



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Université Abou Bekr Belkaid

Faculté des sciences

Département de chimie

Laboratoire de chimie inorganique & environnement (LCIE)

Mémoire

En vue de l'obtention du

DIPLOME DE MASTER

Spécialité: chimie

Option: Chimie Inorganique et environnement

Thème

Dégradation photocatalytique du méthyl violet 2B en solution aqueuse

Présenté par : Melle SAIDI Meryem

Melle TEBSI Meriem

Soutenu le 19 juin 2017 devant le jury composé de:

Président : Mme MERGHACHE Salima

Pr U.A.B.B. Tlemcen

Examineur : Mr GUENFOUD Fouad

Maître de conférences U.A.B.B. Tlemcen

Rapporteur : Mme MOKHTARI Malika

Pr U.A.B.B. Tlemcen

Année universitaire : 2016-2017

Dédicaces

A nos chers parents

A nos frères et sœurs

A tous ceux qui nous sont chers

REMERCIEMENTS

*Nous tenons tout d'abord à remercier **DIEU** le tout puissant et miséricordieux, qui nous a donné la force et la patience d'accomplir ce travail.*

Ce travail a été réalisé au sein du laboratoire de Chimie Inorganique et Environnement << L.C.I.E >> de l'université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen.

*Nous tenons tout particulièrement à exprimer nos sincères remerciements à Madame **MOKHTARI Malika**, Professeur à l'université de Tlemcen et directrice du laboratoire de chimie inorganique et environnement "**LCIE**" de nous avoir accueillies au sein de son laboratoire et pour son encadrement durant notre travail et tout au long de la réalisation de notre mémoire. Nous sommes très reconnaissantes pour son aide, son soutien, sa compréhension et sa modestie.*

*Nos vifs remerciements s'adressent à Madame **MERGHACHE Salima** Professeur à l'université de Tlemcen de nous avoir honorées par sa présence en tant que présidente de jury.*

*Nos gratitude et profonde considération s'adressent à Monsieur **GUENFOUD Fouad** Maître de conférences à l'université de Tlemcen pour ses précieux conseils et pour nous avoir lui aussi honorées par sa présence en tant que examinateur.*

*Nous tenons à remercier infiniment, M^{elle} **BENNOMARA Amina** Doctorante à l'université de Tlemcen pour son aide, ses conseils et sa disponibilité tout au long de ce travail, Nous tenons à remercier également, Mme **GUETTAIA Djallila** pour son aide, et sa disponibilité ainsi que Monsieur **BOUZIANI Mohammed** qui n'a jamais ménagé son temps pour que ce travail puisse aboutir.*

Nous exprimons 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 répondre à nos questions durant notre recherche.

Liste des abréviations

h⁺ : Trou positif.

MV2B : méthyl violet 2B.

nm : 10⁻⁹ mètre.

pH : Potentiel d'hydrogène.

UV : Ultraviolet artificiel fournie par la lampe UV.

UV-Vis : Ultraviolet- Visible.

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

ε: Coefficient d'extinction molaire.

μL: micro litre.

SOMMAIRE

Introduction générale	1
Chapitre I: Synthèse Bibliographique	
I-Généralités sur les colorants	3
1-Introduction	3
2-Définition des colorants.....	4
3- Classification chimique	5
3-1-Colorants azoïques	5
3-2-Colorants anthraquinoniques.....	5
3-3-Colorants indigoïde	6
3-4-Colorants xanthènes	7
3-5-Colorants Phtalocyanines	7
3-6-Colorants nitrés et nitrosés	8
3-7-Colorants triphénylméthanes	8
4-Impact sur la santé humaine	9
5- Toxicité des colorants triphénylméthanes.....	10
II-Aperçu sur le méthyl violet 2B (MV2B)	11
1-Introduction	11
2-Structure du MV2B	11
3- Utilisation.....	12
4- Toxicité	12
III-Procédés d'oxydation avancée	12
1-Introduction	12
2-Le radical hydroxyl (HO [•])	14
3-Procédés basés sur la photolyse	14
3-1-photolyse directe	14
3-2-photocatalyse hétérogène	15
3-3-photocatalyse homogène (système H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ /UV).....	17
4-Comportement des colorants méthyles violets en présence des radicaux HO [•]	17

Chapitre II:Partie expérimentale

I-Dispositifs expérimentaux	20
1-Montage utilisé pour les procédés photolytiques.....	20
1-1- Réacteur	20
1-2- Lampe	20
II-Techniques d'analyses	21
1-Spectrophotométrie	21
III-matériaux et produits utilisés	21
1-Produit utilisés.....	21
2-Matériaux utilisés	22
2-1-Le pH mètre	22
2-2-La centrifugeuse	22
Chapitre III: Résultats et discussion	
1- Introduction	24
2-Dégradation du méthyl violet 2B par la photolyse	25
2-1-Effet de pH.....	25
3- Photocatalyse homogène	26
3-1-Effet de pH.....	26
3-2-Effet de la concentration des ions Fe^{2+}	28
4- Oxydation du Méthyl violet 2B par la photocatalyse hétérogène (UV/TiO ₂)	29
5- Oxydation du Méthyl violet 2B par photocatalyse hétérogène (UV/Fe ₂ O ₃)	30
6- Oxydation du Méthyl violet 2B par photocatalyse hétérogène (UV/WO ₃)	31
7- Oxydation du Méthyl violet 2B par photocatalyse hétérogène avec mélange de semi-conducteurs.....	33
7-1- Le procédé UV/TiO ₂ /WO ₃	33
7-2- Le procédé UV/Fe ₂ O ₃ /WO ₃	34
7-3- Le procédé UV/TiO ₂ /Fe ₂ O ₃	35
7-4- Le procédé UV/TiO ₂ /Fe ₂ O ₃ /WO ₃	36
Conclusion générale	38
Référence bibliographique	40

Introduction générale

Introduction générale

Introduction générale

De nos jours, la pollution des ressources en eau par les colorants des industries est devenue un problème environnemental grave, qui attire beaucoup plus l'attention.

L'élimination des colorants des effluents est un défi pour les industries, car ils sont difficiles à détruire par des traitements chimiques, biologiques et conventionnels en raison de leur toxicité et de leur stabilité.

Cependant, la plupart des teintures utilisées par les industries sont rejetées dans les flux de déchets, sans traitement ultérieur, et ce dans le monde entier, provoquant ainsi une accumulation dangereuse de colorants dans l'environnement.

Récemment, les procédés d'oxydation avancée (POA) sont apparus comme des stratégies alternatives prometteuses pour le traitement de l'eau, en particulier pour les contaminants persistants et non biodégradables [1].

Organisé en trois chapitres ce mémoire s'intéresse à la dégradation photocatalytique du méthyl violet 2B en solution aqueuse qui est un colorant à plusieurs utilisations industrielles notamment l'industrie textile. Dans ce travail, nous avons tenté de dégrader ce colorant par les POA à savoir : la photolyse directe, la photocatalyse hétérogène et la photocatalyse homogène.

Ce mémoire est divisé en trois chapitres.

- **Le chapitre I** décrit des généralités sur les colorants ainsi que leurs impacts sur l'environnement, un aperçu sur le méthyl violet 2B avec son utilisation et sa toxicité, et enfin les procédés d'oxydation avancée utilisés dans ce travail.
- **Le chapitre II** traite la partie expérimentale, et décrit l'ensemble des méthodes expérimentales et les différentes techniques analytiques ainsi que le matériel utilisé dans cette étude.
- **Le chapitre III** est consacré à la présentation et la discussion des résultats obtenues lors de la dégradation de ce colorant par les différents procédés d'oxydation avancée.

Synthèse bibliographique

I-GENERALITE SUR LES COLORANTS

1-introduction

Le premier écrit relatant l'utilisation de teintures naturelles est daté de 2600 ans avant J.C. [2] et ayant toujours été utilisés dans la coloration des textiles mais ce n'est qu'en 1856 que William Henry Perkin, en essayant de synthétiser de la quinine artificielle à partir d'allyltoluidine pour soigner le malaria, découvrit la première matière colorante synthétique qu'il appela "mauve" (aniline, colorant basique), marquant ainsi la diminution rapide de l'utilisation des colorants naturels jusqu'à sa disparition vers 1900 [3].

Les colorants synthétiques représentent aujourd'hui un groupe relativement large de composés chimiques organiques rencontrés dans pratiquement toutes les sphères de notre vie quotidienne [2]. La production mondiale des colorants est estimée à plus de 800 000 t.an⁻¹[4]. Nous vivons dans un monde où tout est coloré, nos vêtements, nos aliments nos produits cosmétiques, pharmaceutiques...[4].

Ainsi, dès l'antiquité, on a su extraire les matières colorantes à partir de végétaux comme l'indigo et d'animaux comme le carmin extrait de la cochenille. Ceci a permis le développement du commerce entre les différentes peuplades de l'époque. L'utilisation de ces colorants naturels s'est prolongée jusqu'à la première moitié du XIX^{ème} siècle. Ils furent ensuite progressivement remplacés par des colorants synthétiques, lesquels sont mieux adaptés à de nombreux usages particuliers [5].

On sait que la couleur résulte d'une part, de l'interaction entre le rayonnement du spectre visible et de la matière et d'autre part, elle est le complément de la radiation absorbée (c'est-à-dire que la couleur observée résulte de la superposition des radiations non absorbées).

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm) [6]. Ceci se traduit par des transitions électroniques des orbitales moléculaires de l'état fondamental vers celles de l'état excité. Il est connu également que les substances colorées doivent cette coloration à une conjugaison très étendue à plusieurs insaturations qui contribuent hautement à leurs intensités appelées: chromophores. Des exemples typiques les illustrant sont : C=C, C=O, N=N, N=O, C=S ainsi que les cycles aromatiques. Ce qui donc, confère aux colorants, une structure assez complexe [5].

Synthèse bibliographique

Les chromophores sont des groupes aromatiques (électrons délocalisés), conjugués (liaisons), comportant des doublets non liants (électrons n) ou des complexes de métaux de transition. Les colorants diffèrent les uns des autres par des combinaisons d'orbitales moléculaires [7].

De plus, ces chromophores possèdent souvent des auxochromes comme OH , NH_2 et des halogènes. Ils contribuent ainsi à augmenter l'intensité de l'absorption, donc, de la couleur en participant à l'extension de la conjugaison par l'intermédiaire de leur doublet libre, sans pour autant qu'ils absorbent dans le domaine de la longueur d'onde du substrat [5].

2. Définition des colorants

Le tableau 1 recense les principaux groupes chromophores et auxochromes des colorants. Ces groupements sont capables de transformer la lumière blanche dans le spectre visible (de 380 à 750 nm), en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion.

- **Chromophores** : Ce sont des groupements chimiques insaturés covalents qui donnent lieu à une absorption dans l'UV-visible.
- **Auxochromes**: Ce sont des groupements saturés qui, lorsqu'ils sont liés à un chromophore, modifient la longueur d'onde λ_{max} et l'intensité du maximum d'absorption[8].

Tableau 1 : Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par Intensité croissante [8].

Groupes chromophores	Groupes auxochromes
Azo (-N=N-)	Amino (NH_2)
Nitroso (-NO ou -NOH)	Méthylamino (- NHCH_3)
Carbonyl (=C=O)	Diméthylamino (- $\text{N}(\text{CH}_3)_2$)
Vinyl (-C=C-)	Hydroxyl (-HO)
Nitro (-NO ₂)	Alkoxy (-OR)
Sulfure (C=S)	Groupes donneurs d'électrons

Les colorants peuvent être classés selon leur structure chimique [9].

3- Classification chimique

Le classement des colorants selon leur structure chimique se fonde sur la nature du chromophore, ce qui amène à distinguer les principales familles suivantes :

3-1 Colorants azoïques

Les colorants "azoïques" estimés à une production d'environ 350000 tonnes par an, ils constituent la famille la plus importante des colorants de synthèse [10]. Ils sont caractérisés par le groupement fonctionnel azo (-N=N-) unissant deux groupements alkyles ou aryles identiques ou non (azoïque symétrique et dissymétrique). Ces structures qui reposent généralement sur le squelette de l'azobenzène, sont des systèmes aromatiques ou pseudo-aromatiques liés par un groupement chromophore azo [11], comme le montre la figure 1.

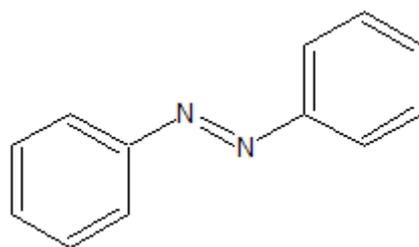


Figure 1 : Exemple de colorants Azoïques [11].

(E)-diphényldiazène

3-2 Colorants anthraquinoniques

Les colorants anthraquinoniques sont, d'un point de vue commercial, les plus importants après les colorants azoïques. Leur formule générale dérivée de l'anthracène montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amino. La figure 2 donne un exemple de colorant anthraquinonique [4], [12].

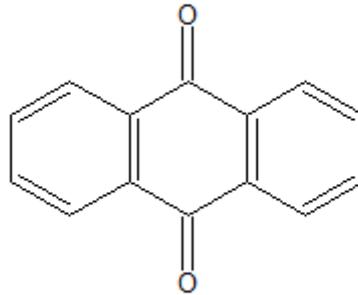


Figure 2: La molécule anthraquinone [12]
(9,10-dihydro-9,10-dioxoanthracène, dérivé de l'anthracène)

3-3 Colorants indigoïdes

Les colorants indigoïdes tirent leur appellation de l'indigo, qui est un dérivé dibromo-6,6-indigo. De façon générale, les colorants indigoïdes se caractérisent par une remarquable résistance aux traitements de lavage [7].

Ainsi, les homologues séléniés, soufrés et oxygénés du bleu indigo provoquent d'importants effets hypochromes avec des colorations pouvant aller de l'orange au turquoise. Les colorants indigoïdes sont utilisés comme colorants en textile, comme additifs en produits pharmaceutiques, la confiserie, ainsi que dans des diagnostics médicaux. Le plus important des colorants indigoïdes est l'indigo servant principalement à la coloration de jeans. La figure 3 donne un exemple de colorants indigoïdes[13].

