

N° d'ordre :FS / UMBB / 2022

République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
جامعة أمحمد بوقرة بومرداس
Université M'hamed Bougara de Boumerdès



Faculté des Sciences - Département de Chimie

Domaine : Science de la matière
Filière : Chimie
Spécialité : Chimie de l'Environnement

Mémoire de fin d'études en vue de l'obtention du diplôme de Master

Présenté et soutenu par :

Nom et Prénom :

ABDOULAYE Souleymane

Thème :

**« Elimination des polluants organiques par
photocatalyse hétérogène ».**

Le 13 Juillet 2022.

Devant les membres de jury :

Nom prénom	BENSAADI Zohra (MCA)	FS-UMBB	Président
Nom prénom	HAMDI Hamida (MCB)	ENP	Promoteur
Nom prénom	BENSADALLAH Leila (MCB)	FS-UMBB	Co-Promoteur
Nom prénom	SAADI Souad (MCB)	FS-UMBB	Examineur
Nom prénom	IRINISLIMANE Hassiba (MCB)	FS-UMBB	Examineur

Année universitaire : 2021 /2022

Dédicace

Je dédie ce travail :

A ma très chère grand-mère qui m'a soutenu, encouragé durant ces années d'études. Qu'elle trouve ici le témoignage de ma profonde reconnaissance.

A ma famille, mes frères et sœurs qui ont partagé avec moi tous les moments d'émotion et qui m'ont chaleureusement supporté et encouragé tout au long de mon parcours.

A tous mes amis qui m'ont toujours encouragé, et qui je souhaite plus de succès.

Remerciement

Je tiens tout d'abord à remercier 'Allah' le tout puissant ; qui par sa grâce m'a donné la force, la volonté et le courage d'accomplir ce modeste travail.

Je voudrais dans un premier temps remercier, ma promotrice de mémoire Dr. HAMDI Hamida, MCB à l'école national polytechnique (ENP) à Alger pour m'avoir encadré, orienté, aidé, et conseillé tout long de mon séjour de stage, sa rigueur et son exigence m'ont grandement stimulé.

Je tiens également à remercier Dr. BENSADALLAH LEILA, MCB à la faculté de sciences de l'université M'hamed Bougara de Boumerdes, ma Co-promotrice qui fut la première à me faire découvrir le thème de mon travail, et m'a initié à la recherche lors de réalisation de la partie théorique de ce travail. Sa disponibilité, surtout ses judicieux conseils ont contribué à alimenter ma réflexion.

Mes sincères remerciements à Dr.BENSAADI Zohra, MCA à la faculté de sciences de l'université M'hamed Bougara de Boumerdes, pour l'honneur qu'elle m'a fait de présider le jury de ma soutenance et pour l'intérêt qu'elle a bien voulu apporter à mon travail.

J'adresse également mes chaleureux remerciements aux Dr. SAADI Souad et Dr. IRINISLIMANE Hassiba toutes MCB à la faculté de sciences de l'université M'hamed Bougara de Boumerdes, pour avoir bien voulu examiner ce travail et d'apporter leurs remarques, conseils et suggestions congruents, constructifs et pertinents.

Je témoigne ma profonde gratitude et reconnaissance au chef de département de génie de l'environnement, Professeur Y. KERCHICHE, Mme BELHANACHE directrice de LSTE et à l'ensemble du personnel de l'ENP plus précisément l'ingénieur de labo QHSE Mr Redah ; pour m'avoir permis et facilité la réalisation de mon stage au sein de leur département.

C'est pour moi un agréable plaisir d'exprimer mes plus profonds remerciements à tous les personnels du département de chimie de la faculté de sciences en générale, et à tous les enseignants qui m'ont fourni les outils nécessaires à la réussite de mes études universitaires en particulier.

Au final, je remercie mes très chers parents pour leurs soutiens moral et financier tout au long de ma vie en générale et de ma formation en particulier, à mes frères, mes sœurs, et mes ami(e)s qui ont été à mes côtés dans les moments difficiles, et merci à l'ensemble des personnes qui ont marqué de près ou de loin mon cursus académique.

A tous, je présente mes sincères remerciements, mon respect et ma gratitude.

Liste des tableaux	
Tableau I.1 : Sources anthropiques d'HAP	5
Tableau I.2 : Propriétés physicochimiques du phénol	10
Tableau I.3 : Procédés photochimiques et non photochimiques	13

Liste des figures	
Figure I.1 : Structure moléculaire des PCB (avec $1 \leq x + y \leq 10$)	5
Figure I.2 : Structures chimiques développées (a) d'un pyréthriinoïde de type I et (b) d'un pyréthriinoïde de type II	6
Figure I.3 : Structure de la molécule de phénol.	9
Figure I.4 : Stabilité ion phénolate	11
Figure I.5 : Schéma du principe de la photocatalyse hétérogène	16
Figure I.6 : Oxyde de zinc (ZnO) : (a) sous forme naturelle et (b) sous forme artificielle provenant d'une synthèse sol-gel	19
Figure I.7 : Structure cristalline du ZnO (a) cubique de type rocksalt, (b) cubique de type zinc blende et (c) hexagonale de type wurtzite	19
Figure II.1 : Dispositif expérimental de la photodégradation avec l'utilisant les lampes UV	25
Figure II.2 : Dispositif expérimental de la photodégradation sous rayonnement solaire	25
Figure III.1 : Analyse ATG de l'acétate de zinc	28
Figure III.2 : Les expériences de la photolyse, adsorption du phénol sur le ZnO [©] et la photocatalyse	29
Figure III.3 : Les expériences de La photolyse, adsorption du phénol sur le ZnO (P) et la photocatalyse	30
Figure III.4 : Effet de l'intensité lumineuse sur la photodégradation du phénol	31
Figure III.5 : Effet du pH sur la photodégradation du phénol	32
Figure III.6 : Effet de la concentration de ZnO sur la photodégradation du phénol.	33
Figure III.7 : Effet de la concentration en polluant sur la photodégradation du phénol.	34
Figure III.8 : Evolution du rendement d'élimination du phénol en fonction du temps pour les valeurs optimales	35
Figure III.9 : Etude de l'efficacité du catalyseur synthétisé	36
Figure III.10 : Comparaison entre l'irradiation par lampes UV et le RS sur le ZnO [©]	37
Figure III.11 : Comparaison entre l'irradiation par lampes UV et par le RS sur le ZnO	38

(P)	
Figure III.12 : Photodégradation du phénol par le Ag / ZnO © en utilisant le rayonnement solaire et l'irradiation par les lampes UV	39
Figure III. 13 : La photodégradation du phénol par le Ag / ZnO (P) en utilisant le rayonnement solaire et l'irradiation par les lampes UV	40
Figure III. 14 : Comparaison entre les catalyseurs utilisés pour la photodégradation du phénol	41
Figure A.1 : Courbe l'étalonnage du phénol	49

