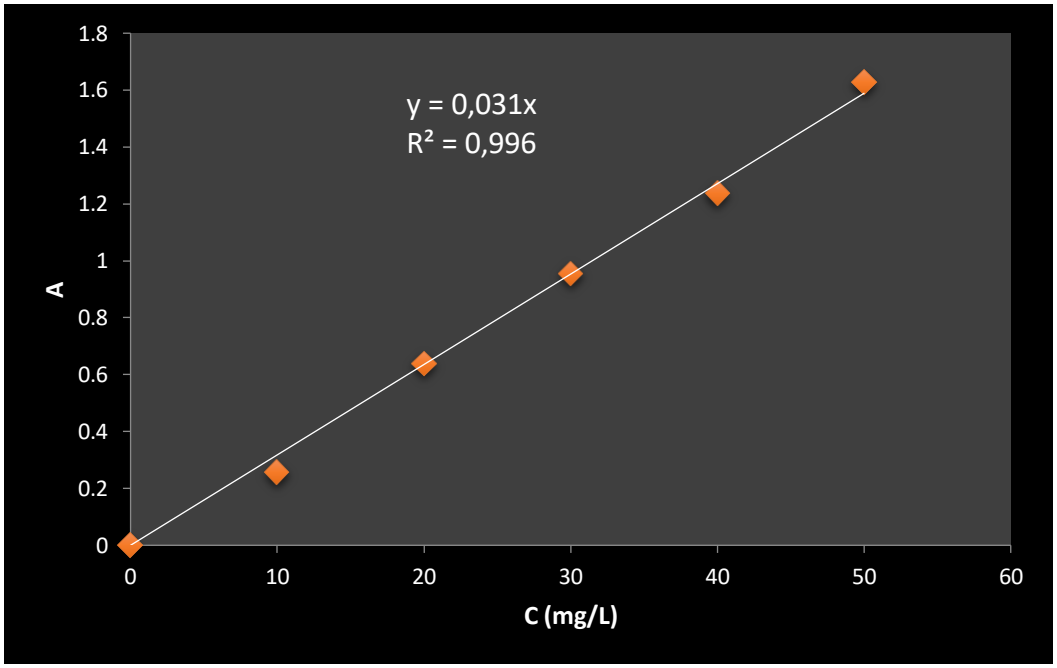


Figure III.5 : Courbe d'étalonnage du colorant réactive black 5 (RB5)

III.3.3. Effet de pH sur le spectre du colorant RB5

Dans le but de voir l'effet de pH du milieu sur le comportement de RB5, nous avons ajusté ce paramètre à différentes valeurs comprises entre 4 et 10 et mesuré son absorbance à sa longueur d'onde caractéristique à 597 nm. Cette expérience témoin est effectuée pour but de montrer l'effet du pH sur la cinétique de dégradation en absence de photocatalyseur dans la gamme du pH étudié.

La figure III.6 On voie clairement que le comportement du colorant RB5 n'est pas affecté par le pH.

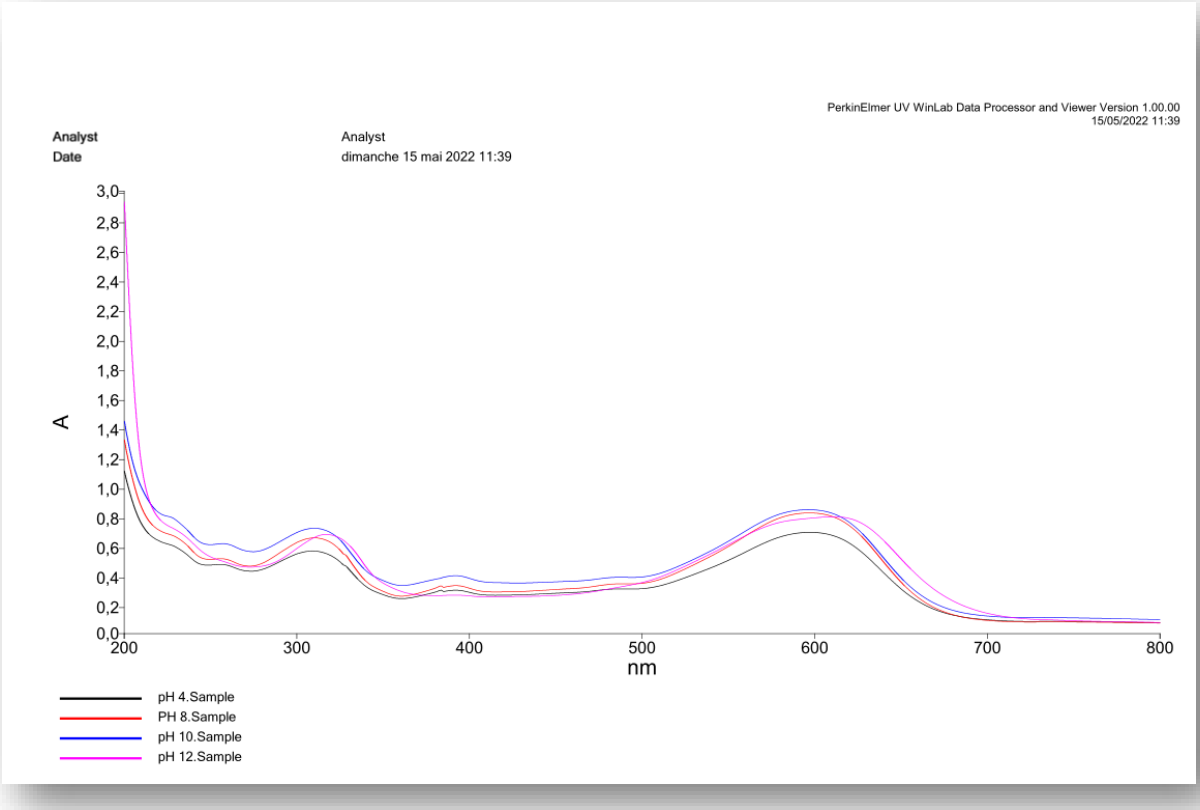


Figure III.6: Effet du pH sur la décoloration de RB5 (20 mg/L)

III.4. La photolyse directe du colorant RB5

Pour subir une transformation par le biais d'une photolyse directe, une molécule chimique doit d'abord absorber un photon. L'absorption d'un photon par une molécule entraîne la transition d'un état électronique fondamental vers un état électroniquement excité de la molécule. Pour être absorbée par la molécule, l'énergie du photon (qui est inversement proportionnelle à sa longueur d'onde) doit correspondre à la différence entre l'état électronique fondamental et l'état électronique excité éventuel de la molécule. Dans la plage des longueurs d'onde UV-Visible d'intérêt (290-800 nm), les énergies molaires photoniques se situent entre 150 kJ mol^{-1} à 800 nm et légèrement plus de 400 kJ mol^{-1} à 290 nm.

Dans le but de voir l'effet de la longueur d'onde des radiations UV, nous avons irradié la solution aqueuse du RB5 par trois lampes : la première à 254 nm , la deuxième à 365 nm et la troisième avec une lampe LED commerciale de 12W, la concentration initial de colorant égale à 20 mg/L , le pH de la solution mesuré initialement est égal à 5.7 .

La figure III.7 ainsi que le tableau III.2 montrent que le RB5 est photolysable à 254 nm . au bout de 120 min de traitement, le pourcentage de dégradation atteint 100 % .

Les taux de dégradation de 30% et 10% sont observés si nous irradions la solution du RB5 par une lampe émet une longueur d'onde de 365 nm, et une lampe LED après 180 minutes de traitement. Ce fait pourrait être attribué au flux photonique incident émis par la lampe à 254 nm , plus énergétique à celui émis à 365 nm et celle que de la lampe LED.