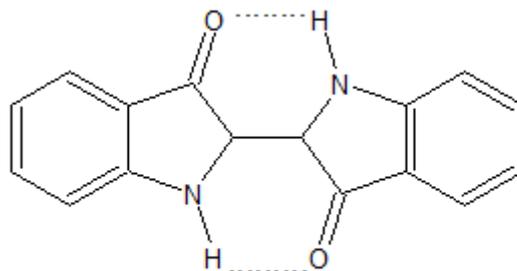


Figure 3: structure de l'indigo [13]

2-(1,3-dihydro-3-oxo-2H-indole-2-ylidène)-1,2-dihydro-3H-indole-3-one

3-4 Colorants xanthènes

Les colorants xanthènes sont des composés qui constituent les dérivés de la fluorescéine halogénée, ils sont dotés d'une intense fluorescence. Peu utilisés en tant que teinture, et comme colorant en produits alimentaire, cosmétiques, textiles et impression. La figure 4 représente un exemple de colorants xanthènes [13].

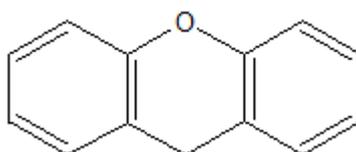


Figure 4: Exemple de colorant xanthènes. [2]

9H-xanthène

3-5 Colorants phtalocyanines

Les colorants phtalocyanine sont une structure complexe basée sur l'atome central de cuivre comme le représente la figure 5 [14]. Cette classe de colorants couvre une variété importante de structures dont le point commun réside dans la présence de groupements hétérocycliques, donneurs et accepteurs d'électrons aux extrémités d'une chaîne polycyclique [7].

Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.) [14].

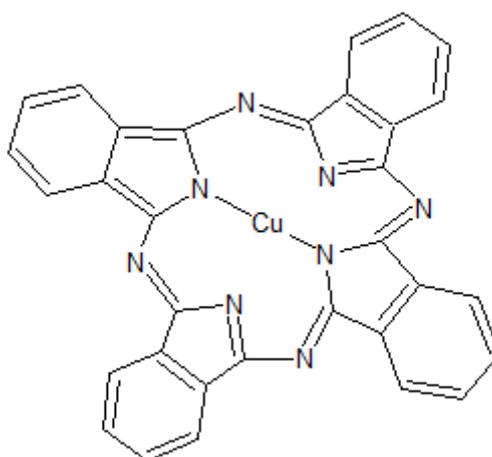


Figure 5: Structure moléculaire d'un colorant phtalocyanine de cuivre [2]

3-6 Colorants nitrés et nitrosés

Les colorants nitrés et nitrosés forment une classe de colorants très limitée en nombre et relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés, du fait de leur prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupement nitro (-NO₂) en position ortho d'un groupement électrodonneur (hydroxyle ou groupes aminés) comme le montre la figure 6 [15].

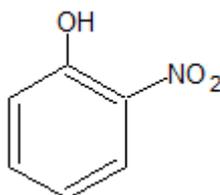


Figure 6: Structure moléculaire d'un colorant nitré et nitrosé [2]

4-nitrophenol or 4-hydroxynitrobenzene

3-7 Colorants triphénylméthanes

Les colorants triphénylméthanes et leurs dérivés hétérocycliques constituent la plus ancienne classe de colorants synthétiques [14]. Ils dérivent du triphénylméthane, qui est un hydrocarbure possédant trois cycles phényle liés à un carbone central. La figure 7 représente un exemple de colorants triphénylméthanes [15].

Le triphénylméthane et ses homologues constituent les hydrocarbures fondamentaux d'où dérivent toute une série de matières colorantes [14].

Les triphénylméthanes sont utilisés intensivement dans les industries papetières et textiles pour teindre le nylon, la laine, la soie et le coton. Leur utilisation ne se limite pas à l'industrie; on les retrouve également dans le domaine médical comme marqueur biologique et comme agent antifongique chez les poissons et la volaille exposant ainsi la population directement ou indirectement par leur utilisation médicale et commerciale intensive [2]. La coloration intense des triphénylméthanes provient du large système conjugué. Le carbocation central est en conjugaison avec les trois noyaux benzéniques, par lesquels la charge positive est fortement délocalisée [14].

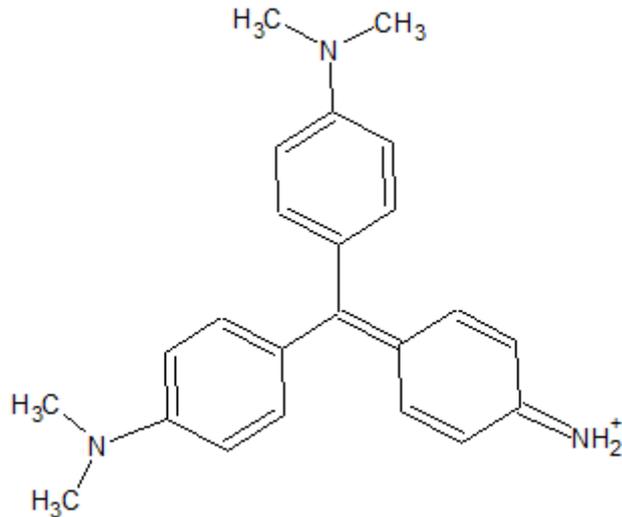


Figure 7: exemple de colorants triphénylméthanes.

Le Méthyl violet 6B.

4- Impact environnemental

La production et l'utilisation des colorants de synthèse sont polluantes car ils génèrent, des sous-produits nocifs, lorsque ces rejets sont déversés directement dans le milieu naturel sans aucun traitement spécifique des constituants toxiques. Ils présentent un très grand danger sur la flore et la faune par les rejets générés par les différentes industries [16].

5-Impact sur la santé humaine

Les impacts dangereux sur la santé sont dus à certaines capacités de ces colorants qui peuvent : [16]

Etre mutagènes ;

Etre Génotoxiques ;

Entraîner des cancers de la thyroïde ;

Entraîner des tumeurs des glandes

surrénales ;

Contenir des substances cancérigènes ;

Avoir des actions sur le système nerveux central ;

Inhibition ou déficit de certaines enzymes ;

Augmentation de la perméabilité intestinale.

6- Toxicité des colorants triphénylméthanés

Les composés de la famille des triphénylméthanés sont des composés reconnus comme étant génotoxiques pour les cellules bactériennes et mammifères [2].

Ces composés peuvent subir une activation métabolique semblable à celle observée avec les amines aromatiques, avant de réagir directement sur l'ADN. Par exemple le cristal violet, est dégradé par digestion bactérienne en une cétone de Michler et p-diméthylaminophenol (figure 8). Or ces composés sont facilement convertis par biodégradation en amines cancérigènes et mutagènes. Par conséquent, le traitement par voie biologique de tels composés est susceptible de rendre la solution plus toxique que celle de départ [12].

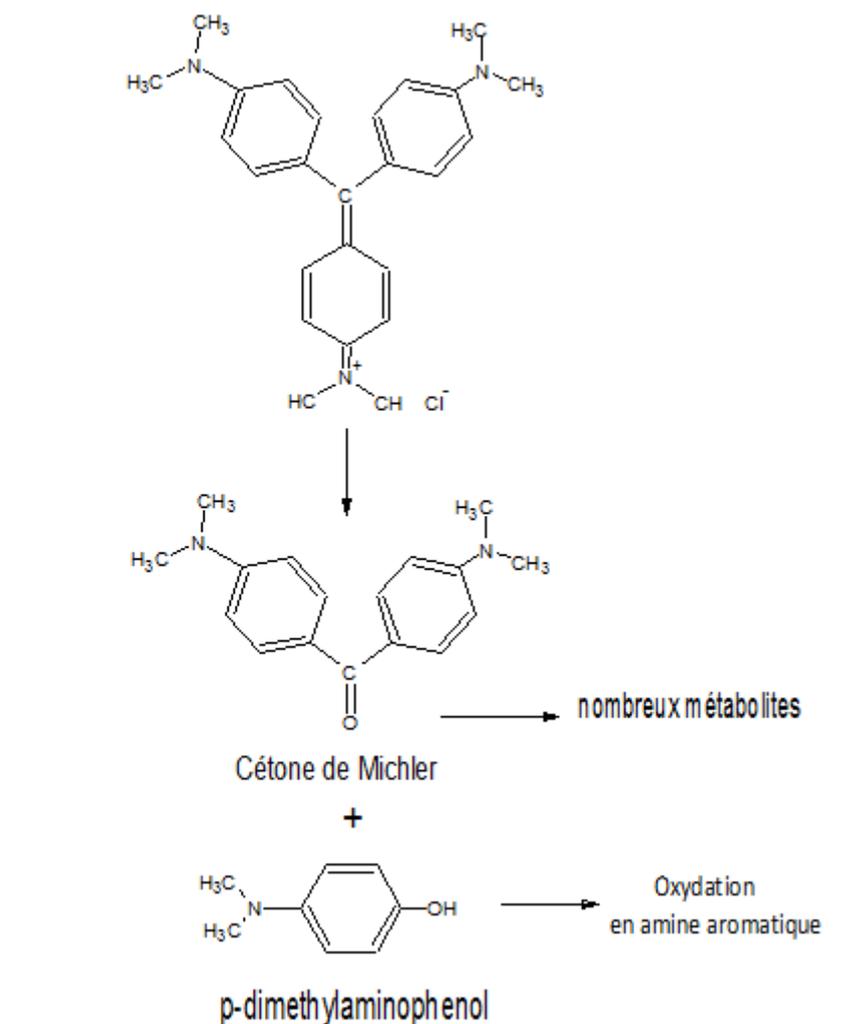


Figure 8: Biodégradation du cristal violet [12]

II-Aperçue sur le méthyl violet 2B (MV2B)

1-Introduction

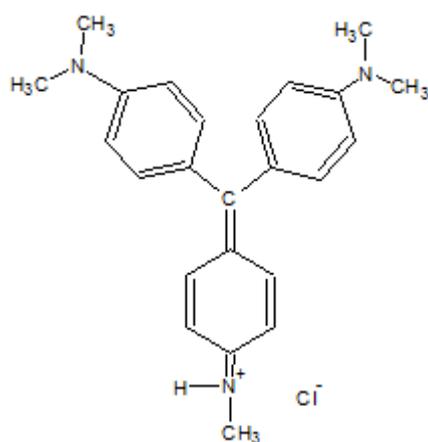
Environ 25% des maladies actuelles qui touchent les êtres humains sont dûes à l'exposition à la pollution environnementale (air, eau, ou sol) pendant une période de temps, ce qui est devenu un souci global [17].

La pollution continue de s'accroître depuis le début de l'ère industrielle à cause des déchets qui sont généralement jetés dans les plans d'eau. Parmi ces déchets, on trouve les colorants synthétiques qui sont largement utilisés dans les industries du papier, des cosmétiques et de l'agroalimentaire. Ces déchets sont jetés en quantité énorme chaque année. L'élimination incorrecte de ces colorants causerait des dommages à la flore et la faune, car ils peuvent entraver la photosynthèse et présenter un risque pour la santé humaine car ils sont potentiellement cancérogènes [17].

Les colorants synthétiques sont chimiquement stables et résistants à la biodégradation et ainsi persisteront dans les plans d'eau pendant une longue période si on les ignore [18].

2-Structure du MV2B

Le méthyle violet 2B (MV2B), un colorant basique appartenant à la classe des triphénylméthanes, est un solide vert foncé et se dissout dans l'eau pour donner une couleur violette intense. La structure de MV2B est représentée sur la Figure 9 [17].



- Methyl violet 2B, N-(4-(bis(4(dimethylamino) phenyl) methylene) cyclohexa-2,5-dien-1-ylidene) methanaminium chloride.[17]
- La formule: $C_{24}H_{28}N_3Cl$.
- Masse molaire: 394 g/ mol.
- Il est soluble dans l'eau, l'éthanol et non soluble dans le xylene.

Figure 9: Structure du MV2B

3- Utilisation

Ce colorant est utilisé dans les domaines de peintures, textiles (comme le coton et la soie) et l'encre d'impression [17].

Il est utilisé aussi comme indicateurs de pH (jaune à violet avec la transition à un pH = 1,6) [19].

Le MV2B a de larges applications comme colorant dans l'industrie alimentaire ou les produits cosmétiques, par exemple E127 (érythrosine), E131 (brevet bleu V), E133 (bleu brillant FCF), E142 (vert S) [19].

En microbiologie, il est l'ingrédient actif dans la tache de Gram, utilisée pour classifier les bactéries [20].

4- Toxicité

Cependant, MV2B pourrait être toxique pour l'être humain [19], car il peut causer des sévères irritations de la peau, des voies respiratoires, tractus gastro-intestinal et des irritations des yeux [20].

Alors:

A cause de sa couleur intense, même une petite quantité de MV2B dans l'eau produirait une coloration notable. Pour ces raisons, il est impératif d'avoir une méthode efficace pour l'éliminer.

III-Procédés d'oxydation avancée

1-Introduction

Une branche spéciale des techniques d'oxydation fonctionne habituellement à température et à pression ambiantes, appelées procédés d'oxydation avancée (POA) qui visent la minéralisation de contaminants organiques en phase aqueuse et gazeuse, en dioxyde de carbone, en eau et en ions inorganiques ou, au moins, à leur conversion en produits finaux non toxiques [21].

Il existe de nombreux POA qui utilisent des méthodes chimiques, photochimiques ou électrochimiques. Tous ces procédés ont été très développés pendant ces trois dernières décennies [22]. Les POA sont basés sur la puissance des radicaux hydroxyles (HO[•]), des oxydants de demi-vie courte, qui sont très réactifs [23].

Synthèse bibliographique

Les procédés d'oxydations avancées peuvent être divisés en 5 catégories [24].