Liste des tableaux

Liste des figures

Introduction

Sommaire

Chapitre I : Etudes bibliographiques

INTRODUCTION	1
I. POLLUANTS ORGANIQUES	4
I.1. POLLUANTS ORGANIQUES PERSISTANTS	4
I.1.1. Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP).....	4
I.1.2. Polychlorobiphényles	5
I.2 POLLUANTS EMERGENTS	6
I.2.1. Pyréthri-noïdes	6
I.2.2. Biocides.....	7
I.2.3. Produits pharmaceutiques	7
I.2.4. Composés phénoliques.....	7
II. PHENOL.....	9
II.1. PROPRIETES DU PHENOL	9
II.1.1. Propriétés physicochimiques	9
II.1.2. Propriétés oxydantes	10
II.1.3. Propriété acido-basique.....	10
II.2. TOXICITE ET ECOTOXICITE DU PHENOL.....	11
III. TECHNIQUES DE TRAITEMENT DES EAUX POLLUEES PAR LES COMPOSES ORGANIQUES	12
III.1. LES PROCEDES DE TRAITEMENT CLASSIQUES	12
III.1.1. Procédés physico-chimiques	12
III.1.2. Procédés biologiques	12
III.1.3. Incinération.....	12
III.2. PROCEDES D'OXYDATION AVANCEE (POA).....	13
IV. PHOTOCATALYSE HETEROGENE	15

IV.1. PRINCIPE DE LA PHOTOCATALYSE.....	15
IV.1.1. Production de paires- électron/lacune positive.....	15
IV.1. 2.Séparation des électrons et des lacunes.....	15
IV.1.3. Réactions d'oxydation et de réduction	15
IV.2. PARAMETRES FONDAMENTAUX INFLUENÇANT LES CONDITIONS EXPERIMENTALES PHOTOCATALYTIQUES	16
IV.2.1. Effet de la concentration du polluant	16
IV.2.2. Effet de quantité de catalyseur	17
IV.2.3. Effet des accepteurs d'électrons	17
IV.2.4. Effet de l'intensité lumineuse.....	17
IV.2.5. Effet du pH.....	17
IV.2.6. Effet de la Température.....	17
IV.3. AVANTAGES ET INCONVENIENTS DE LA PHOTOCATALYSE HETEROGENE	18
IV.3.1. Avantages [44] :	18
IV.3.2. Inconvénients [45] :.....	18
V. GENERALITES SUR L'OXYDE DE ZINC.....	19
V.1. PROPRIETES DE L'OXYDE DE ZINC	19
V.1.1. Propriétés structurales.....	19
V.1.2. Propriétés optiques	20
V.1.3. Propriétés de photoluminescence	20
V.2. AVANTAGE DE ZNO [49]	20
VII. TRAVAUX ANTERIEURS	21

Chapitre II : Matériels et méthodes

I. MATERIELS ET METHODES.....	24
I.1. POLLUANT ETUDIE.....	24
I.2. CATALYSEURS (SEMI-CONDUCTEURS)	24
a. Monoxyde de zinc (ZnO) commercial	24
b. Monoxyde de zinc (ZnO) synthétisé à partir de la calcination de l'acétate de zinc. 24	
c. ZnO modifié (Ag/ZnO)	24
I.3. LA PHOTODEGRADATION	24
I.4. DOSAGE DU PHENOL	26

Chapitre III : Résultats et discussions

I. RESULTATS ET DISCUSSIONS	28
I.1 ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE (ATG)	28
I.2. EFFICACITE DU PROCEDE PHOTOCALYTIQUE.....	29
I.3. EFFET DE L'INTENSITE	30
III.3. EFFET DES PARAMETRES EXPERIMENTAUX	31
III.3.1. Effet du pH	31
III.3.2. Effet de la concentration en ZnO.....	32
III.3.3. Effet de la concentration du polluant.....	34
Conclusion.....	35
III.4. EFFICACITE DU ZnO SYNTHETISE	35
III.5. COMPARAISON DE L'EFFICACITE DE LA PHOTODEGRADATION EN UTILISANT L'IRRADIATION PAR DES LAMPES UV ET PAR LE RAYONNEMENT SOLAIRE (RS)	36
III.5.1. Cas de ZnO commercial	36
III.5.2. Cas de ZnO préparé	37
III.6. PHOTODEGRADATION DU PHENOL PAR LE Ag / ZnO.....	38
III.7. COMPARAISON ENTRE LES SEMI-CONDUCTEURS UTILISES.....	40
CONCLUSION	42
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	44
ANNEXE.....	49
1. L'OBTENTION DE LA COURBE D'ETALONNAGE	49
2. METHODE DE DOSAGE DU PHENOL	49

Introduction

Les procédés d'oxydation avancée (POA), est un domaine qui a connu une importante progression dans ces dernières années. Ils attirent une attention particulière dans le monde et dans des nombreux nouveaux développements en cours, simultanément dans le domaine de la recherche et de la technologie. Ces procédés particulièrement la photocatalyse hétérogène à l'aide des nanomatériaux semi-conducteurs est en plein essor dans les traitements efficaces et écologiques des eaux.

La photocatalyse hétérogène est basée sur la production de radicaux, notamment les radicaux hydroxydes (OH^*) qui sont des espèces oxydantes les plus puissantes que l'on puisse utiliser dans le domaine de traitement de l'eau et des effluents industriels.

Depuis longtemps, la présence de polluants organiques dans les eaux de rejets industriels représentait un problème environnemental sévère, s'ils sont entraînés sans traitement au préalable dans un milieu récepteur. Ces polluants organiques sont entre autres les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAPs), les pyréthrinoides, les biocides, les produits pharmaceutiques, et les composés phénoliques...ect.

La photocatalyse par irradiation UV sur l'oxyde de zinc (ZnO), semble être une technique adaptée pour dégrader et minéraliser ces composés organiques. Cependant, le temps d'irradiation nécessaires pour une minéralisation quasi complète sont longs et impliquent des consommations énergétiques importantes pour générer les UV.

La réduction de ce temps d'irradiation (limitation des coûts de traitement) et l'augmentation du rendement d'élimination du composé organique sont basées sur [1-2] :

- L'optimisation des paramètres expérimentaux,
- Les modifications apportées à la surface du catalyseur,
- L'utilisation ou non des rayonnements solaires.

C'est dans cette optique que nous nous sommes fixés comme méthodologie :

- La conception du dispositif expérimental au laboratoire,
- La détermination de l'efficacité des catalyseurs à la base de l'oxyde de zinc :
 1. ZnO commercial,
 2. ZnO synthétisé,
 3. ZnO additionné à un métal (Ag).
- La détermination et l'optimisation des paramètres influençant la photocatalyse,

- La comparaison entre le procédé photocatalytique sous rayonnement UV et sous rayonnement solaire,
- La détermination de l'efficacité du ZnO modifié.

Chapitre I :
Etudes bibliographiques

I. Polluants organiques

Les polluants organiques sont des composés définis par leur toxicité qui est présentée par l'impact nuisible prouvé sur la santé humaine et l'environnement, ainsi que leurs persistances dans l'environnement (molécules résistantes aux dégradations biologiques naturelles) et leurs bioaccumulations. En plus, ces molécules ont tendance à se déplacer le long de très grandes distances et se déposer loin des lieux d'émission [3]. C'est le cas des pesticides, des hydrocarbures, des colorants, des médicaments, de la pyridine, du phénol et leurs dérivés.