Tableau III.2: Rendement de la dégradation photolytique du RB5 .

Lampe	254 (nm)	365 (nm)	LED (12W)
Rendement (%)	100	21.64	7.55

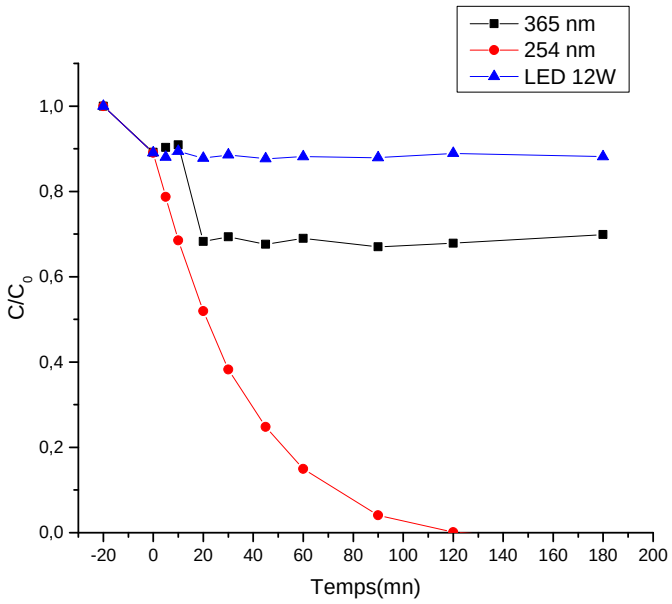


Figure III.7 : la dégradation du RB5 par la photolyse directe.

(conditions opératoires :[RB5]=20 mg/L ,V_{RB5}=100 ml, pH=5.7)

III.5. Dégradation photocatalytique du RB5 par les matériaux : Ag_3PO_4-polymères

La méthode traditionnelle de photocatalyse UV consiste à utiliser des lampes émissions de mercure. Ces lampes produisent une large gamme d'émissions, dont beaucoup ne peut être utilisée. De plus, le mercure contenu dans ces lampes est un danger potentiel pour l'environnement. Pour plus d'économie d'énergie et plus encore la protection de l'environnement, une nouvelle source lumineuse, la diode électroluminescente (LED) est utilisé pour cette partie. Les avantages des LED sont : Ils sont monochromatiques, longue durée de vie et haute efficacité énergétique, de petite taille, sans mercure, très rentable .ces avantages font de la source lumineuse une application attrayante dans les POAs.

III.5.1. Effet de pH :

Le pH est l'un des paramètres les plus importants pour la dégradation photocatalytique des colorants car il peut influencer les taux de réaction des colorants de plusieurs façons, comme expliqué ci-dessous. Il peut influencer l'adsorption du colorant sur la surface du photocatalyseur car la charge de surface du catalyseur dépend du pH d'une solution donnée. Zhu et al ont démontré que l'effet du pH est lié aux propriétés de charge de surface des photocatalyseurs, et peut être expliqué sur la base du point de charge zéro (PZC) [40] .

La Figure III.8 , illustre l'effet de pH sur la dégradation photocatalytique du RB5 en fonction du temps. les expériences ont été faits à une concentration initial du RB5 fixée à 20 mg/L. le pH exploré varie de 4 à 12, et une concentration du photocatalyseur de 0.1 g/L pendant 180 minutes d'irradiation, en utilisant la lampe LED (12W) . L'ajustement du pH a été fait en ajoutant NaOH (1M) ou H_2SO_4 (1M).

Selon les Figures III.8 , III.9 , III.10 , III.11 et les tableaux III.3 , III.4 , III.5 , III.6 , on observe une élimination complète à pH basique (pH=12) de Ag_3PO_4, Ag3PO4-PVA , Ag_3PO_4-PEG et Ag_3PO_4-GLY avec un rendement de 98.87%, 98.75%, 98.75% et 98.50% respectivement. D'où on remarque qu'il y a une augmentation de l'efficacité de la photodégradation avec l'augmentation du pH ce qui implique que le phénomène peut-être attribué aux radicaux hydroxyles formés en milieu basique.

Il est connu que la variation du pH influence sur la charge de surface des photocatalyseurs Ag_3PO_4, Ag_3PO_4-PVA, Ag_3PO_4-PEG et Ag_3PO_4-GLY et l'état ionisé du RB5 .d'après le résultat qu'on a obtenu, le PZC d'Ag_3PO_4, d'Ag_3PO_4-PVA, d' Ag_3PO_4/PEG et d' Ag_3PO_4/GLY est égal à 8.98, 8.85, 8.77 et 8.87 respectivement. comme il a été montré dans la figure III.1 et donc les photocatalyseurs sont chargés positivement à un pH inférieur de cette valeur et , ils sont chargés négativement à un pH supérieur ce qui signifie qu'à pH optimale qui est égale à 12 , la surface des photocatalyseurs est chargé positivement et puisque notre colorant est anionique , ceci entraine un phénomène d'attraction électrostatique entre les charges positives du Ag_3PO_4-polymère sur la surface et les charges négatives du colorant .

la valeur du pH affecte l'adsorption des molécules de colorant sur la surface du catalyseur. L'efficacité du procédé photocatalytique dépend fortement du pH du milieu réactionnel [41] .

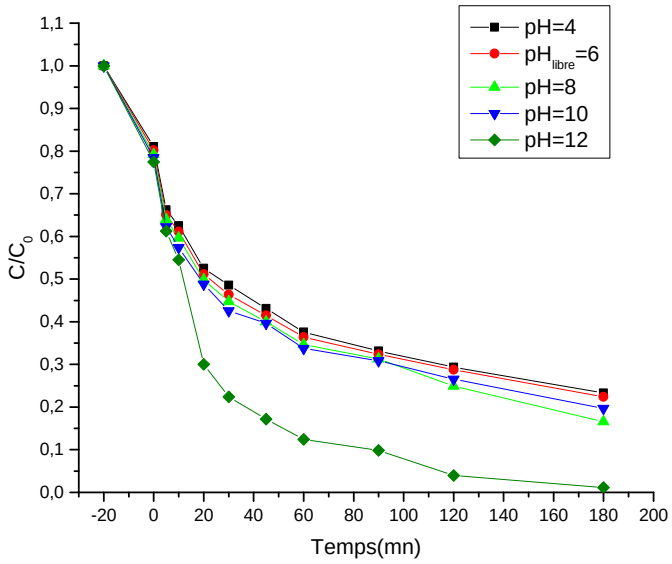


Figure III.8 :Effet de pH initial sur la dégradation photocatalytique du RB5

(conditions opératoires :[RB5]=20 mg/L ,V_{RB5}=100 ml ,[Ag3PO4]=0.1 g/L ,LED 12W)

Tableau III.3:Rendement de la dégradation du RB5 avec Ag_3PO_4

pH	Rendement (%)
4	76.71
6	77.58
8	83.43
10	80.32
12	98.87

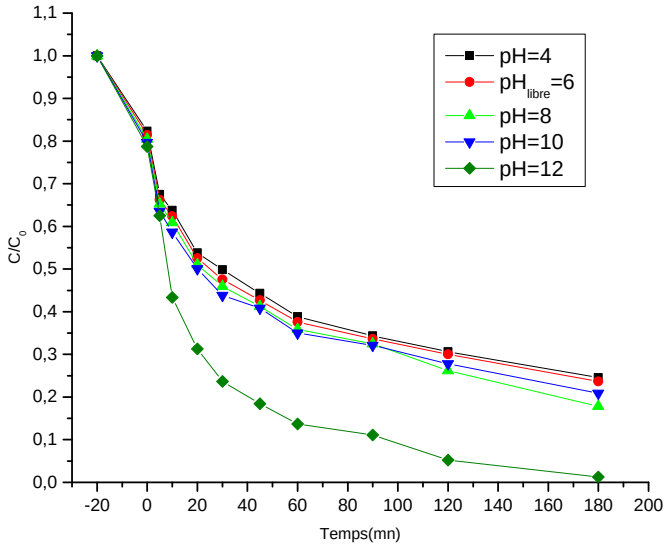


Figure III.9 :Effet de pH initial sur la dégradation photocatalytique du RB5

(conditions opératoires :[RB5]=20 mg/L ,VRB5=100 ml , [Ag_3PO_4-PVA]=0.1 g/L ,LED 12W)