- Procédés d'oxydation chimique en phase homogène ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$, O_3 et $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$).
- Photolyse homogène ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, O_3/UV).
- Photolyse hétérogène : une source lumineuse /photocatalyseur.
- La radiolyse: des espèces $\text{HO}\cdot$, $\text{H}\cdot$, e^-_{aq} sont générés par irradiation de forte énergie (rayons γ) des solutions à traiter.
- Procédés d'oxydation électrochimiques: les radicaux sont générés dans le milieu à partir de réactifs formés par électrochimie.

L'adaptation des POA au traitement des eaux est également favorisée par le fait qu'il existe différentes manières de produire des $\cdot\text{OH}$, permettant, de ce fait, une meilleure conformité aux conditions spécifiques de traitement. Elles ont fait l'objet de nombreuses études du fait de leur grande efficacité à dégrader les composés organiques récalcitrants. La figure 10 illustre les nombreux travaux de recherche focalisés sur les POA dans les 20 dernières années. Ces nouvelles technologies, qui permettent potentiellement d'éliminer les composés organiques réfractaires, ont été qualifiées de « traitement du 21^{ème} siècle » [25].

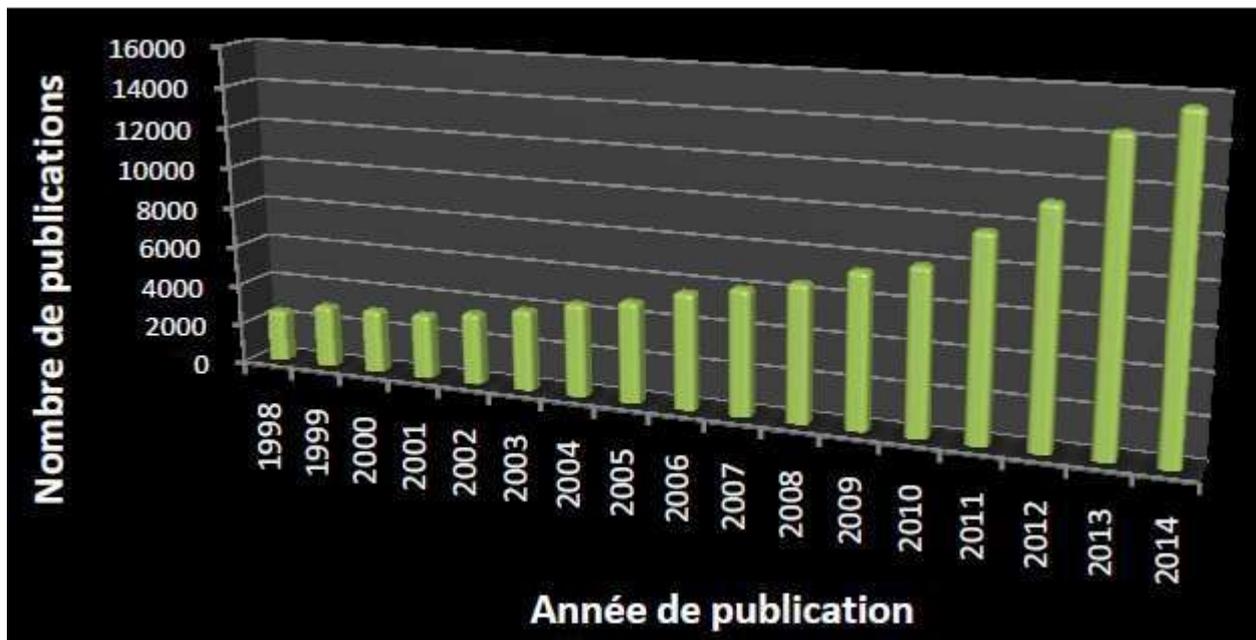


Figure 10: nombre de travaux publiés sur les POA durant la période 1998-2014 [25].

Synthèse bibliographique

L'avantage des POA par rapport aux processus chimiques et biologiques, est qu'ils sont totalement «respectueux à l'environnement» car ils ne transmettent pas de polluants d'une phase à l'autre (comme dans les précipitations chimiques et l'adsorption) ni produisent de quantités massives de boues dangereuses [26].

2-Le radical hydroxyl (HO[·])

Le radical hydroxyl HO[·] est un puissant agent oxydant (2,80 V / NHE) et une espèce hautement réactive capable d'attaquer des polluants organiques avec des constantes de vitesse du second ordre allant de 10⁷ à 10¹⁰ L . mol⁻¹ . s⁻¹ [27]. (Tableau 2)

Tableau 2: Comparaison des pouvoirs oxydants de divers oxydants chimiques [22].

Oxydant	Pouvoir oxydant, E° (V/NHE)
F	3.03
·OH	2.80
O [·]	2.42
O ₃	2.07
H ₂ O ₂ (milieu acide)	1.78
HO ₂ ·	1.70
CL ₂	1.36
O ₂	1.23

3-Procédés basés sur la photolyse

Les procédés photochimiques d'oxydation avancée utilisent une combinaison d'agents oxydants forts (par exemple H₂O₂, O₃) avec des catalyseurs (par exemple des ions de métaux de transition) et une irradiation (par exemple ultraviolet, visible, ultrasons)... [28], pour produire des radicaux hydroxyles.

3-1-Photolyse directe

La photolyse simple consiste en l'irradiation par une intensité lumineuse de longueur d'onde judicieusement choisie, afin que l'énergie des photons puisse être absorbée dans le milieu, en particulier par les contaminants à dégrader. En effet, en raison de leur propriété à absorber la

Synthèse bibliographique

lumière UV, de nombreuses molécules sont, soit activées par les photons, soit directement détruites par photolyse selon la réaction(1) [29].



Le composé oxydé par la photo-excitation initiale réagit avec le dioxygène dissous dans l'eau avant d'être transformé en sous-produits selon les réactions suivantes [29] :



3-2-Photocatalyse hétérogène

La photocatalyse hétérogène a été largement explorée au cours des dernières décennies pour diverses applications environnementales. Ces études ont généralement étudié l'utilisation de différentes sources d'irradiation lumineuse et la nature du semi-conducteur solide sur la dégradation des polluants à l'état liquide et gazeux [30].

La photocatalyse peut être définie comme un changement de la vitesse des réactions chimiques ou de leur étape d'initiation sous l'influence de la lumière en présence d'un photocatalyseur. De nombreux semi-conducteurs étudiés comme photocatalyseurs, notamment l'oxyde de zinc (ZnO, 3.2 eV), le dioxyde de titane (TiO₂, 3.2 eV), le titanate de strontium (SrTiO₃, 3.4 eV), l'oxyde de fer (Fe₂O₃, 2.2eV), le sulfure de cadmium (CdS, 2,5 eV), le trioxyde de tungstène (WO₃, 2,8 eV), le sulfure de zinc (ZnS, 3,6 eV), l'ilménite (FeTiO₃, 2,8 eV), le dioxyde de zirconium (ZrO₂, 5,0 eV), pentoxyde(V₂O₅,2,8 eV) pentoxyde de niobium (Nb₂O₅, 3,4 eV) et l'oxyde d'étain (SnO₂, 3,5 eV) [30].

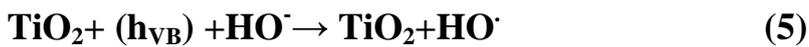
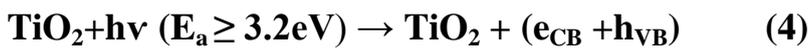
Fe₂O₃ est l'un des Semi-conducteurs attrayants ayant une application potentielle dans le domaine de la photocatalyse en raison de sa stabilité chimique, son faible coût de production et sa capacité à absorber des photons dans la région spectrale visible [31].

Pour ce qui est de L'oxyde de tungstène (WO₃), c'est l'un des meilleurs photocatalyseurs avec de bonnes propriétés de transport d'électrons, une stabilité remarquable et une photoactivité élevée Cependant, en tant que photocatalyseur à bande relativement large (2,8-3,0 eV), WO₃ n'est excité que par les régions proches des ultraviolets du spectre solaire [32].

Synthèse bibliographique

En ce qui concerne TiO_2 , c'est l'un des photocatalyseurs, semi-conducteurs largement utilisés [33] pour son prix bas, sa non-toxicité, sa stabilité structurale et ses excellentes propriétés catalytiques en comparaison avec d'autres oxydes semi-conducteurs tels que ZnO [34].

Lorsque TiO_2 absorbe la lumière UV ($<380 \text{ nm}$), les électrons excités passent de la bande de valence (VB) à la bande de conduction (CB) pour générer des paires électron-trou (e^- / h^+). Les trous positifs oxydent typiquement les composés organiques, induisant leur dégradation oxydante, tandis que les électrons réduisent principalement l'oxygène moléculaire en anions radicaux superoxyde, ce qui peut conduire à un certain nombre d'espèces réactives d'oxygène (OH , O_2^- , HO_2^- etc.). Ces radicaux oxydent une grande variété de polluants organiques en entités inorganiques inoffensives tels que CO_2 , H_2O et d'autres minéraux [33]. Les réactions mises en jeu sont représentées ci-dessous.



La figure 11 représente le mécanisme d'oxydation photocatalytique du TiO_2 .

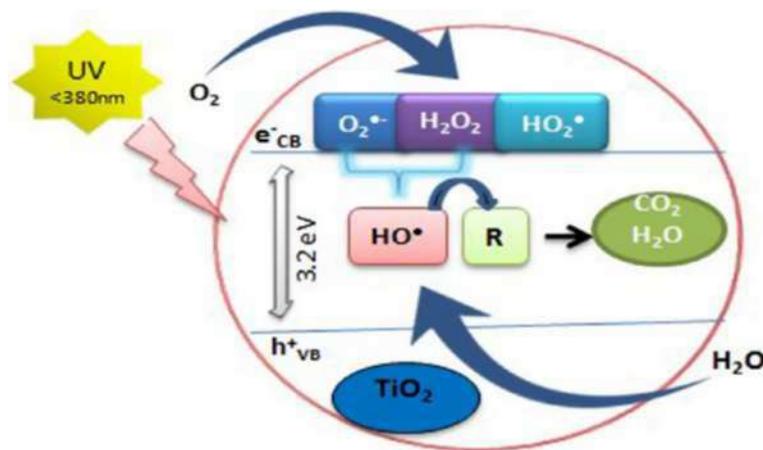


Figure 11 : Mécanisme d'oxydation photocatalytique du TiO_2 [33].

3-3-Photocatalyse homogène (système $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{UV}$)

Appelé aussi photo-Fenton, est l'un des procédés d'oxydation avancée, utilisé pour le traitement des eaux usées, qui s'appuie sur la réaction de Fenton entre H_2O_2 (agent oxydant) et Fe^{2+} (catalyseur) couplée à l'irradiation UV [24].

Le procédé photo-Fenton peut être divisé en deux phases en ce qui concerne la formation de radicaux hydroxyles ($\cdot\text{OH}$). Premièrement, dans la réaction de Fenton, le fer ferreux est oxydé en fer ferrique en présence de peroxyde d'hydrogène, selon la réaction (9). Dans l'étape suivante, les ions ferriques générés dans la réaction de Fenton sont photo-catalytiquement transformés en ions ferreux, selon la réaction (10) [35].



Le radical hydroxyle réagit avec la matière organique, en augmentant les produits oxydés selon la réaction (11) [35].



L'efficacité du système photo-Fenton est liée au fer qui participe au cycle redox et aux radiations UV [36].

4-Comportement des colorants méthyles violets en présence des radicaux

$\text{HO}\cdot$

Le procédé le plus appliqué pour la dégradation des colorants méthyles violets est la photocatalyse hétérogène, Munevver Sokmen et al; ont étudié la dégradation photocatalytique des colorants organiques et parmi eux le méthyle violet à l'aide de TiO_2 et de TiO_2 chargé d'argent, la photo-décomposition des colorants a été contrôlée en fonction du pH et des matières organiques et inorganiques dissoutes, Une série d'expériences utilisant le colorant au méthyle violet a été réalisée en présence de particules de TiO_2 avec et sans illumination UV à pH 7,0. La même procédure a été répétée avec TiO_2 chargé d'Ag et les auteurs ont constaté, que le TiO_2 non dopé dégradait environ 12,8 ppm de méthyle violet (63% de la quantité initiale) en 4 minutes, alors que le TiO_2 chargé d'Ag dégradait 19ppm de colorant (95%) pendant la même période de temps. Les auteurs ont conclu que la photocatalyse des colorants assistée par TiO_2 chargé d'Ag présente des avantages par rapport aux autres procédés d'oxydation car elle ne prend que quelques minutes, nécessite moins d'énergie et le catalyseur peut être utilisé plusieurs fois et ne nécessite pas de traitement ultérieur [37].

Synthèse bibliographique

Dans un autre travail V.L. Chandraboss, et al ; ont étudié la photo dégradation et la décoloration du méthyle violet sur des matériaux de silicate dopés à Ag et Ag / Pt en milieu aqueux en fonction de la concentration en colorant, de la quantité de catalyseur en suspension et des débits d'air différents. Ils ont constaté que Le matériau de silicate dopé à Ag / Pt améliore l'activité photocatalytique par rapport au matériau de silicate dopé à Ag [38].

Aussi Archita Bhattacharjee et al, ont étudié la dégradation photocatalytique de deux colorants toxiques, à savoir le méthyle violet 6B en présence de nanoparticules de SnO₂ synthétisées, agissant comme catalyseur, sous la lumière directe du soleil. Le spectre UV-Visibles du MV6B a montré une forte bande d'absorption à 580nm. Il est évident que l'addition de nanoparticules de SnO₂ conduit à une diminution de la bande d'absorption en fonction du temps. L'intensité de la bande diminue progressivement avec une augmentation du temps d'irradiation. La bande d'absorption à 580 nm pour le colorant MV6B a complètement disparu en 270 minutes. La couleur de la solution s'est également évanouie, ce qui indique une destruction complète de la structure chromophore du colorant. La réaction de photo dégradation suit une cinétique de pseudo-premier ordre, Les auteurs ont trouvé que la valeur de la constante de vitesse (k) était de $0,7 \times 10^{-2} \text{min}^{-1}$ pour le colorant MV6B. Il est également évident que 96,2% de MV6B se sont dégradés en 270 min, en utilisant des nanoparticules de SnO₂ comme photocatalyseur. Les auteurs ont conclu que les nanoparticules synthétisés de SnO₂ présentaient une excellente activité photocatalytique de la lumière visible sensibilisée au colorant pour la dégradation du méthyle violet 6B [39].