I.1. Polluants organiques persistants

I.1.1. Hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP)

Le pétrole et les autres combustibles fossiles sont les principales sources d'entrée des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) dans la nature et ils constituent 0,2 à 7 % du poids du pétrole [3]. Les HAP sont des composés organiques dont la structure cyclique comprend au moins deux cycles aromatiques. Le nombre théorique de HAP susceptibles d'exister s'élève à plus de 1000. Seulement plus d'une centaine de HAP différents y ont été identifiés. Parmi ces HAP, 16 d'entre eux sont couramment analysés dans les différentes composantes de l'environnement, selon les recommandations de l'Agence Américaine de l'Environnement (US EPA).

Deux types de HAP sont distingués :

- **Les pétrogéniques** : se dit des hydrocarbures présents dans les bruts pétroliers, d'origine naturelle qui se caractérisent par une forte proportion d'hydrocarbures ramifiés.
- **Les pyrogéniques** : se dit des hydrocarbures produits par combustion de matière organique (riche en carbone, combustibles fossiles ou bois). Ces hydrocarbures dont l'origine est liée à l'activité humaine, sont considérés comme des polluants primaires.

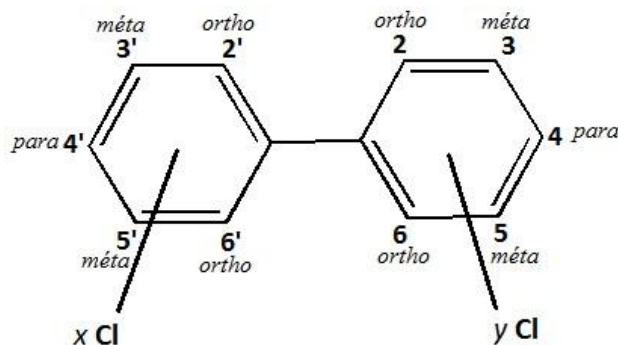
Dans notre environnement, il apparaît que les sources de HAP sont principalement anthropiques bien qu'épisodiquement, des processus de combustion naturelle (feux de forêt, volcans) puissent être à l'origine d'une grande production de HAP [6]. Le Tableau I.1 présente les sources anthropiques d'HAP.

Tableau I.1 : Sources anthropiques d'HAP

Sources stationnaires industrielles	Sources domestiques	Sources mobiles
- Production d'aluminium - Fabrication de pneu - Créosotes et préservation du bois - sidérurgie - Industrie du bitume et goudrons - Cimenterie - Moteur à combustion - Industries pétrochimiques et similaires - Chauffage et électricité - Incinérateurs de déchets ménagers et industriels	- Chauffage (Gaz naturel, GPL, Bois, Charbon) - Tabagisme - Cuisson des aliments (barbecue et friture)	- Voitures - Avions - Trains - Bateaux

I.1.2. Polychlorobiphényles

Les Polychlorobiphényles (PCB) sont des xénobiotiques appartenant à la famille des organochlorés polycycliques. Ils présentent une structure moléculaire commune (Figure I.1) constituée de deux cycles aromatiques substitués par des atomes de chlore (1 à 10). Le nombre et la position des atomes de chlore sur les phényles (ortho, méta, para) vont donner lieu à 209 combinaisons théoriques de PCB appelées congénères [7].

**Figure I.1** : Structure moléculaire des PCB (avec $1 \leq x + y \leq 10$)

Les PCB sont ainsi classés en (mono-di-tri-tetra-penta-hexa-hepta-octa-nona-deca)-chlorobiphényles. Certains PCB ont une structure moléculaire plane dans l'espace : ils sont dits coplanaires. Cette particularité concerne les congénères substitués uniquement en méta et para (3–5).

I.2 Polluants émergents

I.2.1. Pyréthrinoïdes

Les pyréthrinoïdes sont des dérivés synthétiques des pyréthrines, ces dernières sont des substances chimiques naturellement présentes dans certaines espèces de chrysanthèmes. Ils ont été introduits sur le marché au milieu des années 1970 en remplacement des pesticides organophosphorés. Les pyréthrinoïdes constituent aujourd'hui la famille d'insecticides la plus utilisée, tant en usages agricoles que domestiques [8]. Ils sont utilisés pour le traitement des cultures (céréales, fruits, légumes, vignes...), pour les applications domestiques (désinsectisation à large spectre, protection du bois...) et pour les traitements antiparasitaires à usage humain et vétérinaire. Du fait de leur utilisation routinière, les pyréthrinoïdes figurent parmi les substances chimiques les plus fréquemment retrouvées dans les logements [9]. La famille des pyréthrinoïdes compte près d'un millier de molécules réparties en deux groupes selon que la molécule possède (type II) ou non (type I) un groupe carbonitrile (ou cyano) (Figure I.2).

Parmi les 15 molécules les plus couramment utilisées, on peut citer la perméthrine, la cyfluthrine, la deltaméthrine, la cyperméthrine et la tétraméthrine

. Il existe plusieurs isomères (2 à 8) de chacun des principaux composés présents sur le marché. Les mélanges commerciaux sont généralement composés d'un mélange de ces différents isomères qui présentent des propriétés insecticides et toxicologiques différentes.

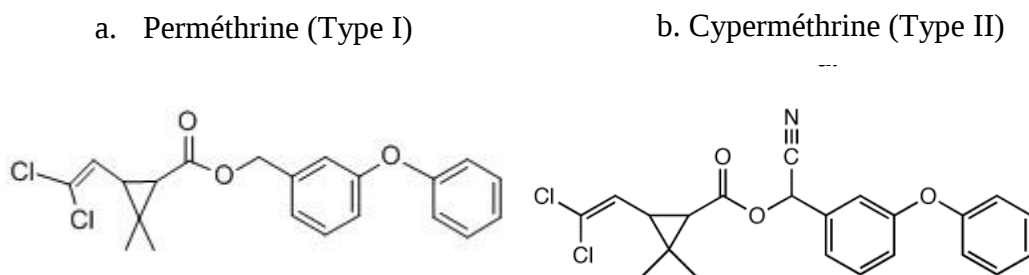


Figure I.2 : Structures chimiques développées (a) d'un pyréthrinoïde de type I et (b) d'un pyréthrinoïde de type II

I.2.2. Biocides

Les biocides sont définis selon l'agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation de l'environnement et du travail (ANSES) comme : « des substances ou des préparations destinées à détruire ou rendre inoffensifs les organismes nuisibles, à en prévenir leur action ou à les combattre, par une action chimique ou biologique ». C'est une large famille de composés qui renferme 4 groupes principaux : les désinfectants, les produits de protection des matériaux, les produits de lutttes contre les nuisibles (renfermant les insecticides) et les produits antisalissures [10].

I.2.3. Produits pharmaceutiques

Un médicament est défini comme suit : « toute substance ou composition possédant des propriétés curatives ou préventives à l'égard des maladies humaines ou animales, ainsi que toute substance ou composition pouvant être utilisée chez l'homme ou chez l'animal ou pouvant leur être administrée, en vue d'établir un diagnostic médical ou de restaurer, corriger ou modifier leurs fonctions physiologiques en exerçant une action pharmacologique, immunologique ou métabolique ».