Tableau III.4 :Rendement de la dégradation du RB5 avec Ag_3PO_4-PVA.

pH	Rendement (%)
4	75.46
6	76.33
8	82.19
10	79.07
12	98.75

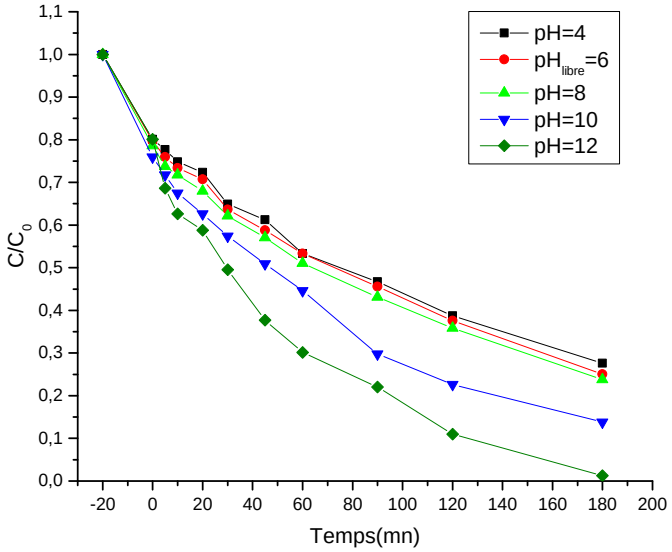


Figure III.10 : Effet du pH initial sur la dégradation photocatalytique du RB5 (conditions opératoires :[RB5]=20 mg/L ,V_{RB5}=100 ml, [Ag_3PO_4-PEG]=0.1 g/L ,LED 12W)

Tableau III.5: Rendement de la dégradation du RB5 avec Ag_3PO_4-PEG

pH	Rendement (%)
4	72.35
6	74.96
8	76.21
10	86.17
12	98.75

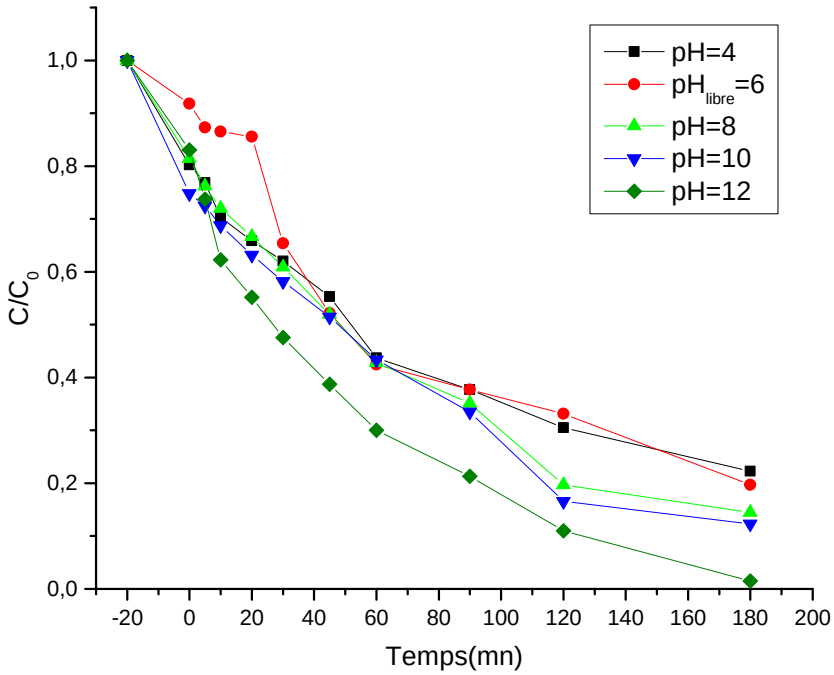


Figure III.11 :Effet du pH initial sur la dégradation photocatalytique du RB5

(conditions opératoires :[RB5]=20 mg/L ,V_{RB5}=100 ml ,[Ag_3PO_4-GLY]=0.1 g/L , LED 12W)

Tableau III.6 : Rendement de la dégradation du RB5 avec Ag_3PO_4-GLY

pH	Rendement (%)
4	77.70
6	80.32
8	85.55
10	87.67
12	98.50

III.5.2 Effet de la concentration du photocatalyseur :

La dégradation du colorant est affectée par la quantité du photocatalyseur. La photodégradation du colorant augmente avec la quantité de catalyseur, ce qui est la caractéristique de la photocatalyse hétérogène. Différentes concentrations de Ag_3PO_4 dans la gamme 0.5-3 g/l ont été employées pour étudier l'effet de la concentration du photocatalyseur sur la cinétique de dégradation du RB5.

Le taux de dégradation du colorant s'est avéré à augmenter avec une augmentation de la concentration du catalyseur. L'augmentation de la quantité de photocatalyseur augmente en fait le nombre de sites actifs sur la surface du photocatalyseur, ce qui entraîne une augmentation de la formation de radicaux ●OH qui peuvent participer à la décoloration de la solution de colorant. Pour les trois matériaux Ag_3PO_4, Ag_3PO_4-PEG et Ag_3PO_4-PVA, la concentration optimale est de 0.5 g/L pour le matériau restant, la concentration optimale est de 1g/L.

Au-delà de cette concentration limite de la quantité de catalyseur, la solution devient trouble et bloque le rayonnement UV pour que la réaction se produise, et le pourcentage de dégradation commence donc à diminuer.

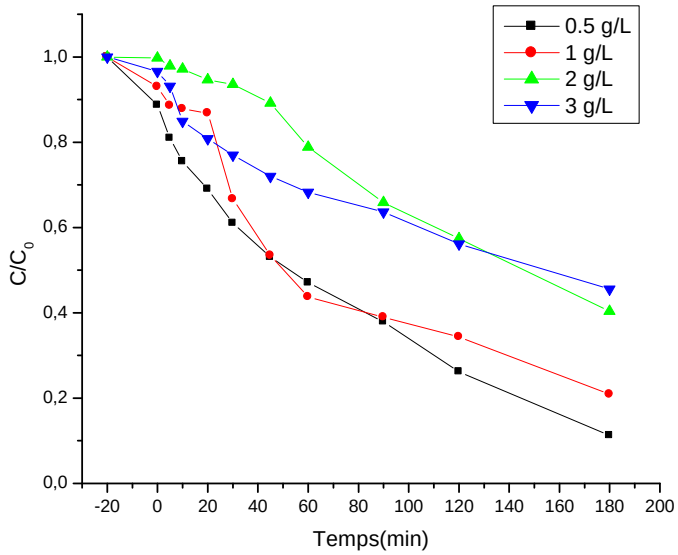


Figure III.12 :Effet de la concentration du photocatalyseur Ag_3PO_4 sur la dégradation photocatalytique du RB5.