Partie expérimentale

I-Dispositifs expérimentaux :

1-Montage utilisé pour les procédés photolytiques

1-1- Réacteur

Pour les différents procédés d'oxydation avancée utilisés dans ce mémoire, la dégradation du méthyl violet 2B a été effectuée dans un réacteur, représenté sur la figure 12, avec un volume maximal de 1000 ml. C'est un dispositif en verre borosilicaté, cylindrique à double parois pour la circulation de l'eau de refroidissement du système est fabriqué par SOMIVER. Le volume de traitement est de 500 ml.



1-2- Lampe

L'émission du rayonnement Ultraviolet est assurée par une lampe UVP crayon à basse pression de vapeur de mercure dans l'argon, qui provient de chez Pen-Ray LAMPS GROUP, type (25W, 18mA). Les radiations émises sont dues au retour à l'état fondamental des atomes de mercure excités par décharge électrique entre deux électrodes. La longueur principale d'émission est située à 254 nm. La lampe est contenue dans un tube en quartz SUPRACIL plongé dans le liquide réactionnel. Ce type de quartz est particulièrement transparent aux rayons ultraviolets de courtes longueurs d'onde.

Le réacteur est recouvert par un film d'aluminium avant la mise sous tension de la lampe, pour se protéger des rayonnements UV et pour avoir le maximum de rayonnement dans la solution qui est sous agitation continue pour assurer l'homogénéité du système réactionnel.

II-Techniques d'analyses

II-1-Spectrophotométrie

Dans cette étude, les mesures spectrophotométriques ont été réalisées à l'aide d'un spectrophotomètre **JENWAY 7300**. Comme le méthyl violet 2B absorbe dans le visible à 580 nm la dégradation a été suivie à cette longueur d'onde, le spectre est représenté ci-dessous.

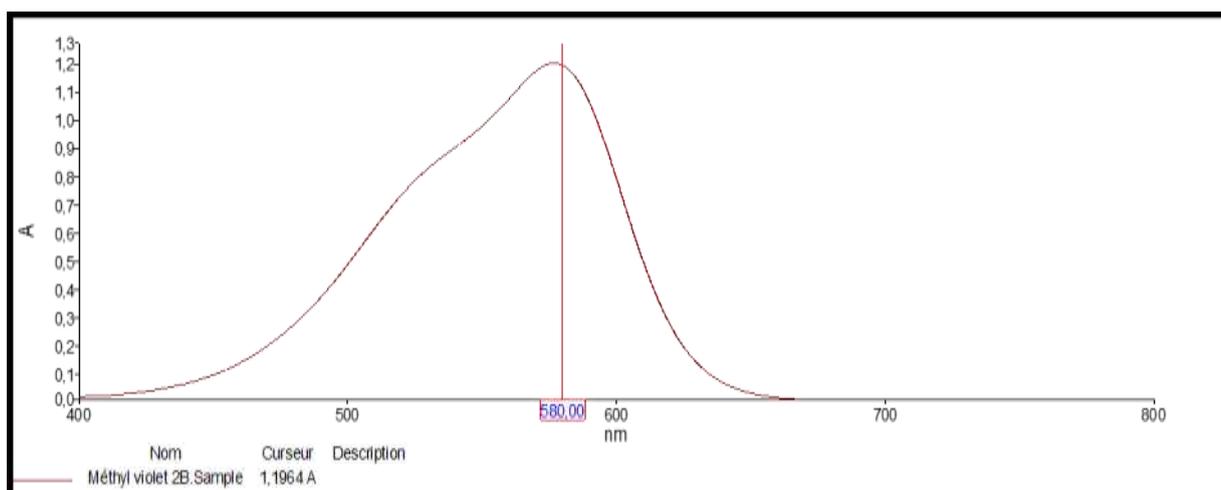


Figure 13: balayage spectrale du méthyl violet 2B

III-Matériel et produits utilisés

1-Produits utilisés

Tableau 2: Produits chimiques utilisés.

Produit	Qualité
méthyl violet 2B	100%
Acide sulfurique (H ₂ SO ₄)	95-97%
Hydroxyde de sodium (NaOH)	99%
Dioxyde de Titane (TiO ₂ -P25)	99%
Oxyde de fer(III) rouge (Fe ₂ O ₃) Hématite	97%
Oxyde de tungstène (VI) (WO ₃)	99.9%
Peroxyde d'hydrogène(H ₂ O ₂)	10%
Heptamolybdate d'ammonium crist	99%
Iodure de potassium	99%

Partie expérimentale

2- Matériel utilisé

2-1-Le pH mètre

Les mesures du pH ont été effectuées avec un pH-mètre (consort C3030) muni d'une électrode combinée.

Pour ajuster le pH de la solution de méthyl violet 2B, nous avons utilisé soit :

- Une solution d'acide sulfurique H_2SO_4 1M ou;
- Une solution d'hydroxyde de sodium NaOH 1M

2-2-La centrifugeuse

La centrifugation a été effectuée à l'aide d'une centrifugeuse de type SIGMA 1-6 P pour assurer la séparation de la solution hétérogène du Méthyl violet 2B/ TiO_2 , Méthyl violet 2B/ Fe_2O_3 , Méthyl violet 2B/ WO_3 avant de faire les analyses spectrophotométriques.

Résultats et discussions

1-Introduction

Cette partie de travail est consacré à l'étude de la dégradation du Méthyl violet 2B par des procédés d'oxydation avancée à savoir : UV seul, UV/H₂O₂/Fe²⁺, UV/TiO₂, UV/Fe₂O₃, UV/WO₃, UV/TiO₂/WO₃, UV/Fe₂O₃/WO₃, UV/TiO₂/Fe₂O₃ et UV /TiO₂/Fe₂O₃/WO₃.

La dégradation a été suivie par spectrophotométrie UV-Visible en mesurant l'absorbance du Méthyl violet 2B qui diminue en fonction du temps de traitement.

Pour vérifier la loi de BEER –LAMBERT, une courbe d'étalonnage qui représente les valeurs de l'absorbance du Méthyl violet 2B en fonction des différentes concentrations a été tracée (figure 14).

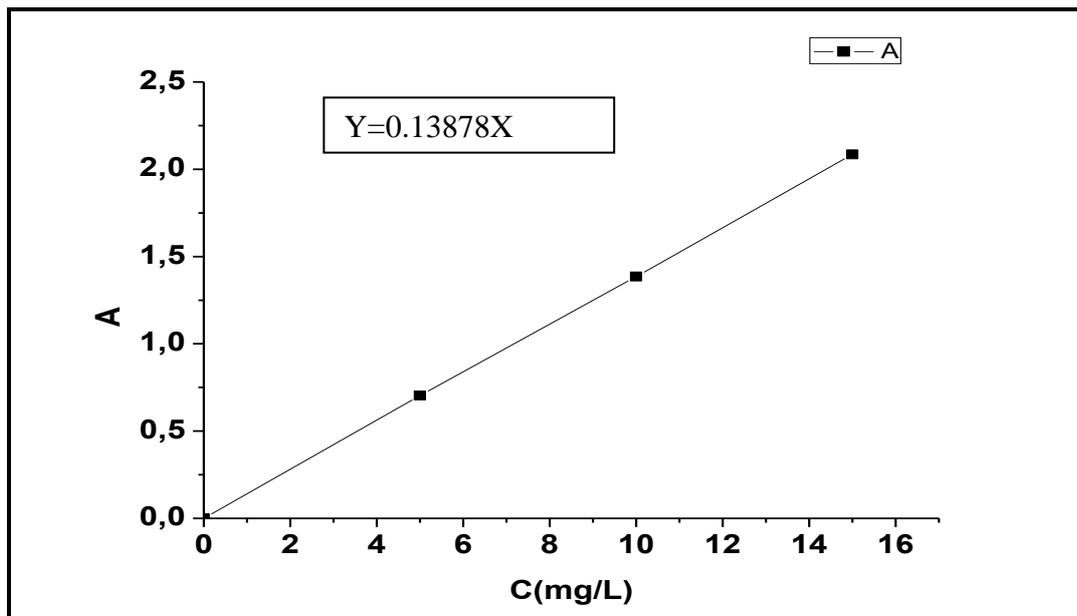


Figure 14: courbe d'étalonnage

L'obtention d'une droite avec une équation de type ($A=a.C$) et d'origine (0,0) nous a confirmé que la loi de BEER-LAMBERT est vérifiée pour des faibles concentrations du colorant étudié ; de ce fait on peut relier la concentration à l'absorbance par les relations suivantes :

$$\text{À } t=0, \text{ on a, } A_0=\epsilon l C_0 \quad (12)$$

$$\text{À un temps } t, \text{ on a } A=\epsilon l C \quad (13)$$

En faisant le rapport (12)/(13) on obtient :

$$A/A_0 = C/C_0 \text{ (représente le taux de dégradation de MV2B)}$$

Avec C/C_0 représentent la quantité du colorant restant en solution.

2-Dégradation du méthyl violet 2B par la photolyse

2-1- Effet de pH

Le pH est l'un des paramètres les plus importants qui influent sur la dégradation des polluants organiques par les procédés d'oxydation avancée, la figure 15 montre l'effet du pH sur la photodégradation du Méthyl violet 2B.

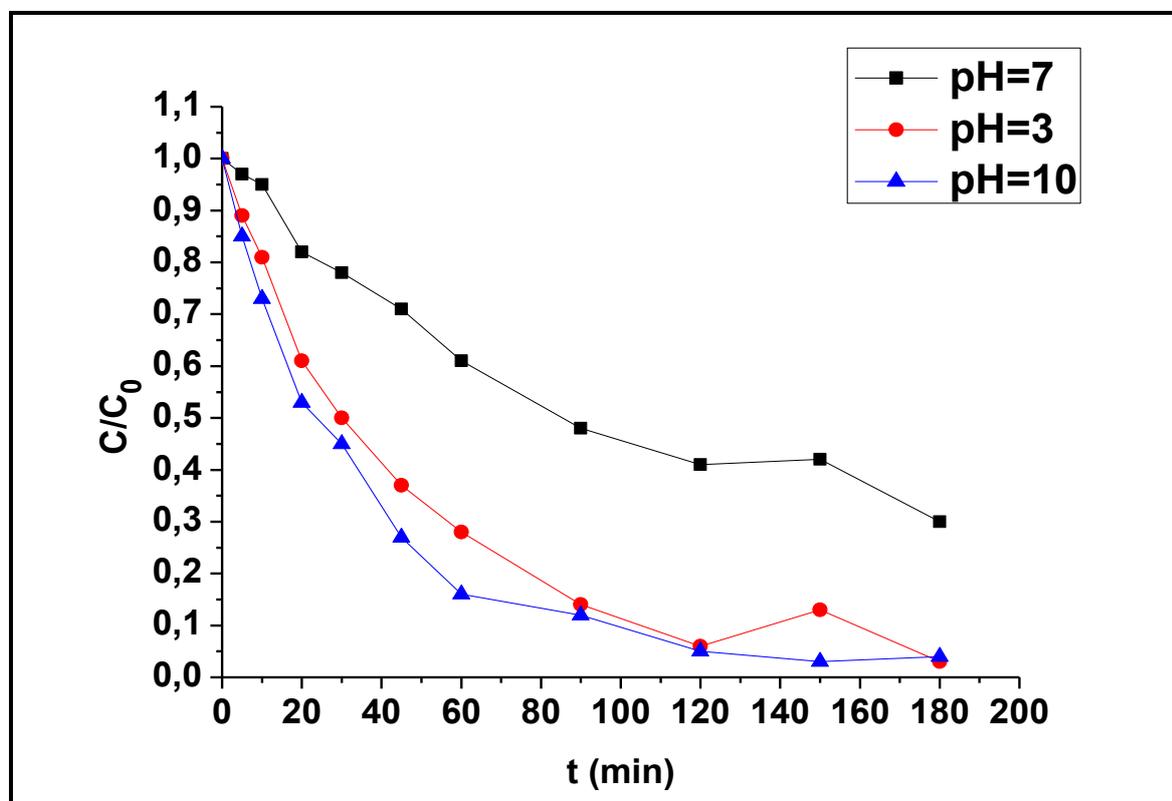


Figure 15: Dégradation du Méthyl violet 2B par la photolyse à différents pH du polluant
Conditions opératoires : V=500 ml, [MV 2B]=10 mg/L

Tableau 3: Les rendements de dégradation du Méthyl violet 2B par photolyse directe en fonction du pH.

Le rendement: $(1 - C/C_0) \cdot 100$.

pH	Rendement
3	97%
10	96%
7	70%

D'après la figure 15 et le tableau 3, nous avons constaté que la dégradation du Méthyl violet 2B dépend de la valeur du pH. Ces résultats montrent que le Méthyl violet 2B peut atteindre un rendement de 97% et 96% à un pH acide (pH =3) et basique (pH=10), et diminue à pH du milieu (pH=7) ce qui implique que la photolyse du Méthyl violet 2B à $\lambda=254$ nm est

Résultats et discussions

moyennement favorable dans le pH du milieu. Ceci peut être expliqué comme suite : le méthyl violet 2B est un indicateur coloré qui présente des propriétés acido-basiques, et dont la forme acide et la forme basique présentent des couleurs différentes. Puisque la valeur du pKa du MV2B est de 7.67 à peu près égale au pH du milieu on peut dire qu'à cette valeur du pH, nous avons les deux formes acide et basique (A^-/AH) à dégrader, or à $pH < pKa$ nous n'avons que la forme acide à dégrader (AH), et qu'à $pH > pKa$ nous n'avons que la forme basique à dégrader (A^-). Sans oublier l'équilibre Méthyl violet 2B et méthyl violet 2B carbinol, qui sont convertis l'un à l'autre en fonction du pH [40], la forme carbinol apparaît à un pH basique, suite à la délocalisation de la double liaison π avec le cycle, et formation du carbocation, et donc l'addition de OH^- , ce qui explique le changement de la couleur vu que la $C=C$ est un groupement chromophore.