Les produits pharmaceutiques ne sont apparus comme un groupe de « contaminants émergents » que pendant ces dernières années [11]. Actuellement, plus que 4000 produits pharmaceutiques sont produits et commercialisés chaque année [12]. La carbamazépine, le diclofénac, l'acétaminophène, le sulfaméthoxazole, l'ofloxacine et l'aténolol sont parmi les 61 produits pharmaceutiques les plus fréquemment recherchés dans les milieux aquatiques [13]. Ces composés appartiennent à des classes thérapeutiques différentes : les antiépileptiques (carbamazépine), les analgésiques (diclofénac et acétaminophène), les antibiotiques (ofloxacine et sulfaméthoxazole) et les bêtabloqueurs (aténolol).

I.2.4. Composés phénoliques

Le terme composé phénolique englobe une grande variété de substances possédant un ou plusieurs noyaux aromatiques, substitués par un ou plusieurs groupements hydroxyles et / ou méthoxyles [14]. Cette définition présente une dizaine de familles de phénols. Nous limitons notre classification à 2 groupes principaux :

- ❖ **Phénols simples** : Les phénols simples englobent toutes les molécules hydroxylées diversement substituées de noyau du phénol. Selon cette définition plusieurs phénols appartiennent à ce groupe, par exemple : le phénol (une étude détaillée sera faite

ultérieurement sur ce polluant), les chlorophénols, les alkylphénols, les acides hydroxybenzoïques, les nitrophénols...

- ❖ **Polyphénols** : Chimiquement, les polyphénols sont des composés phénoliques à haut poids moléculaires. Ils se composent d'un ou plusieurs cycles benzéniques portant un ou plusieurs groupements hydroxyles et autres constituants [15].

II. Phénol

En 1650 Johann Rudolf Glauber, un scientifique allemand découvre le phénol à l'état impur à partir de la distillation du goudron de houille. Il le décrit comme « une huile vive et rouge de sang qui assèche et guérit tous les ulcères humides ». Environ deux siècles plus tard son concitoyen Friedrich Ferdinand Runge parvient à isoler pour la première fois le phénol et il le nomme « acide carbolique ».

Le phénol à cette époque est connu sous le nom d'acide phénique, d'hydroxybenzène ou d'acide carbolique. Il est de la famille des alcools aromatiques, il est présent dans de nombreux végétaux. Il a une structure moléculaire simple (Figure I.3).

Bien qu'il ait une fonction alcool, le phénol a des propriétés uniques et n'est pas classé comme un alcool. Sa structure est celle d'un groupement hydroxyle -OH lié à un atome de carbone du cycle benzénique [4].

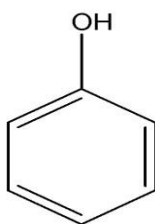


Figure I.3 : Structure de la molécule de phénol.

II.1. Propriétés du phénol

II.1.1. Propriétés physicochimiques

Le phénol, C_6H_5OH , pur est un solide incolore cristallisé à la température ambiante. Il est hygroscopique et a une odeur âcre et douceâtre. Sa limite olfactive est égale à 0,05 mg. L^{-1} [16-17]. Au contact de l'air ou sous l'influence de l'humidité le phénol s'oxyde légèrement pour donner des traces de quinone. Il prend alors une couleur rose, puis rouge. Sa solubilité dans l'eau est limitée : 80 g. L^{-1} à 25°C. Il est très soluble dans de nombreux solvants organiques tels que l'acétone, l'éthanol, l'oxyde de diéthyle. Il est facilement soluble dans l'éther [18].

Certaines propriétés du phénol sont regroupées dans le tableau I.2.

Tableau I.2 : Propriétés physicochimiques du phénol

Masse molaire (g mol ⁻¹)	94,11
Densité liquide	1,049
Densité solide	1,071
pKa à 25° C	9,92
Point d'ébullition (°C)	182
Point de fusion (°C)	41
Tension de vapeur à 25°C (mmHg)	0,350
Inflammabilité	Combustible
Limite d'explosivité	1,3% - 8,6% Vol

II.1.2. Propriétés oxydantes

Le phénol réagit vivement avec des oxydants puissants comme les peroxydes. Vers 800 °C et en présence de zinc, la molécule du phénol se réduit en benzène. A haute température, le phénol pur se décompose entièrement en oxyde de carbone, carbone et hydrogène. A chaud, le phénol liquide attaque certains métaux, tels que le plomb, le zinc, l'aluminium... et aussi certains plastiques, comme le polyéthylène [18].

II.1.3. Propriété acido-basique

Les phénols sont plus acides que les alcools. Ils sont toutefois des acides relativement faibles ; en conséquence, leur base conjuguée, l'ion phénolate, est une base très forte. L'ion phénolate est stabilisé par résonance et est plus stable qu'un ion alcoolate, comme indiqué sur la figure I.4. En effet, lors de la prise du proton du groupement hydroxyle (-OH), le doublet électronique est partagé entre quatre carbones. La charge est ainsi délocalisée sur autant de carbones et l'ion est beaucoup plus stable que sur un alcool où la charge négative serait trop importante et s'approprierait le proton laissé immédiatement après [19].

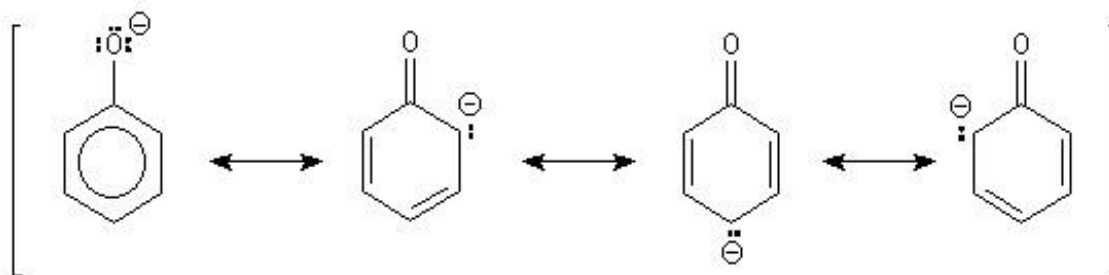


Figure I.4 : Stabilité ion phénolate

II.2. Toxicité et écotoxicité du phénol

Il pénètre rapidement dans l'organisme par toutes les voies. Les intoxications industrielles résultent de contact cutanés et d'exposition aux vapeurs, qui pénètrent dans l'organisme non seulement par voie pulmonaire mais également à travers la peau intacte. Le phénol est rapidement éliminé par les reins sous forme libre est conjuguée (80 à 90% sont excrétés en 24 heures). Les manifestations toxiques sont dues au phénol libre. L'ingestion accidentelle et l'absorption cutanée massive entraînent par fois la mort. Une dose orale de 140 mg. Kg^{-1} est considérée comme la dose létale minimale [20].

Le phénol présent dans l'environnement conduit à de nombreux effets indésirables. Les études sur le phénol et de ses dérivés révèlent qu'ils sont toxiques et très dangereux pour la vie aquatique. Il peut notamment modifier les écosystèmes aquatiques et causer des dommages aux ressources précieuses [21,-23].