(conditions opératoires :[RB5]=20 mg/L ,V_{RB5}=100 ml ,pH=12,LED 12W)

Tableau III.7 : Rendement de dégradation photolytique de RB5 a différent concentration en présence de [Ag_3PO_4]

[Ag_3PO_4] (g/L)	0.5	1	2	3
Rendement (%)	88.79	79.07	59.65	54.42

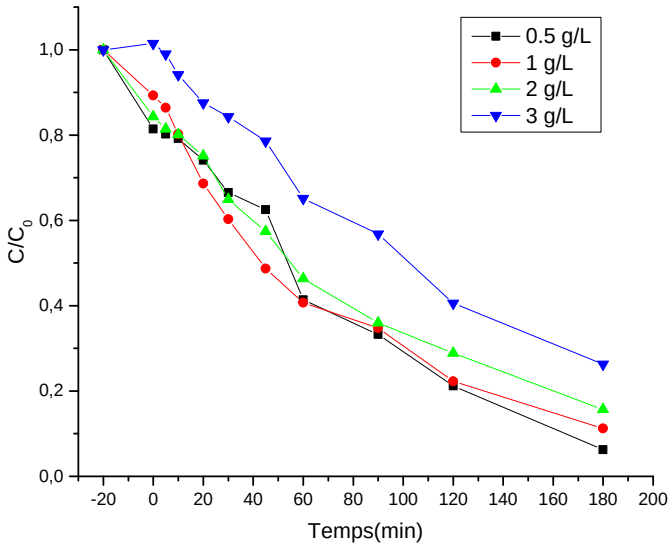


Figure III.13 :Effet de la concentration du photocatalyseur Ag3PO4-PEG sur la dégradation photocatalytique du RB5.

(conditions opératoires :[RB5]=20 mg/L ,V_{RB5}=100 ml ,pH=12,LED 12W)

Tableau III.8 : Rendement de dégradation photolytique de RB5 a différent concentration en présence de [Ag_3PO_4-PEG]

[Ag_3PO_4/PEG] (g/L)	0.5	1	2	3
Rendement (%)	92.35	87.44	81.38	74.11

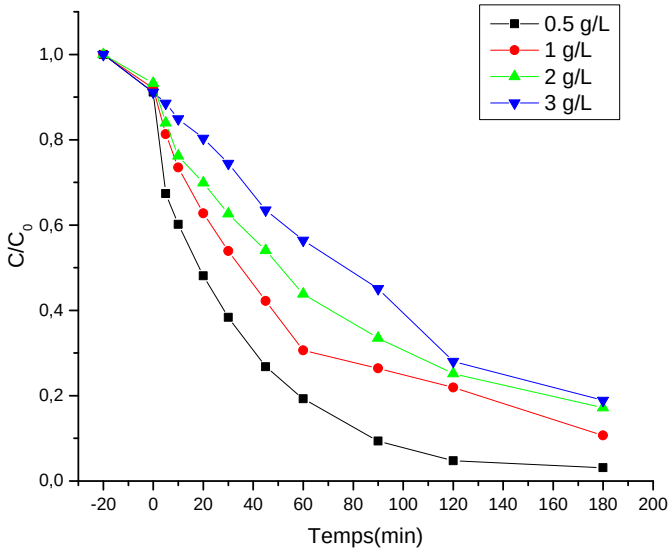


Figure III.14 :Effet de la concentration du photocatalyseur Ag_3PO_4-PVA sur la dégradation photocatalytique du RB5

(conditions opératoires : [RB5]=20 mg/L, V_{RB5}=100 ml, pH=12 ,LED 12W).

Tableau III.9 : Rendement de dégradation photolytique de RB5 a différent concentration en présence de [Ag_3PO_4-PVA].

[Ag_3PO_4/PVA] (g/L)	0.5	1	2	3
Rendement (%)	96.88	89.29	82.81	81.07

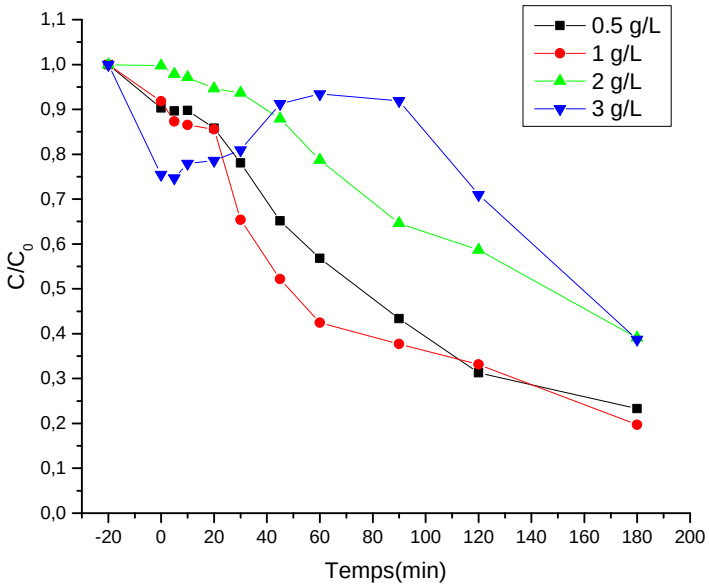


Figure III.15 : Effet de la concentration du photocatalyseur Ag_3PO_4-GLY sur la dégradation photocatalytique du RB5 .
(conditions opératoires :[RB5]=20 mg/L ,V_{RB5}=100 ml ,pH=12 ,LED 12W)

Tableau III.10 :Rendement de dégradation photolytique de RB5 a différent concentration en présence de [Ag_3PO_4-GLY]

[Ag3PO4/GLY] (g/L)	0.5	1	2	3
Rendement (%)	76.71	80.32	60.89	61.27

III.6 Aspect cinétique de la photocatalyse de RB5

La plupart des études cinétiques sont réalisées en utilisant la cinétique de pseudo-premier ordre qui est ajustée au modèle de Langmuir-Hinshelwood (L-H). Dans des conditions idéales, le modèle L-H peut être exprimé par Eq. 1 et Eq. 2. Bien qu'il s'agisse du modèle le plus couramment utilisé pour décrire le taux de dégradation des polluants. Le modèle pseudo-second ordre (équation 7 et équation 8) aussi est considéré. Les isothermes de l'équation sont présentées dans le tableau III.11

Tableau III-11 : Les équations des isothermes

Modèle	Equation		Le tracé	
Langmuir-Hinshelwood (L-H)	$-Ln\left(\frac{C_t}{C_0}\right) = k_1.t$	Eq 1	$Ln\left(\frac{C_t}{C_0}\right) = f(t)$	Eq 2
pseudo-second ordre	$\frac{1}{C_t/C_0} = k_2 t + \frac{1}{C_0}$	Eq 3	$\frac{1}{C_t/C_0} = f(t)$	Eq 4