A.R. Fischer. Werner et K.-U. Goss ont calculé approximativement les rendements quantiques pour le vert malachite, et le vert malachite carbinol, qui est un colorant appartenant à la même famille du Méthyl violet 2B (triphénylméthane) dans des solutions aqueuses, Le composé photosensible était principalement le vert malachite carbinol, le colorant correspondant étant relativement stable, donc ils ont constaté que la photodégradation du vert malachite était beaucoup plus lente que la dégradation du vert malachite carbinol [40].

3-Photocatalyse homogène

La photocatalyse homogène est basée sur la réaction de Fenton entre H_2O_2 (agent oxydant) et Fe^{2+} (catalyseur) couplée à l'irradiation UV illustrée par les équations (9, 10, 11) du chapitre I. Nous avons étudié l'efficacité de ce procédé à dégrader le Méthyl violet 2B ainsi que ses paramètres déterminants.

3-1-Effet de pH

L'influence de ce paramètre sur l'efficacité de ce procédé a été étudié, tout en variant le pH de 2 à 4 sous les conditions opératoires de $[MV2B]=10mg/L$, $[Fe^{2+}]=10^{-4}M$ (Figure 16).

Résultats et discussions

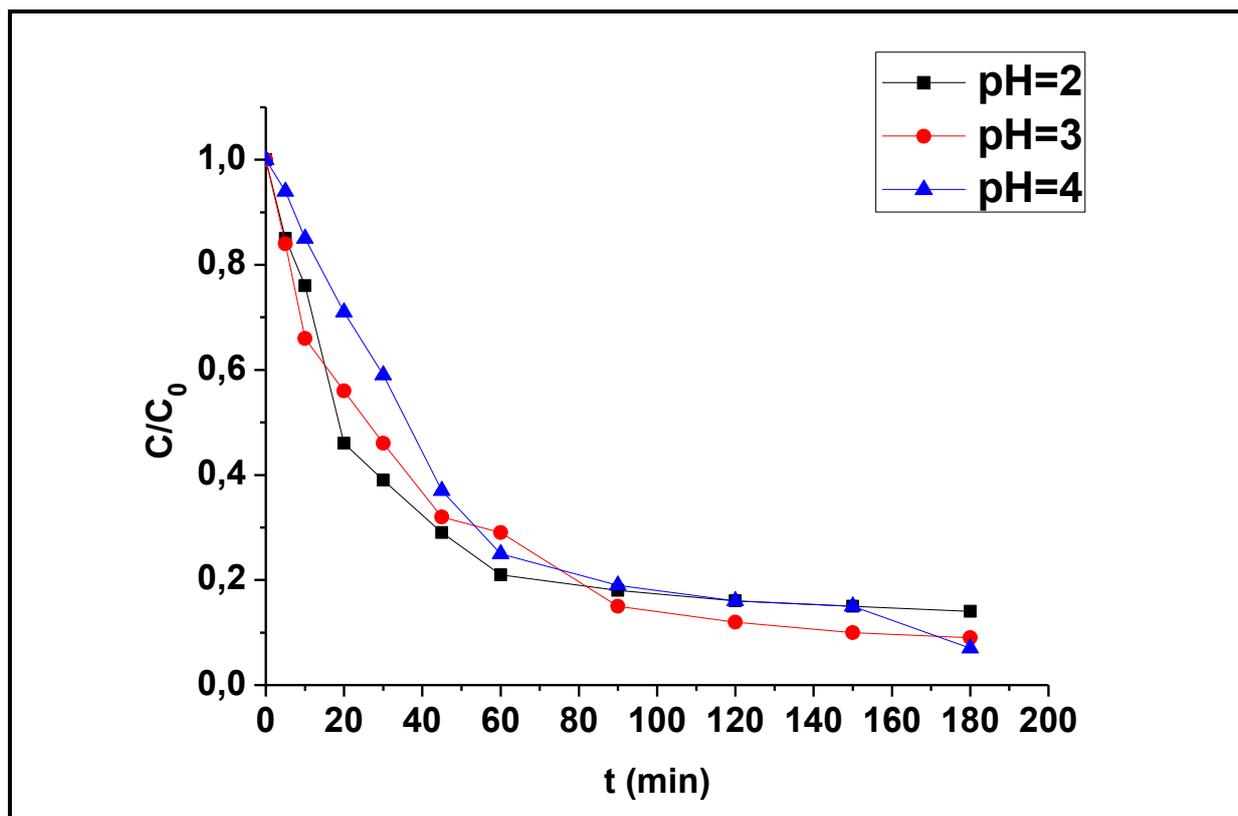


Figure 16 : Effet de pH sur la dégradation du Méthyl violet 2B par le procédé UV/Fe²⁺/H₂O₂ ; [MV2B]=10 mg/L, [Fe²⁺]=10⁻⁴M

Tableau 4: Les rendements de dégradation du Méthyl violet 2B par le procédé UV/H₂O₂/Fe²⁺ en fonction du pH.

pH	Rendement de dégradation
2	86%
3	91%
4	93%

Les résultats montrent que pour une même concentration de [MV2B] et de [Fe²⁺], on obtient une dégradation presque totale du polluant traité, à un pH=3 avec un taux de dégradation de 91%, bien que à pH=4 nous avons obtenu un rendement de 93% ; la Figure 16 nous montre que la courbe du pH=3 est cinétiquement meilleure comparée à celle du pH=4.

Le pH optimal pour le procédé photo-Fenton est le pH=3 ; car c'est le domaine de la prédominance de [Fe(OH)]²⁺. Cette espèce génère des radicaux hydroxyles selon la réaction de photolyse (14) qui vont par la suite oxyder la matière organique [41].



Résultats et discussions

3-2-Effet de la concentration des ions Fe^{2+}

L'étude de l'effet du fer ferreux sur la dégradation du Méthyl violet 2B (10mg/L) par le procédé photo-Fenton a été effectuée en faisant varier les concentrations en $[\text{Fe}^{2+}]$ de 10^{-4}M à 5.10^{-3}M à $\text{pH}=3$, Les résultats trouvés sont illustrés sur la Figure 17.

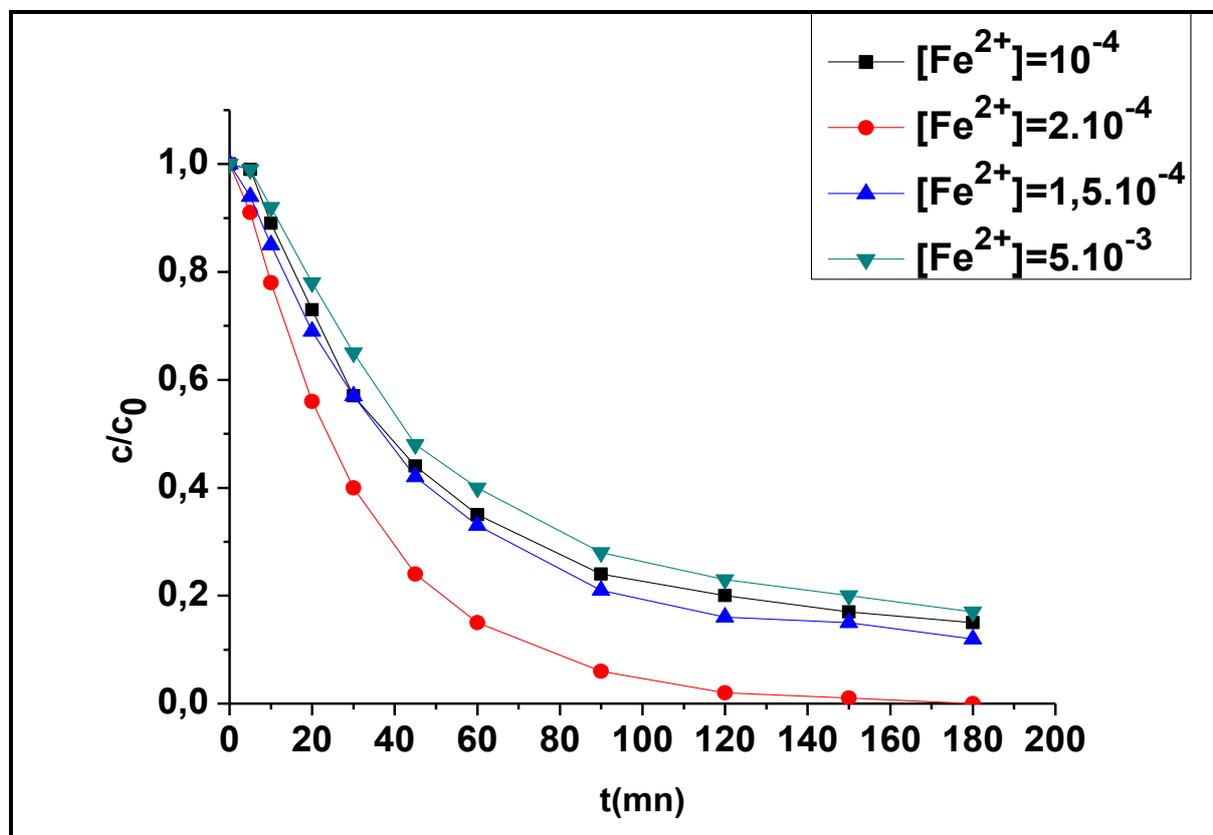


Figure 17 : Effet de la concentration de $[\text{Fe}^{2+}]$ sur la dégradation du Méthyl violet 2B par la photocatalyse homogène ; $[\text{MV2B}] = 10 \text{ mg/L}$, $\text{pH} = 3$, $V = 500 \text{ ml}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 24[\text{MV2B}]$

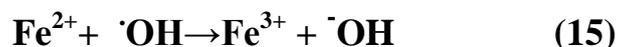
Tableau 5 : les rendements de dégradation du Méthyl violet 2B par le procédé $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ en fonction de $[\text{Fe}^{2+}]$.

$[\text{Fe}^{2+}] \text{ (mol.L}^{-1}\text{)}$	Rendement de dégradation
10^{-4}	91%
$1,5 \times 10^{-4}$	88%
2×10^{-4}	100%
5×10^{-3}	83%

Les résultats trouvés et illustrés sur la Figure 17 et le Tableau 5, montrent que la dégradation du Méthyl violet 2B augmente avec l'augmentation des concentrations de Fe^{2+} , ceci est dû au fait que Fe^{2+} joue un rôle très important dans l'initiation de décomposition de H_2O_2 , mais l'excès de ce dernier, peut inhiber la dégradation du polluant par le procédé photo-Fenton,

Résultats et discussions

en effet lorsque les concentrations de Fe^{2+} et $\cdot\text{OH}$ sont élevées, Fe^{2+} peut réagir avec $\cdot\text{OH}$ selon la réaction (15).



La faible dégradation à de faible concentration de Fe^{2+} est probablement due à la plus faible production de radicaux hydroxyles $\cdot\text{OH}$ [42].

4-Oxydation du Méthyl violet 2B par la photocatalyse hétérogène (UV/ TiO_2)

L'influence de la concentration de TiO_2 sur la photocatalyse hétérogène de 10 mg/L du Méthyl violet 2B a été réalisée en variant la concentration de dioxyde de Titane de 0.125 à 1g/L. Les résultats sont représentés dans le Tableau 6 et la figure 18.

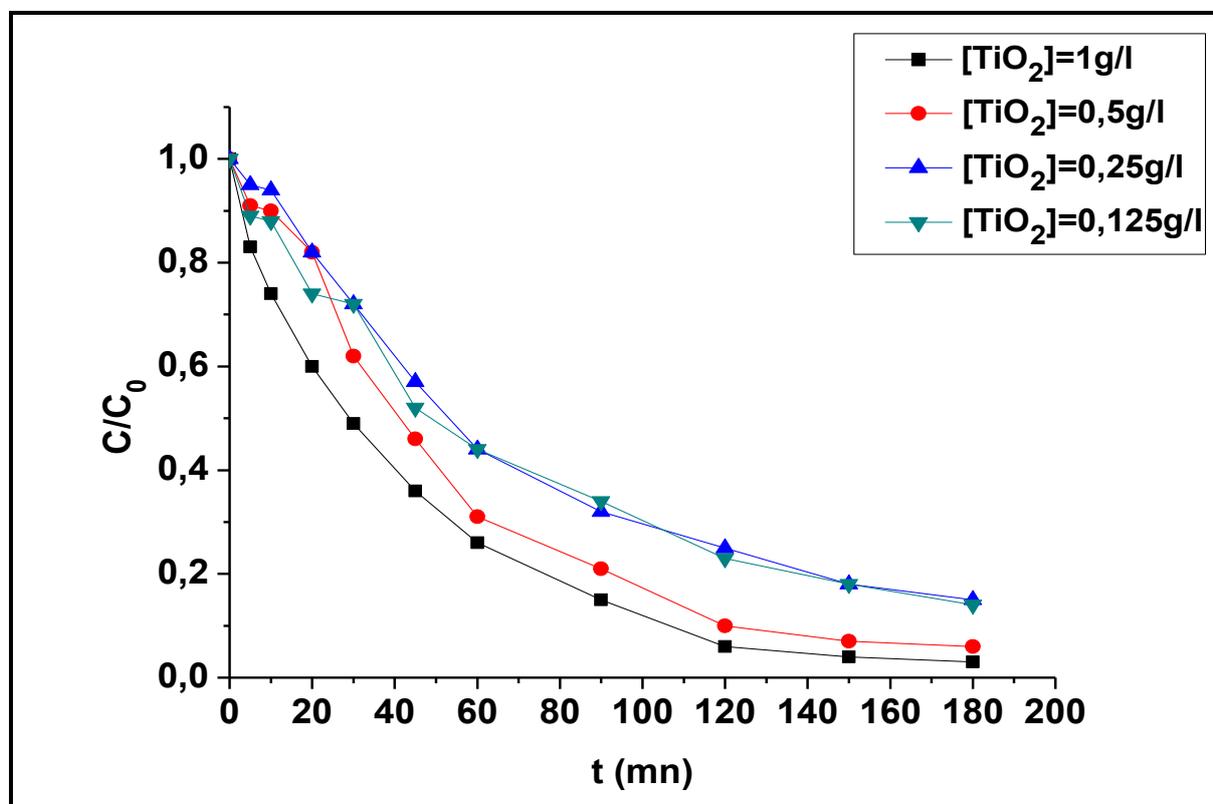


Figure 18 : Effet de $[\text{TiO}_2]$ sur la dégradation du Méthyl violet 2B par le procédé UV/ TiO_2 ; $[\text{MV2B}] = 10 \text{ mg/L}$, $V = 500 \text{ mL}$, pH du milieu.