Dans l'atmosphère, en raison de sa volatilité, le phénol existe principalement en phase gazeuse. Sa durée de vie est généralement courte, elle dépend des conditions atmosphériques. La photo-oxydation, la photolyse et le dépôt sec et humide sont les principales voies de son élimination de l'atmosphère [1].

Dans les sols, les propriétés physico-chimiques qui influent sur le devenir et le comportement du phénol sont le pH, la capacité d'échange, la teneur en matière organique et la teneur en argile. Le phénol présente une forte affinité avec l'oxyde d'aluminium, par conséquent, son accumulation est fonction de la présence de minéraux argileux [1].

III. Techniques de traitement des eaux polluées par les composés organiques

Les techniques de traitement des eaux n'ont pas cessé de se développer depuis des dizaines d'années, les recherches se sont concentrées sur le développement de nouvelles techniques permettant la dégradation de ces polluants et le recyclage des eaux usées ou polluées par un certain type de molécule chimique. On distingue aujourd'hui deux types de procédés ; les procédés classiques qui sont souvent utilisés pour les traitements primaires des eaux usées et les procédés d'oxydation avancée qui se sont avérés très avantageux et qui mènent souvent à la minéralisation des molécules organiques présentes dans le milieu aquatique.

III.1. Les procédés de traitement classiques

III.1.1. Procédés physico-chimiques

Les procédés physico-chimiques sont des procédés classiques regroupant les techniques de séparation solide-liquide, précipitation, coagulation, floculation, décantation et les techniques de l'adsorption, les techniques d'échange d'ions, l'adsorption sur charbon actif et les technologies membranaires.

Ces techniques transforment les polluants de la phase aqueuse vers une autre phase et par conséquent un traitement secondaire est nécessaire, leur principe est basé sur la concentration et sur la séparation des polluants, puis les incinérés ou les mettre en décharge [24].

III.1.2. Procédés biologiques

Les procédés biologiques ne peuvent pas être toujours applicables au traitement des rejets industriels à causes de leurs grandes teneurs en polluants organiques et de leur très faible biodégradabilité. En revanche ces techniques peuvent être appliquées au traitement des eaux résiduaires urbaines.

L'inconvénient majeur de ces techniques est la génération de grandes quantités de boues biologiques à retraiter et avec un coût supplémentaire élevé [24].

III.1.3. Incinération

L'incinération est un procédé de traitement efficace mais qui est économiquement très coûteux. Cette technique est très pratique dans les cas des petits volumes présentant une forte concentration de polluant, elle est soumise à une réglementation très stricte en raison de la possibilité de la production de dioxines provenant des fumées d'incinération toxiques [24].

III.2. Procédés d'Oxydation Avancée (POA)

L'effet des polluants sur la santé humaine et leur impact écologique ainsi que les législations sur la qualité de l'eau devenues de plus en plus strictes ces dernières années ont conduit au développement de nouvelles techniques de traitement des eaux telles que les Procédés d'Oxydation Avancée (POA) [25].

Les Procédés d'Oxydation Avancée sont définis par Glaze et al. [26] comme des alternatives très intéressantes pour la dégradation des polluants organiques non biodégradables par les procédés biologiques de traitements. Ces procédés sont basés sur la génération et l'utilisation d'un puissant oxydant, le radical hydroxyle ($\text{OH}^\bullet$). Ce dernier, peut être produit par des procédés photochimiques et non photochimiques.

Les procédés photochimiques et non photochimiques sont regroupés dans le tableau I.3.

Tableau I.3 : Procédés photochimiques et non photochimiques

Procédés non-photochimiques	Procédés photochimiques
• Oxydation électrochimique • Electro-Fenton • Sonolyse • Radiolyse • Peroxonation ($\text{O}_3 / \text{H}_2\text{O}_2$) • Procédé de Fenton ($\text{Fe}^{2+} / \text{H}_2\text{O}_2$)	• Photolyse de l'eau ($\text{UV} / \text{H}_2\text{O}$) • Photolyse du peroxyde d'hydrogène ($\text{UV} / \text{H}_2\text{O}_2$) • Photolyse de l'ozone (UV / O_3) • $\text{UV} / \text{H}_2\text{O}_2 / \text{O}_3$ • Photo-Fenton ($\text{Fe}^{2+} / \text{H}_2\text{O}_2 / \text{UV}$) • Photocatalyse hétérogène

Les procédés d'oxydation avancée présentent plusieurs avantages [27-28] :

- Ils permettent de transformer des polluants réfractaires en produits biodégradables qui peuvent être traités par la suite par des méthodes de traitements biologiques moins coûteuses.
- Ils assurent une minéralisation complète de la majorité des polluants en CO_2 et H_2O .
- Ils consomment moins d'énergie que d'autres méthodes telle que l'incinération. Ils évitent l'emploi de désinfectants et d'oxydants comme le chlore dont les résidus peuvent avoir des effets néfastes sur la santé.

Parmi les procédés photochimiques, la photocatalyse hétérogène a suscité un grand intérêt.

IV. Photocatalyse hétérogène

IV.1. Principe de la photocatalyse

La photocatalyse peut avoir lieu en milieu aqueux, gazeux ou en phase liquide organique pure.

La photocatalyse repose sur un processus électronique qui se produit à la surface d'un catalyseur. Trois étapes successives résument le processus photocatalytique (Figure I.5).

IV.1.1. Production de paires- électron/lacune positive

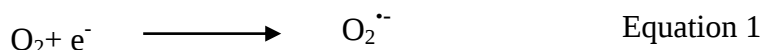
Quand un catalyseur semi-conducteur (SC) de type oxyde est illuminé par des photons d'énergie égale ou supérieure à la largeur de bande interdite E_g ($h\nu \geq E_g$), l'absorption de ces photons provoque le passage de l'électron de la bande de valence à une orbitale vacante de la bande de conduction. Il y a alors création, dans la masse du solide, de paires électron-trou qui se dissocient en photoélectrons libres dans la bande de conduction et en photo-trous dans la bande de valence [29-32]

IV.1.2. Séparation des électrons et des lacunes

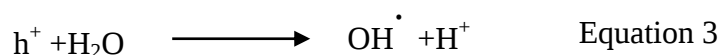
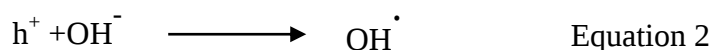
La recombinaison des paires (e^-/h^+) peut se faire, elle est accompagnée par un dégagement de chaleur. Pour que la photocatalyse soit efficace il faut que cette étape (la recombinaison) soit évitée. La présence de l'oxygène peut diminuer ce phénomène par le piégeage des charges par cette dernière [33-34].

IV.1.3. Réactions d'oxydation et de réduction

Les charges créées migrent à la surface du catalyseur et réagissent avec des substances adsorbées susceptibles d'accepter ou de donner des électrons [31]. L'électron va réagir avec l'oxygène adsorbé à la surface de catalyseur pour former l'ion radicalaire superoxyde $O_2^{\cdot -}$ ou ($HO_2^{\cdot}$ à une pH très bas) (Equation 1).