Avec

C_t : concentration du polluant à l'instant t

C_0: concentration initiale du polluant à t=0 min

k_1 : constante de vitesse du pseudo ordre 1

k_2 : constante de vitesse du pseudo ordre 2

1

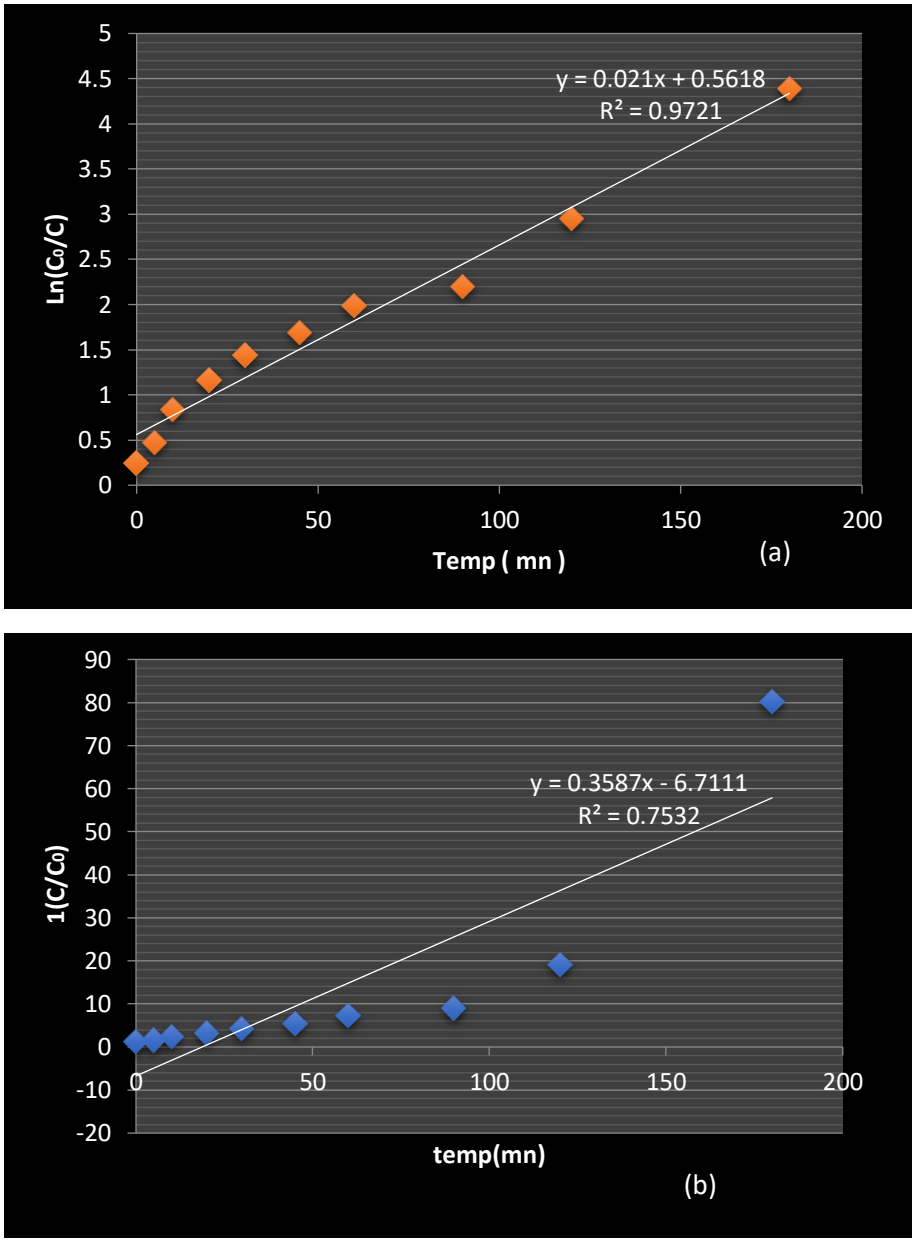


Figure III-16 : cinétique de la dégradation photocatalytique du RB5 par Ag_3PO_4-PVA

(a) Modèle de Langmuir-Hinshelwood (L-H) (b) Modèle de pseudo second ordre

(Conditions opératoires : : [RB5]= 20mg/L, V solution =100 ml, pH=12,

[Ag_3PO_4-PVA]=0.1 g/L, LED 12W)

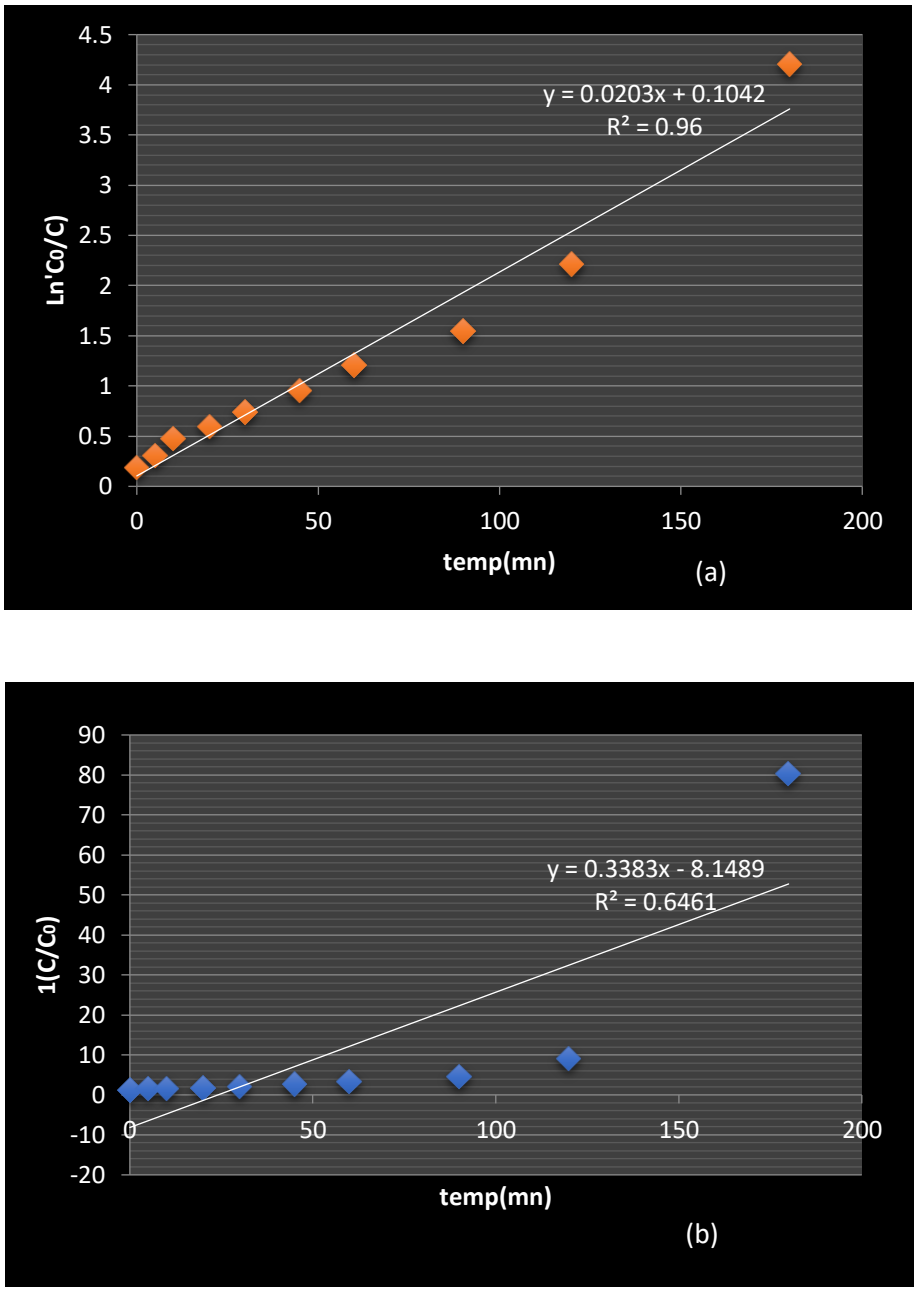
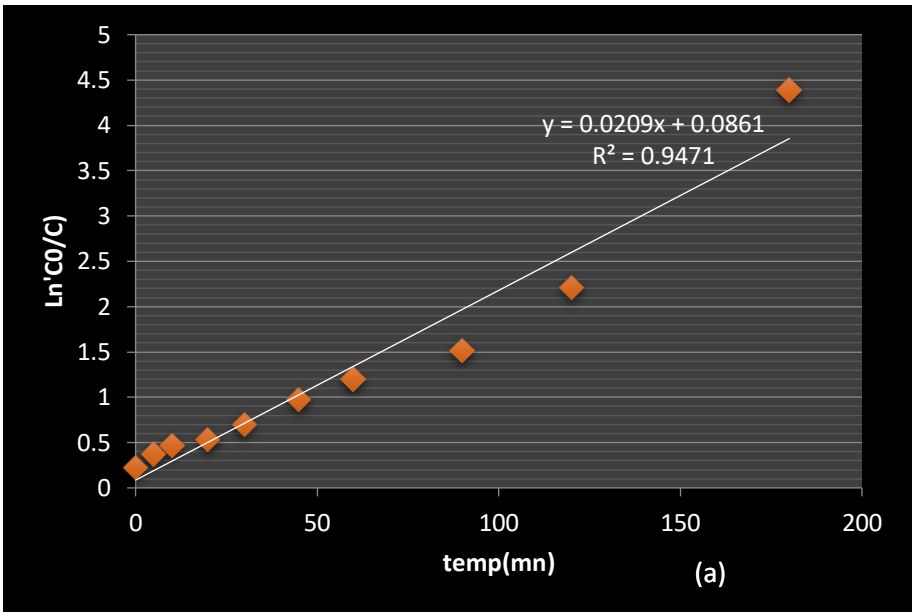