Résultats et discussions

Tableau 6 : Les rendements de dégradation du Méthyl violet 2B par le procédé UV/TiO₂ en fonction de [TiO₂].

Concentration de TiO ₂ (g/L)	Rendement de dégradation
0.125	86%
0.25	85%
0.5	94%
1	97%

D'après les résultats de la Figure 18 et le Tableau 6 on observe que le taux de décoloration augmente en augmentant la masse du catalyseur, jusqu'à la concentration de 1g/L où le rendement de dégradation a atteint 97%, ceci est dû à l'augmentation de la surface irradiée et par conséquent une augmentation du taux des radicaux HO[•] produits [5].

5-Oxydation du Méthyl violet 2B par photocatalyse hétérogène (UV/Fe₂O₃)

L'influence de la concentration de Fe₂O₃ sur la photocatalyse hétérogène de 10 mg/l du Méthyl violet 2B a été réalisée en variant la concentration de l'hématite de 0.125 à 1 (g/l). Les résultats sont représentés dans le Tableau 7 et la figure 19.

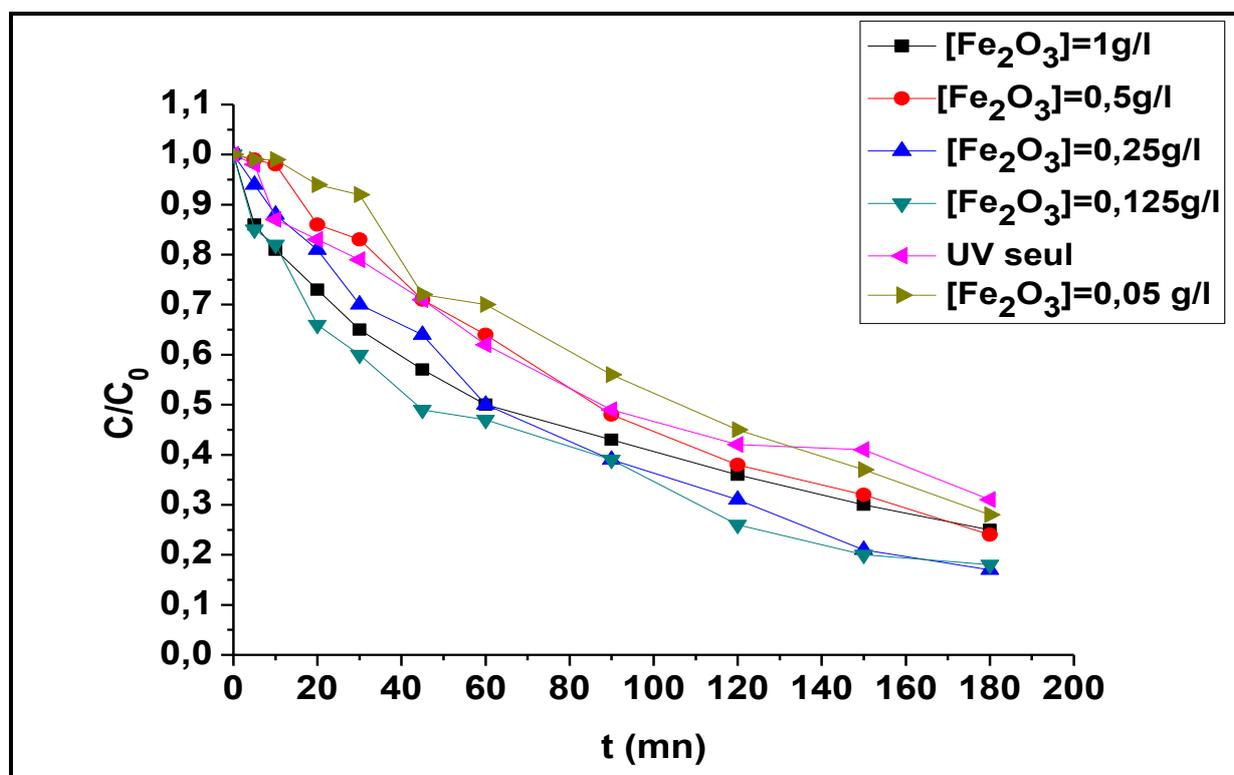


Figure 19 : Effet de [Fe₂O₃] sur la dégradation du Méthyl violet 2B par le procédé UV/Fe₂O₃ ; [MV2B]=10 mg/L, V=500 mL, pH du milieu=7.32

Résultats et discussions

Tableau 7 : Les rendements de dégradation du Méthyl violet 2B par le procédé UV/Fe₂O₃ en fonction de [Fe₂O₃].

Concentration de Fe ₂ O ₃ (g/L)	Rendement de dégradation
0.125	82%
0.25	83%
0.5	76%
1	75%
0.05	72%

En examinant la Figure 19 et le tableau 7, on peut dire que la dégradation du Méthyl violet 2B dépend de la concentration des particules d'hématite. Une augmentation de la concentration de ce photocatalyseur de 0.125g/l avec 82% de dégradation à 1g/l avec 75% de dégradation a un effet défavorable sur l'élimination du Méthyl violet 2B. Ceci peut être dû à l'agglomération des particules microniques à [Fe₂O₃] ≥ 0.125g/l, qui provoquent une diminution considérable de sa surface spécifique, par la suite, une réduction des sites actifs offerts à la réaction photocatalytique [41]. Nous avons essayé de diminuer encore la concentration de Fe₂O₃ à 0.05g/l pour obtenir plus ou moins une meilleure dégradation que la concentration de 0.125g/l mais nous avons obtenu que 72% de dégradation. Nous supposons que c'est dû au fait que nous avons travaillé à pH du milieu en effet, à pH basique, la formation des radicaux hydroxyles est plus favorisée, et les effets abstractifs électrostatiques entre le colorant cationique et la couche négative chargée de Fe₂O₃ augmente, ce qui entrainerait une plus grande probabilité de la dégradation du colorant [43].

6-Oxydation du Méthyl violet 2B par photocatalyse hétérogène (UV/WO₃)

L'influence de la concentration de WO₃ sur la photocatalyse hétérogène de 10 mg/L du méthyl violet 2B a été réalisée en variant la concentration de WO₃ de 0.125 à 1g/L. Les résultats sont représentés dans le Tableau 8 et la figure 20.

Résultats et discussions

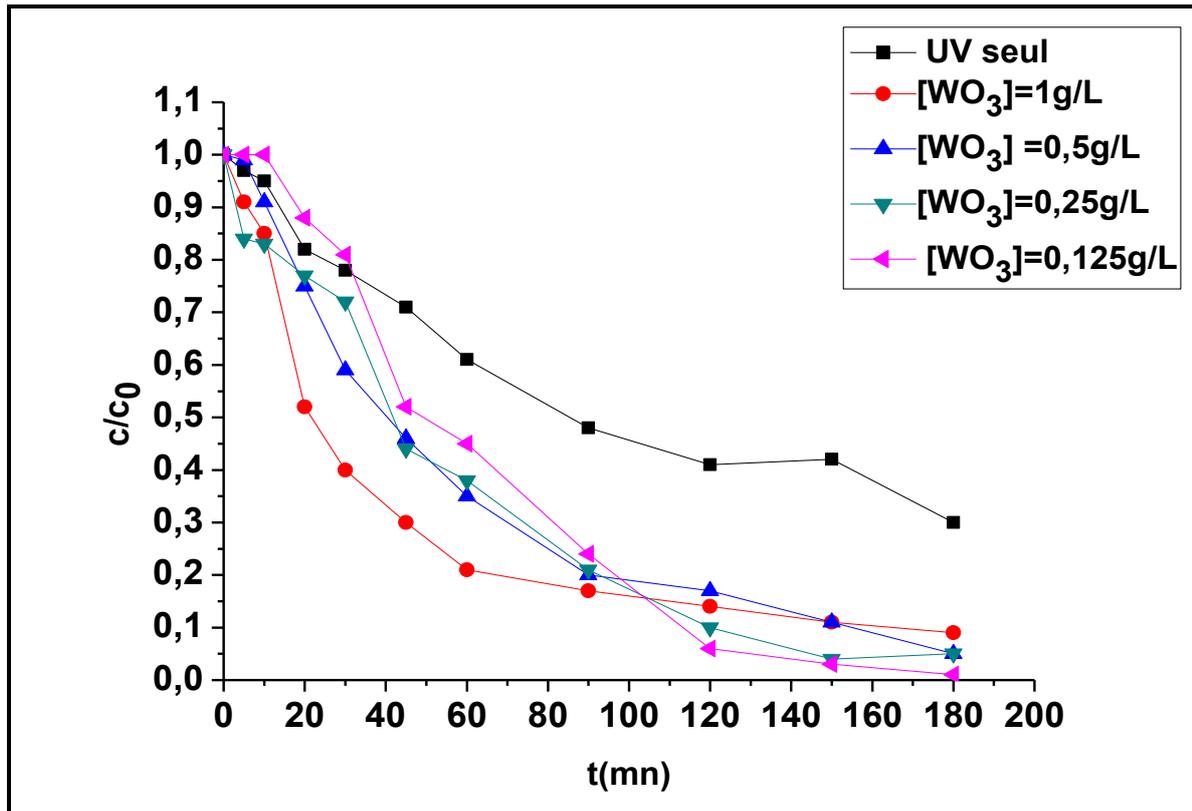


Figure 20: Effet de $[WO_3]$ sur la dégradation du Méthyl violet 2B par le procédé UV/ WO_3 ; $[MV2B]=10$ mg/L, $V=500$ mL, pH du milieu.

Tableau 8 : Les rendements de dégradation du Méthyl violet 2B par le procédé UV/ WO_3 en fonction de $[WO_3]$.

Concentration de WO_3	Rendement de dégradation
0.125	99%
0.25	95%
0.5	95%
1	91%

D'après la Figure 20 et le Tableau 8 nous pouvons constater que la meilleure concentration de WO_3 est de 0.125g/l avec une dégradation presque totale de 99%. Cela est peut être due au fait qu'une dose élevée du catalyseur peut affecter la diffusion légère dans la solution, impliquant donc, une diminution de sa photoactivité ainsi que la diminution du taux de décoloration.

7-Oxydation du Méthyl violet 2B par photocatalyse hétérogène avec mélange de semi-conducteurs

7-1- Le procédé UV/TiO₂/WO₃

L'influence de la concentration de [WO₃]/[TiO₂]=1/1 (g/l) et [WO₃]/ [TiO₂]=0.5/0.5 (g/l) sur la photocatalyse hétérogène de 10 mg/L du Méthyl violet 2B a été réalisée. Les résultats sont représentés dans le Tableau 9 et la figure 21.

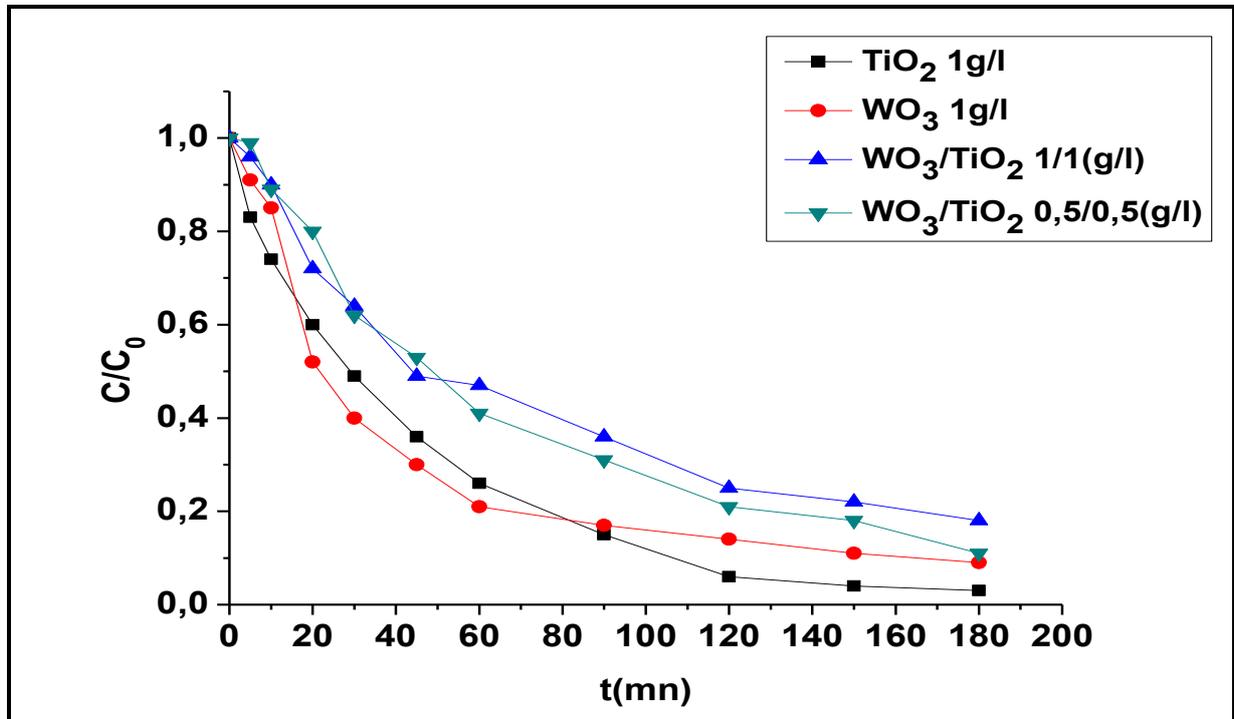


Figure 21 : la dégradation du Méthyl violet 2B par la photocatalyse hétérogène : le procédé UV/WO₃/TiO₂; [MV2B]=10 mg/L, V=500 mL, pH du milieu.