A la surface du catalyseur, il se produit une réaction entre les trous formés et les ions hydroxyles (OH^-) ou les molécules d'eau (H_2O) et ainsi, le radical hydroxyle ($OH^{\cdot}$) est généré en solution (équations 2 et 3) [35 ;30 ;36].



Selon le potentiel d'oxydoréduction, les trous formés peuvent aussi réagir avec un composé C donneur d'électrons adsorbé à la surface du catalyseur.

Les premiers éléments générés par le processus photocatalytique (l'ion radicalaire superoxyde $O_2^{\cdot-}$ et le radical hydroxyle $OH^{\cdot}$) sont des éléments très oxydants qui peuvent oxyder une gamme très large de polluants présents dans l'eau [33]. La réaction d'oxydation passe par la formation de produits intermédiaires puis peut aboutir à la minéralisation [34].

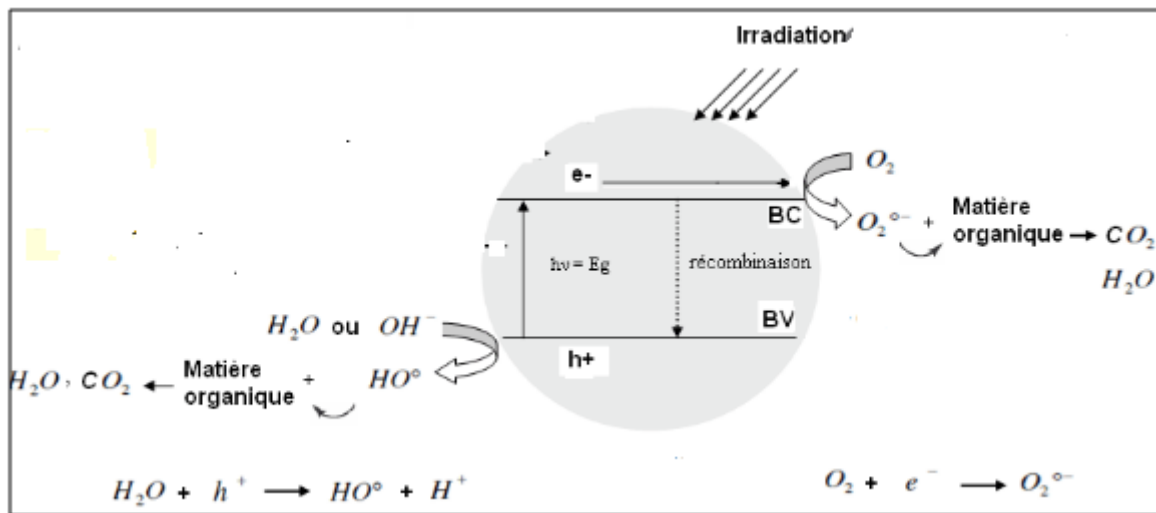


Figure I.5 : Schéma du principe de la photocatalyse hétérogène [37].

IV.2. Paramètres fondamentaux influençant les conditions expérimentales photocatalytiques

IV.2.1. Effet de la concentration du polluant

Le pourcentage de dégradation photocatalytique augmente avec l'augmentation de la concentration en polluant jusqu'à une valeur limite où le pourcentage commence à diminuer.

La diminution du pourcentage de dégradation photocatalytique à une grande concentration en polluant est due à l'augmentation du nombre de molécules du polluant adsorbé sur la surface catalytique. Ces molécules adsorbées rentrent en compétition avec les ions OH^- et l'oxygène moléculaire (O_2) ; par conséquent la diminution de la formation des ions radicalaires $OH^{\cdot}$ Et $O_2^{\cdot-}$ qui sont les espèces les plus réactifs dans les réactions photocatalytiques. De plus, une augmentation de la concentration en polluant

peut générer des espèces intermédiaires qui vont être adsorbées à la surface catalytique [38-40].

IV.2.2. Effet de quantité de catalyseur

L'augmentation de la quantité du catalyseur conduit à l'augmentation de la vitesse initiale de la réaction. En raison de l'influence de la surface spécifique du catalyseur sur la vitesse de réaction entre les e^- et les h^+ avec le substrat. Cependant, au-dessus d'une certaine quantité de catalyseur, la vitesse de réaction devient indépendante de la masse du catalyseur [41].

IV.2.3. Effet des accepteurs d'électrons

L'un des grands problèmes dans l'utilisation du ZnO comme catalyseur est la recombinaison des paires électrons/trous. Pour éviter ce problème, l'ajout des accepteurs d'électrons est nécessaire. La présence de l'oxygène moléculaire dans la solution est un facteur favorable où il limite les risques de recombinaison trou/électron. D'autres accepteurs sont utilisés comme H_2O_2 , $S_2O_8^{2-}$ et le BrO_3^- .

En plus de la prévention contre la recombinaison des paires électrons / trou, les accepteurs d'électron augmentent la formation des radicaux hydroxyles et le pourcentage d'oxydation de certains composés intermédiaires [38-40].

IV.2.4. Effet de l'intensité lumineuse

La vitesse de formation des paires électron-trou sous l'impact des photons dépend principalement de l'intensité de la lumière d'incidence. Si l'intensité lumineuse est trop importante, il a été montré qu'un phénomène de recombinaison électron-trou se produisait, inhibant le phénomène photocatalytique, l'optimum apparaît pour un flux de $250W/m^2$ [42].

IV.2.5. Effet du pH

Le pH est un facteur important avec un effet significatif sur la vitesse de réaction photocatalytique, et il peut modifier le taux du radical hydroxyle à la surface du photocatalyseur. Dans ces conditions, la dégradation photocatalytique des composés organiques ionisés ou chargés est très affectée par le pH [43].

IV.2.6. Effet de la Température

Le système photocatalytique ne nécessite aucune énergie car il s'agit d'un mécanisme d'activation photonique. La température n'est donc pas un facteur très important si on reste dans une gamme située entre 20 et 80 °C. Un apport d'énergie supplémentaire n'est donc pas nécessaire [43].

IV.3. Avantages et inconvénients de la photocatalyse hétérogène

IV.3.1. Avantages [44] :

- ✓ C'est une technologie destructive et non sélective.
- ✓ Possibilité d'exécution à température ambiante.
- ✓ Catalyseur utilisé non toxique, actif sous différentes formes physiques, bon marché.
- ✓ Elle est efficace pour de faibles concentrations en polluants.
- ✓ Régénération du catalyseur assurant la durabilité du procédé.
- ✓ Dégradation efficace des composés organiques.

IV.3.2. Inconvénients [45] :

- ✓ Limitation par le Transfert de masse.
- ✓ Récupération nécessaire du photocatalyseur après réaction.
- ✓ Colmatage des filets.
- ✓ Efficacité et durée de vie de la lampe limitée.

Eaux usées troubles posent des problèmes sur la dégradation photocatalytique.

V. Généralités sur l'oxyde de zinc

L'oxyde de zinc ZnO , est un matériau non toxique et abondant sur terre à l'état naturel (Figure I. 6 a et b) [43].