Figure III-17 : cinétique de la dégradation photocatalytique du RB5 par Ag_3PO_4-PEG

(a) Modèle de Langmuir-Hinshelwood (L-H) (b) Modèle de pseudo second ordre

(Conditions opératoires : [RB5]= 20mg/L, V solution =100 ml, pH=12,

[Ag_3PO_4-PEG] = 0.1 g/L ,LED 12W)



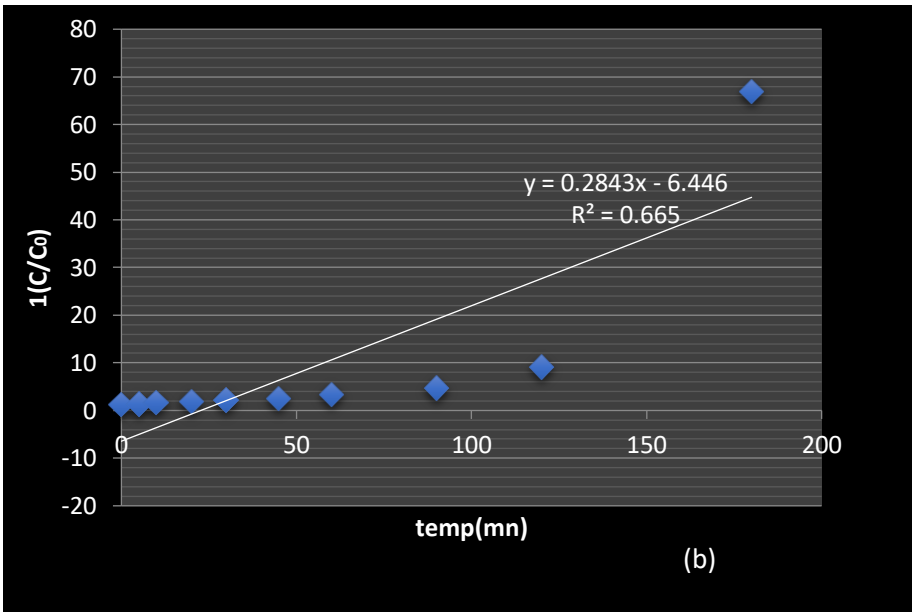


Figure III-18 : cinétique de la dégradation photocatalytique du RB5 par Ag_3PO_4-GLY

(a) Modèle de Langmuir-Hinshelwood (L-H) (b) Modèle de pseudo second ordre

(Conditions opératoires : [RB5]= 20mg/L, V solution =100 ml, pH=12,

[Ag_3PO_4-GLY]=0.1 g/L, LED 12W)

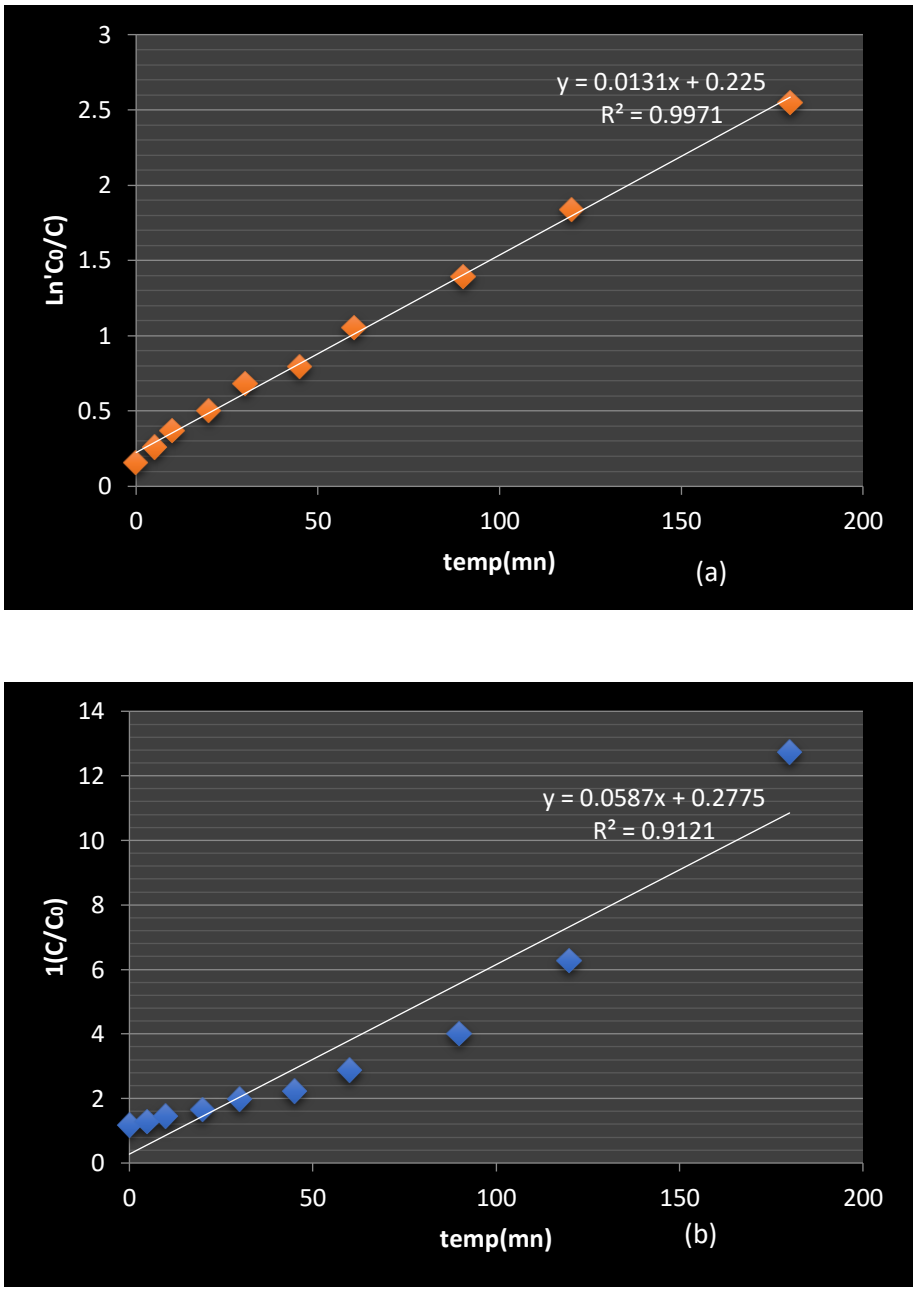


Figure III-19 : cinétique de la dégradation photocatalytique du RB5 par Ag_3PO_4

(a) Modèle de Langmuir-Hinshelwood (L-H) (b) Modèle de pseudo second ordre

(Conditions opératoires : [RB5]= 20mg/L, V solution =100 ml, pH=12, [Ag_3PO_4]=0.1 g/L, LED 12W)