Tableau 9 : Les rendements de dégradation du Méthyl violet 2B par le procédé UV/WO₃/TiO₂ en fonction de [WO₃] et [TiO₂].

Concentration de WO ₃ /TiO ₂ (g/L)	Rendement de dégradation
[TiO ₂]/[WO ₃]=0.5/0.5	89%
[TiO ₂]/[WO ₃]=1/1	82%
[TiO ₂]=1	97%
[WO ₃]=1	91%

Il apparait dans les résultats présentés sur la Figure 21 et le Tableau 9 que le mélange [TiO₂]/[WO₃] à 1/ 1 (g/l) conduit à un taux de dégradation de 82%, on peut constater que c'est

Résultats et discussions

un taux faible comparé à l'utilisation de TiO_2 seul avec un taux de dégradation presque total du Méthyl violet 2B qui est de 97% et même WO_3 seul avec 91%. On a supposé que le mélange $[\text{TiO}_2]/[\text{WO}_3]$ 1/1 (g/l) représenté une quantité importante des catalyseurs provoquant, une diminution de leurs photoactivité, alors nous avons essayé de diminuer la concentration $[\text{TiO}_2]/[\text{WO}_3]$ à 0.5/0.5 (g/l) et effectivement on a obtenu un taux de 89% .

7-2- Le procédé UV/ $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{WO}_3$

L'influence de la concentration de $[\text{WO}_3]/[\text{Fe}_2\text{O}_3]=1/0.125$ (g/l) et $[\text{WO}_3]/[\text{Fe}_2\text{O}_3]=0.125/0.125$ (g/L) sur la photocatalyse hétérogène de 10 mg/L du Méthyl violet 2B a été réalisée. Les résultats sont représentés dans le Tableau 10 et la figure22.

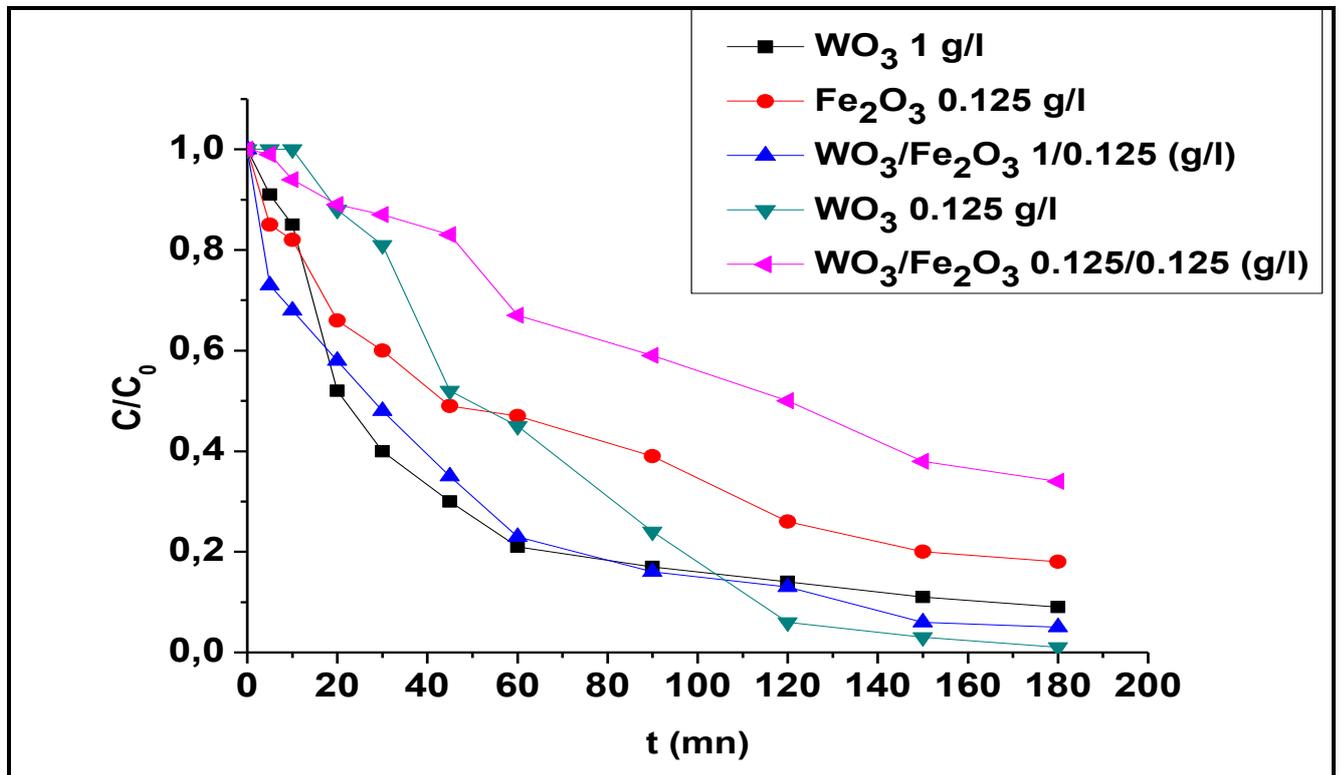


Figure 22 : la dégradation du Méthyl violet 2B par la photocatalyse hétérogène : le mélange $\text{WO}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$; [MV2B]=10 mg/L, V=500 mL, pH du milieu.

Résultats et discussions

Tableau 10 : Les rendements de dégradation du Méthyl violet 2B par le procédé UV/ WO_3 / Fe_2O_3 en fonction de $[\text{WO}_3]$ et $[\text{Fe}_2\text{O}_3]$.

Concentration de $\text{WO}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ (g/L)	Rendement de dégradation
$[\text{Fe}_2\text{O}_3]=0.125\text{g/l}$	82%
$[\text{WO}_3]=1\text{g/l}$	91%
$[\text{WO}_3]=0.125\text{g/l}$	99%
$[\text{Fe}_2\text{O}_3]/[\text{WO}_3]=0.125/1$ (g/l)	95%
$[\text{Fe}_2\text{O}_3]/[\text{WO}_3]=0.125/0.125$ (g/L)	66%

La Figure 22 et le Tableau 10 montrent que le mélange $[\text{Fe}_2\text{O}_3]/[\text{WO}_3]=0.125/0.125$ (g/l) conduit à un rendement de dégradation de 66% plus ou moins faible nous avons essayé d'augmenter la concentration de WO_3 et on a obtenu un rendement meilleur qui est de 95% avec $[\text{Fe}_2\text{O}_3]/[\text{WO}_3]=0.125/1$ (g/l).

7-3- le procédé UV/ TiO_2 / Fe_2O_3

L'influence de la concentration de $[\text{TiO}_2]/[\text{Fe}_2\text{O}_3]=1/0.125$ (g/l) sur la photocatalyse hétérogène de 10 mg/L du Méthyl violet 2B a été réalisée. Les résultats sont représentés dans le Tableau 11 et la figure 23.

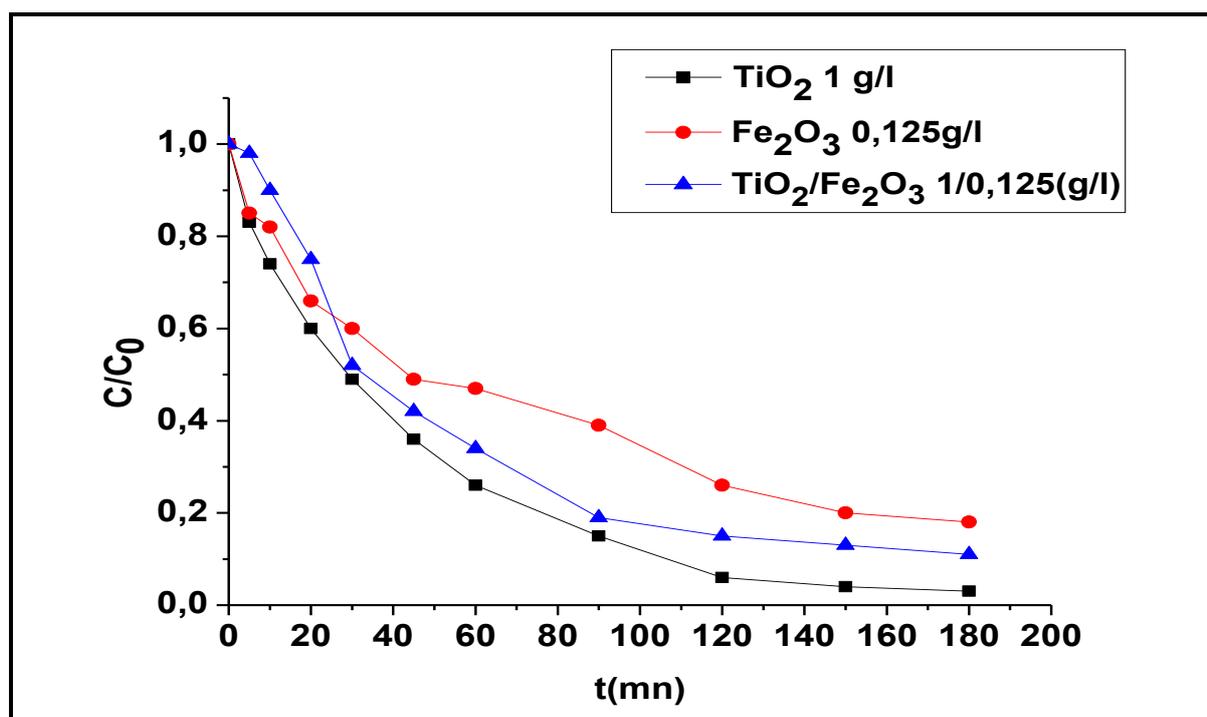


Figure 23 : la dégradation du Méthyl violet 2B par la photocatalyse hétérogène: UV/ TiO_2 / Fe_2O_3 ; $[\text{MV2B}]=10$ mg/L, $V=500$ mL, pH du milieu.

Résultats et discussions

Tableau 11 : Les rendements de dégradation du Méthyl violet 2B par le procédé UV/TiO₂/Fe₂O₃.

Concentration de TiO ₂ et Fe ₂ O ₃ (g/L)	Rendement de dégradation
[TiO ₂]=1g/l	97%
[Fe ₂ O ₃]=0.125g/l	82%
[TiO ₂]/ [Fe ₂ O ₃]=1/0.125g/l	89%

Les résultats trouvés montrent que le mélange [TiO₂]/ [Fe₂O₃]=1/0.125 (g/l) conduit à un taux de dégradation de 89% du Méthyl violet 2B, qui reste faible comparé à celui de TiO₂ seul avec un rendement de 97%.

7-4- le procédé UV/TiO₂/Fe₂O₃/WO₃

L'influence de la concentration de [TiO₂]/[Fe₂O₃]/[WO₃]=0.5/0.125/0.5 (g/l) sur la photocatalyse hétérogène de 10 mg/L du Méthyl violet 2B a été réalisée. Les résultats sont représentés dans le Tableau 12 et la figure 24.

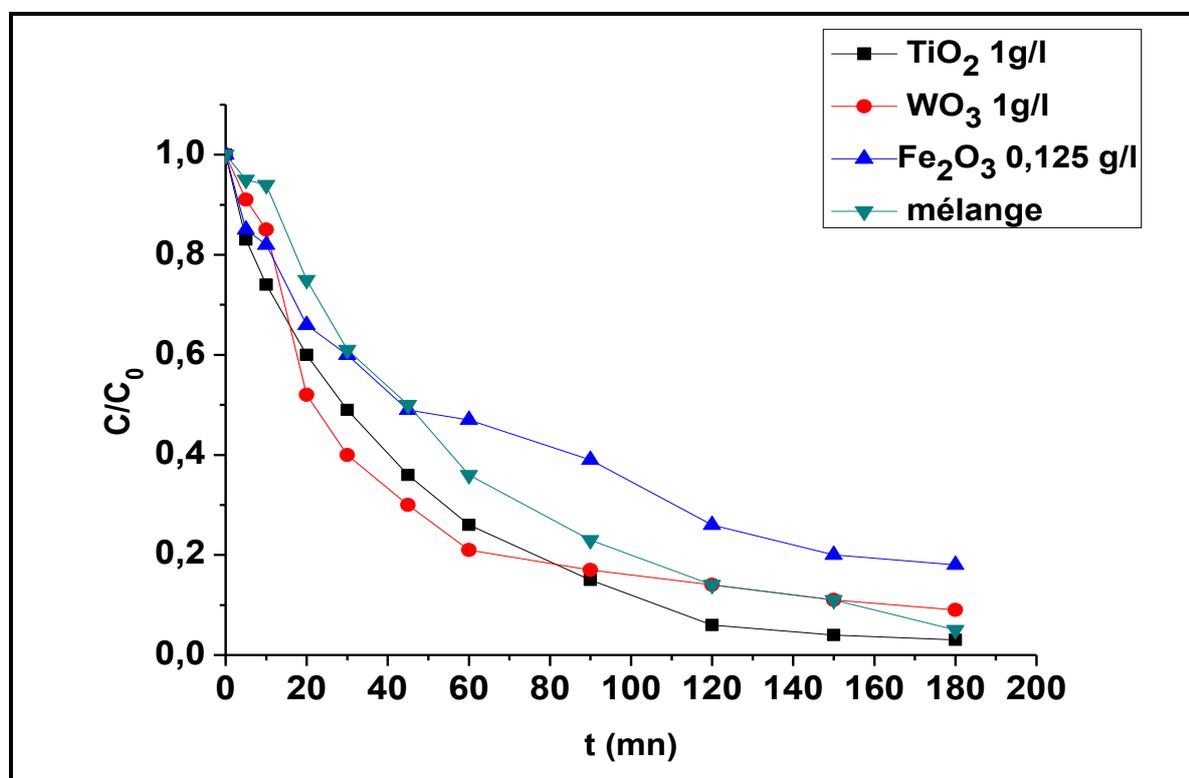


Figure 24 : la dégradation du Méthyl violet 2B par la photocatalyse hétérogène: UV/TiO₂/Fe₂O₃/WO₃ ; [MV2B]=10 mg/L, V=500 mL, pH du milieu.