L'oxyde de zinc pur se trouve sous forme de poudre blanche. Le ZnO cristallin est thermo chromique, changeant du blanc au jaune lorsqu'il est chauffé à l'air et redevenant blanc par le refroidissement. Ce changement de couleur est causé par une faible perte d'oxygène à des températures élevées.



Figure I.6 : Oxyde de zinc (ZnO) : (a) sous forme naturelle et (b) sous forme artificielle

V.1. Propriétés de l'oxyde de zinc

V.1.1. Propriétés structurales

Le ZnO est un semi-conducteur binaire du groupe II-VI. La figure I.7 présente les trois types de structure cristalline dans lesquelles cristallise ce matériau : la structure B1 cubique de type rocksalt, la B3 cubique de type zinc blende et la B4 hexagonale de type wurtzite. La structure wurtzite est la plus stable thermodynamiquement à température ambiante, tandis que la structure cubique zinc blende est observée lors d'une croissance par épitaxie du ZnO . Quant à la structure de type rocksalt (NaCl), elle apparaît à des pressions très élevées [46].

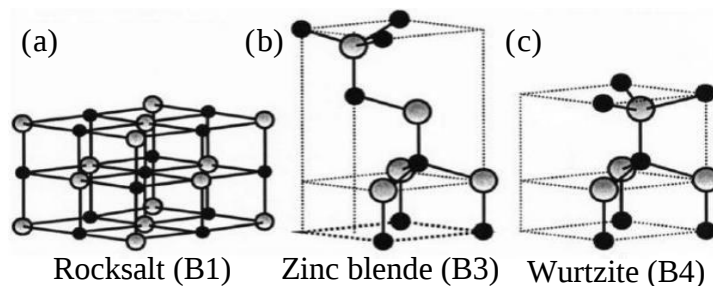


Figure I.7 : Structure cristalline du ZnO (a) cubique de type rocksalt, (b) cubique de type zinc blende et (c) hexagonale de type wurtzite

V.1.2. Propriétés optiques

L'oxyde de zinc est un matériau transparent dont l'indice de réfraction statique à l'état massif est égal à 2. Sous forme de couche mince, son indice de réfraction et son coefficient d'absorption varient en fonction des conditions de préparation. On rapporte dans la littérature des valeurs d'indice de réfraction variable entre 1,70 et 2,20. L'amélioration de la stœchiométrie de ZnO conduit à une diminution du coefficient d'absorption et à un élargissement de l'énergie du gap [47].

V.1.3. Propriétés de photoluminescence

Sous l'action d'une excitation d'un faisceau lumineux de haute énergie ($E > 3,4$ eV), d'un laser ou d'un bombardement d'électrons, l'oxyde de zinc émet des photons ; ce phénomène correspond à la luminescence. En fonction des conditions d'élaboration et de traitement, différentes bandes de photoluminescence ont été observées : elles vont du proche UV (350 nm), au visible (rayonnement de couleur verte de longueur d'onde proche de 520 nm). Dans les couches minces stœchiométriques de ZnO, la luminescence visible est due aux défauts qui sont liés aux émissions des niveaux profonds, tels que les interstitiels de zinc et les lacunes d'oxygène et bien d'autres défauts [48]

V.2. Avantage de ZnO [49]

Les principaux avantages de ZnO sont les suivants :

- ✓ Conductivité thermique élevée de $0.54 \text{ Wcm}^{-1}\text{K}^{-1}$.
- ✓ La plus grande énergie de liaison d'excitons des semi-conducteurs 60meV
- ✓ Détecteurs UV avec une réponse spectrale maximale à 350nm.
- ✓ Non toxiques et très abondants sur Terre.

VII. Travaux antérieurs

A. Rosset [46] a, dans un premier temps, synthétisé des catalyseurs aux propriétés maîtrisées, qui sont destinés à une utilisation en photocatalyse solaire à des fins de dépollution de l'eau. La démarche a été de développer et d'optimiser un panel de nanocatalyseurs dopés ou non dopés à partir d'un procédé de synthèse unique et destinés à améliorer les performances photocatalytiques dans le domaine de l'UV et d'utiliser le rayonnement visible sur une gamme spectrale plus large. La finalité est de définir les efficacités photocatalytiques des catalyseurs par domaine spectral (UV, visible ou solaire). L'approche dans cette étude vise à identifier et à comparer les performances des catalyseurs. Elle s'appuie sur la mesure de la capacité à dégrader une molécule cible rapportée aux nombres de photons disponibles sur le domaine spectral considéré. Pour ce faire, la technique sélectionnée pour la synthèse de ces catalyseurs est le procédé sol-gel en conditions de séchage supercritiques. Ainsi, il s'agira essentiellement de mettre l'accent sur la détermination des performances des catalyseurs selon le domaine spectral, la nature du catalyseur, la nature et la concentration du dopant. La compréhension de leurs propriétés photocatalytiques sous lumière solaire corrélée à leurs caractéristiques physico-chimiques ont été étudiées afin d'identifier les verrous à lever pour améliorer l'efficacité dans le domaine de l'UV et développer des catalyseurs exploitant efficacement le rayonnement visible.

J. M. Herrmann [47] a rappelé, tout d'abord, les principes fondamentaux de la photocatalyse hétérogène basée sur le dioxyde de titane irradié sous UV ainsi que les principales réactions réellement photocatalytiques. Il a utilisé des textiles comme supports de TiO_2 . Ces textiles sont devenus alors « photocatalytiques » en présence de la lumière du proche UV, artificiellement fournie par des lampes UV-visible ou naturellement collectée du Soleil (4 à 5 % du spectre solaire total). Il a obtenu ainsi des textiles autonettoyants, anti-odeurs, antibactériens et désinfectants.

Chapitre II :

Matériels et méthodes

I. Matériels et méthodes

I.1. Polluant étudié

Notre étude expérimentale a été consacrée à l'élimination d'un polluant organique qui est le phénol (Biochem-Chemopharma) de pureté 99% et de masse molaire de $94,11 \text{ g. mol}^{-1}$.

I.2. Catalyseurs (semi-conducteurs)

Dans cette étude trois types de catalyseurs ont été utilisés :

- a. **Monoxyde de zinc (ZnO) commercial** (BIOCHEM Chemopharma) de pureté 99 % et de masse molaire de $81,38 \text{ g. mol}^{-1}$.
- b. **Monoxyde de zinc (ZnO) synthétisé à partir de la calcination de l'acétate de zinc :**

Le ZnO solide a été obtenu à partir de la calcination de 20 g d'acétate de zinc dihydraté (99,5 % de pureté) dans un four à 380°C pendant 2 heures. La température de 380°C a été choisie après une analyse thermique gravimétrique (ATG) (Figure III.1 du chapitre résultats et discussions).

- c. **ZnO modifié (Ag/ZnO)**

La modification du ZnO est effectuée en déposant un métal sur sa surface.