Afin d'analyser la cinétique de photodégradation catalytique du RB5, des réactions de pseudo-premier et de pseudo-second ordre ont été étudiées. L'examen des figures nous conduisons les résultats de la dégradation photocatalytique du RB5 avec les coefficient de corrélation R^2 et les constante de vitesse K_{app} (min^{-1})

Conclusion Générale

Le but de ce travail est de dégrader un polluant organique qui est le réactive black 5 (RB5) , l'un des colorants réactifs synthétiques les plus couramment utilisés dans les textiles ,les produits pharmaceutiques , l'alimentation , les cosmétiques , les plastiques … etc .et son rejet constitue un réel danger pour la santé humaine et les écosystèmes . c'est pour cette raison que nous essayons de le dégrader et le détruire par des procédés moins chers et plus efficaces. au cours de ces processus, la POA s'est avérée être une bonne technique pour résoudre ce problème . ils permettent une dégradation complète des polluants tout en réduisant la toxicité globale de l'effluent .

Dans un premier temps , nous nous somme intéressés à la dégradation du réactive black 5 par la photolyse directe ensuite par la photocatalyse hétérogène en co-précipitation en étudiant l'effet de pH par la technique UV/Visible .

Nous avons conclue qu'en photolyse directe , les rayonnement de 254 nm sont plus dégradable que les rayons de celles de 365 nm et LED 12W .

Dans un second temps , nous avons traité la préparation de trois photocatalyseur par trois polymères différents (alcool polyvinylique PVA , polyethylene glycol PEG et le glyoxal GLY) en étudiant les paramètres : l'effet du pH , l'effet de la concentration du photocatalyseur .

Ces photocatalyseurs ont été caractérisées par des techniques plus pointues telles que la diffraction des rayons X et l'infrarouge IR .

Le pH optimale obtenu est de 12 dans les trois cas qui suit : Ag_3PO_4 , Ag_3PO_4-PVA , Ag_3PO_4-PEG et Ag_3PO_4-GLY avec une concentration optimale de 0.5 g/L pour Ag_3PO_4 , Ag_3PO_4-PVA et Ag_3PO_4-PEG et 1g/L pour Ag_3PO_4-GLY .

A la fin , nous avons eu une bonne dégradation du polluant avec ses 4 matériaux , qui dans les trois cas dépasse 90 % .

Références Bibliographiques

[1] G.R.-B. L. A. A. Freitas, Journal of xenobiotics 11, (2021) 61

[2] B.S. V. Chander, V.Negi,R.S.Aswal,P.Singh,R.Singh,R.Dobhal,, Journal of xenobiotics 6, (2016

[3] M.C. E.S. Elmolla, E. S. Elmolla, Chaudhuri, Malay,, Desalination 252, (2010) 46.

[4] Mansour, H., O. Boughzala, D. Barillier, L. Chekir-Ghedira, and R. Mosrati, *Les colorants textiles sources de contamination de l'eau: CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement.* Revue des sciences de l'eau/Journal of Water Science, 2011. **24**(3): p. 209-238.

[5] Brudzyńska, P., A. Sionkowska, and M. Grisel, *Plant-derived colorants for food, cosmetic and textile industries: A review.* Materials, 2021. **14**(13): p. 3484.

[6] Jansen, P.C.M., D. Cardon, R. Lemmens, and L. Oyen, *Colorants et tanins*. 2005: CTA/Backhuys Publishers/PROTA.

[7] Zidane, Y., *Traitement des eaux résiduaires renfermant des colorants textiles par matériaux biodégradables*. 2014, Mémoire de Master en chimie, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou

[8] Bendjabeur, S. and R. Zouaghi, *Etude comparative de la dégradation de colorants de la famille des triphénylméthanes par voies photochimique et sonochimique en solution aqueuse homogène et hétérogène*. 2019, Mémoire de master, Université de Constantine..

[9] Ganachaud, C., *Laccases et colorants: vers des procédés écocompatibles*. 2008, Aix-Marseille 3.

[10] Holme, I., *Recent developments in colorants for textile applications.* Surface Coatings International Part B: Coatings Transactions, 2002. **85**(4): p. 243-264.

[11] SERRADJ, R. and A. IDDOU, *Bio-élimination d'un colorant industriel en milieu aqueux*. 2021, Mémoire de master, Universite Ahmed Draia-Adrar.

[12] Luzardo-Ocampo, I., A.K. Ramírez-Jiménez, J. Yañez, L. Mojica, and D.A. Luna-Vital, *Technological applications of natural colorants in food systems: A review.* Foods, 2021. **10**(3): p. 634.

[13] Salleh, M.A.M., D.K. Mahmoud, W.A.W.A. Karim, and A. Idris, *Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: a comprehensive review.* Desalination, 2011. **280**(1-3): p. 1-13.

[14] Isik, Z., M. Saleh, I. M'barek, E. Yabalak, N. Dizge, and B. Deepanraj, *Investigation of the adsorption performance of cationic and anionic dyes using hydrochared waste human hair.* Biomass Conversion and Biorefinery, 2022: p. 1-14.

[15] Radoor, S., J. Karayil, J. Parameswaranpillai, and S. Siengchin, *Removal of anionic dye Congo red from aqueous environment using polyvinyl alcohol/sodium alginate/ZSM-5 zeolite membrane.* Scientific reports, 2020. **10**(1): p. 1-15.

[16] Lellis, B., C.Z. Fávaro-Polonio, J.A. Pamphile, and J.C. Polonio, *Effects of textile dyes on health and the environment and bioremediation potential of living organisms.* Biotechnology Research and Innovation, 2019. **3**(2): p. 275-290.

[17] Gita, S., A. Hussan, and T. Choudhury, *Impact of textile dyes waste on aquatic environments and its treatment.* Environ. Ecol, 2017. **35**(3C): p. 2349-2353.

[18] Naim-Gesbert, É., *Pollution de l'eau–Eaux urbaines résiduaires–Directive 91/271/CEE.* Revue juridique de lenvironnement, 2018. **43**(4): p. 848-851.

[19] Hayek, S., N. Pietrancosta, R.A. De Sousa, R. Barouki, J.-P. Herbeuval, and P.-O. Vidalain, *Chemical pollution and innate antiviral immunity: Dangerous Liaisons?* Virologie, 2018. **22**(1): p. 27-40.

[20] Giannakis, S., K.-Y.A. Lin, and F. Ghanbari, *A review of the recent advances on the treatment of industrial wastewaters by Sulfate Radical-based Advanced Oxidation Processes (SR-AOPs).* Chemical Engineering Journal, 2021. **406**: p. 127083.

[21] Yusuff, A.S., L.T. Popoola, and E.I. Aderibigbe, *Solar photocatalytic degradation of organic pollutants in textile industry wastewater by ZnO/pumice composite photocatalyst.* Journal of Environmental Chemical Engineering, 2020. **8**(4): p. 103907.

[22] Fujishima, A. and K. Honda, *Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode.* nature, 1972. **238**(5358): p. 37-38.