Résultats et discussions

Tableau 12 : Les rendements de dégradation du Méthyl violet 2B par le procédé UV/TiO₂/Fe₂O₃/WO₃.

Concentration de TiO ₂ /Fe ₂ O ₃ /WO ₃ (g/L)	Rendement de dégradation
[TiO ₂]=1g/l	97%
[Fe ₂ O ₃]=0.125g/l	82%
[WO ₃]=1g/l	91%
[TiO ₂]/ [Fe ₂ O ₃]/ [WO ₃]=0.5/0.125/0.5 (g/l)	95%

En examinant la Figure 24 et le Tableau 12, on peut dire qu'avec le mélange [TiO₂]/ [Fe₂O₃]/ [WO₃]=0.5/0.125/0.5 (g/l) on a atteint un taux de dégradation de 95%, qui est un taux similaire comparé à celui de [TiO₂]=1g/l qui est 97%.

Conclusion générale

CONCLUSION GENERALE

L'utilisation excessive des colorants dans notre vie quotidienne contribue à un vrai danger qui attire beaucoup plus l'attention, la plupart des teintures utilisées par les industries, sont rejetées dans le flux de déchets sans traitement ultérieur, et ce dans le monde entier, provoquant ainsi, une accumulation dangereuse des colorants dans l'environnement. L'élimination de ces derniers est très difficile car ils sont Chimiquement stables, Non Biodégradables, Toxiques et Persistants. Récemment, les procédés d'oxydation avancée (POA) sont apparus comme des stratégies alternatives prometteuses pour le traitement de l'eau.

Le but de notre travail est de dégrader le Méthyl violet 2B par différents POA.

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à la dégradation du Méthyl violet 2B par le procédé photolytique en étudiant l'effet du pH, nous avons constaté que le Méthyl violet 2B peut atteindre un rendement de 97% et 96% à un pH acide (pH=3.03) et basique (pH=10.21), et diminue à pH du milieu (pH=7.09).

Dans un second temps, nous avons essayé de dégrader le polluant par la photocatalyse homogène en étudiant (l'effet de pH, et l'effet de la concentration de Fe^{2+}), nous avons conclu que : le pH optimale pour le procédé photo-Fenton est de 3, et la meilleure concentration de Fe^{2+} est de $2.10^{-4}M$.

Nous avons étudié aussi la dégradation du Méthyl violet 2B par la photocatalyse hétérogène en utilisant les différents semi-conducteurs (TiO_2 , WO_3 , Fe_2O_3), les meilleurs concentrations sont respectivement de (1g/l, 0.125g/l, 0.125g/l).

Enfin nous avons essayé d'étudier les différents mélanges des semi-conducteurs par les procédés (UV/ TiO_2 / WO_3 , UV/ Fe_2O_3 / WO_3 , UV/ TiO_2 / Fe_2O_3 et UV / TiO_2 / Fe_2O_3 / WO_3). Les meilleurs rendements obtenus sont respectivement de 89% pour le procédé UV / [TiO_2]/[WO_3]=0.5/0.5(g/l) ; 95% pour UV/[Fe_2O_3]/[WO_3]=0.125/1 (g/l) ; 89% pour UV / [TiO_2]/[Fe_2O_3]=1/0.125 (g/l) et 95% pour le procédé UV / TiO_2 / Fe_2O_3 / WO_3 .

Références bibliographiques

Référence bibliographiques

- [1] H. Liang, Z. Sen, C. Yuting, Z. Feng, Y. Chunjie, Diatomite coated with Fe_2O_3 as an efficient heterogeneous catalyst for degradation of organic pollutant, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 49 (2015) 105–112.
- [2] A. Ala, Etude de l'élimination de l'éthyle violet par adsorption sur la kaolinite et le charbon actif et par des méthodes photochimiques en milieu aqueux, *Mémoire de Magister, Université Mentouri-Constantine*, 2009.
- [3] P. Cox Crews, The influence of mordant on the lightfastness of yellow natural dyes, *Journal of the American Institute for Conservation* 21 (2016) 43-58.
- [4] H. Ben Mansour, O. Boughzala, D. Dridi, D. Barillier, L. Chekir-Ghedira, R. Mosrati, Les colorants textiles sources de contamination de l'eau : Criblage de la toxicité et des méthodes de traitement, *Journal of Water Science* 24 (2011) 209-238.
- [5] S. Aliouche, Etude de l'élimination d'un colorant par différentes méthodes photochimiques en milieu aqueux, *Mémoire de Magister, Université Mentouri-Constantine*, 2007.
- [6] K. Zhang, F. Jun Zhang, M. Liang Chen, W. Chun Oh, Comparison of catalytic activities for photocatalytic and sonocatalytic degradation of methylene blue in present of anatase TiO_2 -CNT catalysts, *Elsevier UltrasonicsSonochemistry* 18 (2011) 765–772.
- [7] M.Y. Djebri, Preparation de membranes chitosane montmorillonite /Application a la rétention du vert-de malachite, *Mémoire de Master, Université de Tlemcen*, 2014.
- [8] S. Guesmia, L'adsorption des colorants (bleu de méthylène et chrome III) sur la bentonite, *Mémoire de Master, Université Mohamed Khider – Biskra*, 2015.
- [9] L.R. Bonetto, F.Ferrarini, C.Marco, J.S.Crespo, R.Guégan, M.Giovanella, Removal of methyl violet 2B dye from aqueous solution using a magnetic composite as an adsorbent, *Journal of Water Process Engineering* 6 (2015) 11–20.
- [10] D.R. Merouani, Traitement de colorants azoïque et anthraquinonique par procédés d'oxydation avancée (POA), *Thèse de Doctorat, L'université de Lille et L'université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem*, 2011.
- [11] S. Hammami, Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée/Application à la dépollution des rejets industriels, *Thèse de Doctorat, Université Tunis-El Manar et Université Paris-Est*, 2008.
- [12] N. Oubagha, Décontamination des eaux contenant les colorants textiles et les adjuvants par des matériaux naturels et synthétiques, *Mémoire de Magister, Université Mouloud Mammeri-TiziOuzou*, 2011.
- [13] N. Nait Merzoug, Application des tiges de dattes dans l'adsorption de polluants organiques, *Mémoire de Magister, Université Mohamed Cherif Massaadia Souk-Ahras*, 2014.
- [14] A. Benosman, Dépollution des eaux usées sur un support naturel Chitosane-Bentonite, *Mémoire de Magister, Université de Tlemcen*, 2011.
- [15] N. Lamri, Elimination du colorant organique II en solution aqueuse par voie photochimique et par adsorption, *Mémoire de Magister, Université Mentouri de Constantine*, 2010.
- [16] R. Fghire, H. Elbouhali, M. Esshaimi, A. Khouhaddou, Caractérisation d'un Colorant Naturel, *Mémoire Magister, Université Cadi Ayyad Marrakech*, 2006.
- [17] M. KhairudDahri, M. RaziqRahimiKooch, L.B.L. Lim, Adsorption of Toxic Methyl Violet 2B Dye from Aqueous Solution Using *Artocarpusheterophyllus* (Jackfruit) Seed as an Adsorbent, *American Chemical Science Journal* 15 (2016) 1-12.

Référence bibliographiques

- [18] S. Mendes, M.P. Robalo, L.O. Martins, Bacterial enzymes and multi-enzymatic systems for cleaning-up dyes from the environment. In: Singh NS, editor, Chap: Microbial Degradation of Synthetic Dyes in Wastewaters, Environmental Science and Engineering, (2014) page 27-55.
- [19] E. Horakova, V. Vyskocil, J. Berek, Interaction study of methyl violet 2B with DNA and voltammetric determination of DNA in aqueous solutions, Monatshefte für Chemie - Chemical Monthly 147 (2016) 119–126.
- [20] M.R. RahimiKooh, L.B.L. Lim, M. KhairudDahri, L. Hoon Lim, J.M.R. SarathBandara, Azollapinnata: An Efficient Low Cost Material for Removal of Methyl Violet 2B by Using Adsorption Method, Waste and Biomass Valorization 6 (2015) 547–559.
- [21] A. Reza Soleymani, C. Ruhollah, K. Massoud, Development of UV/H₂O₂/TiO₂–LECA hybrid process based on operating cost: Application of an effective fixed bed photo-catalytic recycled reactor, Journal of Industrial and Engineering Chemistry 44 (2016) 90–98.
- [22] C.R. Grégorio, M. Pierre Badot, Procédés membranaires bioadsorption et oxydation chimique, presse universitaire de Franche-Comté chapitre 8 page 305.
- [23] L. Ferrando-Climent, R. Gonzalez-Olmos, A. Anfruns, I. Aymerich, L. Corominas, D. Barcelo, S. Rodriguez-Mozaz, Elimination study of the chemotherapy drug tamoxifen by different advanced oxidation processes: Transformation products and toxicity assessment, Chemosphere 168 (2017) 284-292.
- [24] H. Gaffour, Elimination du 4-nitrophenol par des procédés d'oxydation avancée, Mémoire de Magister, Université de Tlemcen, 2011.
- [25] F. Genfoud, Elimination du vert Malachite par des procédés d'oxydation avancée, Thèse de Doctorat, Université de Tlemcen, 2015.
- [26] M. Cheng, Z. Guangming, H. Danlian, L. Cui, X. Piao, Z. Chen, L. Yang, Hydroxyl radicals based advanced oxidation processes (AOPs) for remediation of soils contaminated with organic compounds: A review. Chemical Engineering Journal 284 (2016) 582–598.
- [27] J.M. Fontmorin, R.C. Burgos Castillo, W.Z. Tang, M. Sillanpaa, Stability of 5,5-dimethyl-1-pyrroline-N-oxide as a spin-trap for quantification of hydroxyl radicals in processes based on Fenton reaction, Water Research 99 (2016) 24-32.
- [28] G. Gokce Tezcanlı, N. Kashif, N. Dizge, Recycling of pad-batch washing textile wastewater through advanced oxidation processes and its reusability assessment for Turkish textile industry, Journal of Cleaner Production 139 (2016) 488-494.
- [29] A. Benomara, Elimination photolytique et catalytique du diéthylénetiamine en solution aqueuse, Mémoire de Master, Université de Tlemcen, 2015.
- [30] J. Wan-Kuen, J.T. Rajesh, Recent developments in photocatalytic dye degradation upon irradiation with energy-efficient light emitting diodes, Chinese Journal of Catalysis 35 (2014) 1781–1792.

Référence bibliographiques

- [31] M.Hassan, Z.Yaping, X.Bing, Employing TiO₂ photocatalysis to deal with landfill leachate: Current status and development, *Chemical Engineering Journal* 285 (2016) 264–275.
- [32] R. SeyedMirmasoomi, M. Mehdipour Ghazi, M.Galedari, Photocatalytic degradation of diazinon under visible light using TiO₂/Fe₂O₃ nanocomposite synthesized by ultrasonic-assisted impregnation method, *Separation and Purification Technology* 175 (2017) 418–427.
- [33] A. Boudjemaa, A. Rebahi, B. Terfassa, R. Chebout, T. Mokrani, B. Khaldoun, N. Coville, Fe₂O₃/carbon spheres for efficient photo catalytic hydrogen production from water and under visible light irradiation, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 140 (2015) 405–411.
- [34] S. Mohammadi, M. Sohrabi, A. NozadGolikand, A. Fakhri, Preparation and characterization of zinc and copper co-doped WO₃ nanoparticles: Application in photocatalysis and photobiology, *Journal of Photochemistry & Photobiology* 161 (2016) 217–221.
- [35] A. Mohammad Mehdi, G.M. Mohammad Mehdi, P. Hamidreza, S. Seyed Mohammad, K. Ebrahim, Treatment of industrial wastewater contaminated with recalcitrant metal working fluids by the photo-Fenton process as post-treatment for DAF, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 45 (2017) 412–420.
- [36] Z. Qingfeng, L. Yanfeng, Y. Gaobo, H. Furui, C. Kai, X. Dunchao, Z. Xinyu, F. Yuhong, L. Jiacheng, Degradation kinetics of sodium alginate via sono-Fenton, photo-Fenton and sono-photo-Fenton methods in the presence of TiO₂ nanoparticles, *Polymer Degradation and Stability* 135 (2017) 111-120.
- [37] M. Sokmen, D.W. Allen, F. Akkas, N. Kartal, F. Acar, Photo-degradation of some dyes using Ag-loaded titanium dioxide, *Water, Air, and Soil Pollution* 132 (2001) 153–163.
- [38] V.L. Chandraboss, S. Senthilvelan, L. Natanapatham, M. Murugavelu, B. Loganathan, B. Karthikeyan, Photocatalytic effect of Ag and Ag/Pt doped silicate non crystalline material on methylviolet — Experimental and theoretical studies, *Journal of Non-Crystalline Solids* 368 (2013) 23–28.
- [39] A. Bhattacharjee, M. Ahmaruzzaman, Th. Babita, D. JayashreeNath, Photodegradation of Methyl Violet 6B and Methylene blue using tin-oxide nanoparticles (synthesized via a green route), *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 325 (2016) 116-124.
- [40] A.R. Fischer, P. Werner, K.-U. Goss, Photodegradation of malachite green and malachite green carbinol under irradiation with different wavelength ranges, *Chemosphere* 82 (2011) 210–214.
- [41] H. Gaffour, Elimination du 4-Nitrophénol par les procédés d'oxydation avancée, Thèse de Doctorat, Université de Tlemcen, 2016.
- [42] S.Hashemian, M.Tabatabaee, and M.Gafari, Fenton Oxidation of Methyl Violet in Aqueous Solution, *Journal of Chemistry* Volume 2013, Article ID 509097, 6 pages.
- [43] M.Mishra, D.Chun, Fe₂O₃ as a photocatalytic material: A review, *Applied Catalysis A: General* 498 (2015) 126–141.