[23] Li, X., Y. Chen, Y. Tao, L. Shen, Z. Xu, Z. Bian, and H. Li, *Challenges of photocatalysis and their coping strategies.* Chem Catalysis, 2022.

[24] Mills, A. and S. Le Hunte, *An overview of semiconductor photocatalysis.* Journal of photochemistry and photobiology A: Chemistry, 1997. **108**(1): p. 1-35.

[25] Saravanan, R., F. Gracia, and A. Stephen, *Basic Principles, Mechanism, and Challenges of Photocatalysis*, in *Nanocomposites for Visible Light-induced Photocatalysis*, M.M. Khan, D. Pradhan, and Y. Sohn, Editors. 2017, Springer International Publishing: Cham. p. 19-40.

[26] Azouani, R., *Elaboration de nouveaux nanomatériaux photocatalytiques actifs sous rayonnement visible*. 2009, Thèse de doctorat, Université Paris-Nord-Paris XIII.

[27] Reza, K.M., A. Kurny, and F. Gulshan, *Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO2: a review*. Applied Water Science, 2017. **7**(4): p. 1569-1578.

[28] Malato, S., P. Fernández-Ibáñez, M.I. Maldonado, J. Blanco, and W. Gernjak, *Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: recent overview and trends.* Catalysis today, 2009. **147**(1): p. 1-59.

[29] Mansour, H., O. Boughzala, D. Barillier, L. Chekir-Ghedira, and R. Mosrati, *Les colorants textiles sources de contamination de l'eau: CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement.* Revue des sciences de l'eau/Journal of Water Science, 2011. **24**(3): p. 209-238.

[30] Brudzyńska, P., A. Sionkowska, and M. Grisel, *Plant-derived colorants for food, cosmetic and textile industries: A review*. Materials, 2021. **14**(13): p. 3484.

[31] Jansen, P.C.M., D. Cardon, R. Lemmens, and L. Oyen, *Colorants et tanins*. 2005: CTA/Backhuys Publishers/PROTA.

[32] Zidane, Y., *Traitement des eaux résiduaires renfermant des colorants textiles par matériaux biodégradables*. 2014, Mémoire de Master en chimie, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou

[33] Bendjabeur, S. and R. Zouaghi, *Etude comparative de la dégradation de colorants de la famille des triphénylméthanes par voies photochimique et sonochimique en solution aqueuse homogène et hétérogène*. 2019, Thèse de doctorat en chimie, Université de Constantine .

[34] Bhatt, D.K. and U.D. Patel, *Photocatalytic degradation of Reactive Black 5 using Ag_3PO_4 under visible light.* Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2021. **149**: p. 109768.

[35] Syazwani, O.N., Z.A. Mohd Hir, H. Mukhair, M.S. Mastuli, and A.H. Abdullah, *Designing visible-light-driven photocatalyst of Ag_3PO_4/CeO_2 for enhanced photocatalytic activity under low light irradiation.* Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2019. **30**(1): p. 415-423.

[36] Botelho, G., J. Andres, L. Gracia, L.S. Matos, and E. Longo, *Photoluminescence and photocatalytic properties of Ag_3PO_4 microcrystals: an experimental and theoretical investigation.* ChemPlusChem, 2016. **81**(2): p. 202-212.

[37] Wang, J.-D., J.-K. Liu, C.-X. Luo, Y. Lu, and X.-H. Yang, *Silver phosphate crystal growth by screw dislocation driven of dynamic-template*. Crystal growth & design, 2013. **13**(11): p. 4837-4843.

[38] Fernández-Nieves, A., F.J. de las Nieves, and C. Richter. *Point of zero charge estimation for a TiO_2/water interface*. in *Trends in Colloid and Interface Science XII*. 1998. Darmstadt: Steinkopff.

[39] Ferreira, L.C., M.S. Lucas, J.R. Fernandes, and P.B. Tavares, *Photocatalytic oxidation of reactive black 5 with UV-A LEDs.* Journal of environmental chemical engineering, 2016. **4**(1): p. 109-114.

[40] Heddi, D., *Elaboration de composites à base de bentonites et de polymères. Interactions avec les colorants, 2021.T*hèse de Doctorant en chimie, Université Abou-Bekr Belkaid – Tlemcen.

[41] Boukrika, H. and Khelfellah. A, *Dégradation des colorants organiques par les procédés d'oxydations avancée en systéme homogéne et hétérogéne* 2019, Mémoire de Master en génie des procédés, Université Mohammed Seddik Benyahia – Jijel.

[42] G.P. Atheba, Traitement des eaux par action combinée de la photocatalyse solaire de l'adsorption sur charbon actif :conception et realisation du procédé Université de Paul Verlaine, Metz thèse 2009.

[43] A. Kaur, Umar, Ahmad, Kansal, S. K., (2016) 134.

[44] K. Selka, Application de la photocatalyse pour la dégadation de la pollution azotes, , Université Ahmed Draia Adrar Master académique 2020.

Résumé

Les photocatalyseurs Ag_3PO_4 ont été synthétisés avec succès en utilisant les polymères hydrophile de PVA (alcool polyvinylique), PEG (polyéthylène glycol) et Glyoxal (GLY). Les matériaux ont été caractérisés par diffraction des rayons X (XRD), spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR). Les activités photocatalytiques ont été évaluées en utilisant la dégradation photocatalytique en phase hétérogène d'un colorant anionique réactive black 5 (RB5) sous irradiation de lumière visible. Les deux paramètres étudiés dans ce travail : pH initial de la solution ainsi que la dose du photocatalyseur. Les résultats ont montré que le PVA, le PEG et le PVP change l'activité photocatalytique de Ag_3PO_4.

Mots clés : photocatalyse hétérogène , réactif black 5 ,Ag_3PO_4 ,polymères hydrophiles (PVA ,PEG ,glyoxal) ,procédés d'oxydation avancée .

Abstract

Ag_3PO_4 photocatalysts were successfully synthesised using hydrophilic polymers of PVA (polyvinyl alcohol), PEG (polyethylene glycol) and Glyoxal (GLY). The materials were characterised by X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). Photocatalytic activities were evaluated using heterogeneous phase photocatalytic degradation of a black 5 reactive anionic dye (RB5) under visible light irradiation. The two parameters studied in this work were the initial pH of the solution and the dose of the photocatalyst. The results showed that PVA, PEG and PVP change the photocatalytic activity of Ag_3PO_4.

Keywords: heterogeneous photocatalysis, black 5 reagent, Ag_3PO_4, hydrophilic polymers (PVA, PEG, glyoxal), advanced oxidation processes.

ملخص

تم تصنيع المحفزات الضوئية Ag_3PO_4 بنجاح باستخدام بوليمرات محبة للماء من) PVA كحول بولي فينيل) و) PEG بولي إيثيلين جلايكول) و .(Glyoxal (GLY تميزت المواد بحيود الأشعة السينية (XRD) ، مطيافية الأشعة تحت الحمراء لتحويل فورييه .(FTIR)تم تقييم أنشطة التحفيز الضوئي باستخدام التحلل التحفيزي في الطور غير المتجانس لصبغة سوداء داكنة 5 (RB5) تحت إشعاع الضوء المرئي. المعلمتان اللتان تمت دراستهما في هذا العمل هما الرقم الهيدروجيني الأولي للمحلول وجرعة المحفز الضوئي. أظهرت النتائج أن PVA و PEG و PVP تغير نشاط التحفيز الضوئي لـAg_3PO_4.

الكلمات المفتاحية: تحفيز ضوئي غير متجانس ، كاشف 5 أسود ، Ag3PO4 ، بوليمرات محبة للماء (PVA، PEG ، جليوكسال) ، عمليات أكسدة متقدمة.