L'addition du Ag sur la surface de ZnO a été réalisée comme suit [1] :

- 1g de ZnO est dispersé dans 50 mL d'eau distillée.
- 2 % de AgNO_3 est ajouté à cette solution.
- Après agitation pendant 1h, un chauffage a été réalisé sous une température élevée (370°C) afin de faire une dénitrification.
- Le produit obtenu est séché dans une étuve à 105°C .
- La poudre obtenue Ag / ZnO est utilisée dans les expériences de la photodégradation.

I.3. La photodégradation

Les expériences de la photodégradation du phénol ont été réalisées dans un dispositif représenté dans la figure II.1.

Dans notre étude, deux types d'irradiations ont été utilisées : irradiation par les lampes UV et par le rayonnement solaire.

Le dispositif de la photodégradation (en utilisant les lampes UV) est une chambre fermée, qui comporte à l'intérieur :

- Un agitateur permettant la dispersion du catalyseur dans la solution phénol, le mélange est mis dans un bécher de 1000ml. L'ensemble est mis sur un support pour régler la distance entre la solution et la lumière émise par les lampes UV.

- Les rayonnements UV proviennent d'un système de trois lampes de marque Phillips TL 6W/07. Ces dernières sont placées au milieu du dispositif (Figure II.1).



Figure II.1 : Dispositif expérimental de la photodégradation avec l'utilisation des lampes UV

Le dispositif de la photodégradation, en utilisant les rayonnements solaires (Figure II.2), est composé d' :

- Un bécher de 1000 mL contenant le mélange catalyseur / solution de phénol.
- Un agitateur permettant la dispersion du catalyseur dans la solution phénol.



Figure II.2 : Dispositif expérimental de la photodégradation sous rayonnement solaire

Le protocole expérimental consiste à introduire dans le réacteur un bécher contenant un volume de 500 ml d'une solution fraîchement préparée du phénol. Cela pour différentes concentrations du phénol, et pour différentes concentrations en catalyseur (ZnO). La solution est laissée à l'obscurité sous agitation magnétique pendant 15 minutes.

Cela une répartition homogène du catalyseur ainsi qu'une bonne dissolution de l'oxygène, qui est nécessaire à l'oxydation [48]

Après 15 minutes d'agitation et avant d'allumer les lampes UV ou d'exposer la solution au rayonnement solaire, un prélèvement correspond à $t = 0$ min est effectué. La solution, qui est maintenue sous agitation, est ensuite irradiée. Des prélèvements sont effectués chaque 30 minute pendant 2 heures.

Avant d'analyser les échantillons prélevés, pour éviter les interférences des particules solides du catalyseur, ces échantillons sont centrifugés pendant 10 minutes à une vitesse de 3000 rpm.

La lecture de la DO est faite en utilisant un spectrophotomètre de modèle UV-mini1240 à une longueur d'onde de 510nm (voir annexe).

I.4. Dosage du phénol

Le dosage du phénol se fait suivant une méthode colorimétrique, selon la norme NF (T90-204), qui consiste à condenser le phénol avec 4-amino antipyrine en présence de ferricyanure de potassium dans une solution tampon alcalin pour former un complexe rougeâtre, son intensité dépend de la concentration du phénol. La courbe d'étalonnage et la méthode de dosage sont présentées en annexe.

Chapitre III :

Résultats et discussions

I. Résultats et discussions

I.1 Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique, ATG, a été réalisée afin d'étudier la décomposition thermique de l'acétate de zinc et la formation de la phase de l'oxyde de zinc.

L'analyse ATG a été effectuée sur un échantillon d'acétate de zinc $((\text{CH}_3\text{COO})_2 \text{Zn} \cdot 2\text{H}_2\text{O})$, de masse égale à 9,6790 mg, entre 25 et 600 °C. L'appareillage utilisé est de marque TGAQ50 V6.Build 181.

Remarque : Masse molaire $(\text{CH}_3\text{COO})_2 \text{Zn} \cdot 2\text{H}_2\text{O} = 219 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

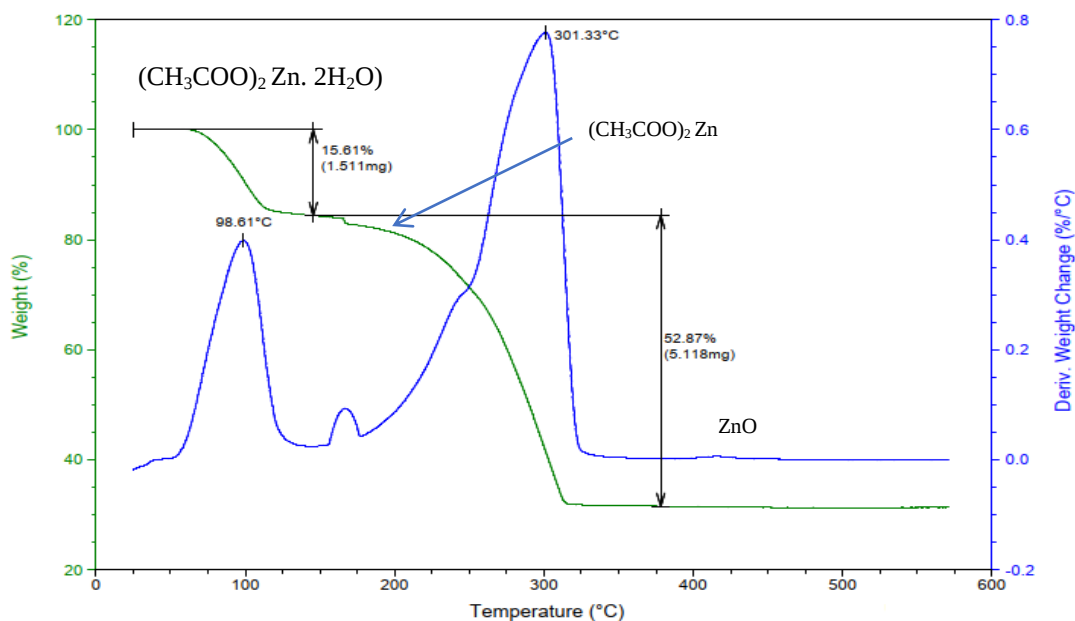
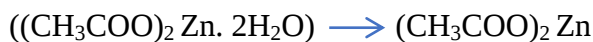


Figure III.1 : Analyse ATG de l'acétate de zinc

Le thermogramme ATG de l'acétate de zinc obtenu (figure II.1) présente deux pertes de masses différentes. La première, située à une température entre 80°C et 125°C, est attribuée à l'élimination de l'eau adsorbée à la surface du composé acétate de zinc :



Le composé montre ensuite une seconde perte de masse intensive vers 300°C, correspondant à la décomposition de l'acétate de zinc $((\text{CH}_3\text{COO})_2 \text{Zn})$ en oxyde de zinc ZnO. Les pertes de masse mesurées sont de 15,61 % et de 52,87 % entre 80 - 125 °C et au environ de 300°C respectivement. Le pourcentage de l'oxyde de zinc formé est 31,52 %.

La somme de ces trois pourcentages est égale à 100 %. En termes de masse, la somme des deux masses perdues plus la masse de l'oxyde de zinc formée est égale à la masse mise au début. Le même résultat a été trouvé par Horzum et al [48].

Ce résultat montre que la calcination de l'acétate de zinc à une température supérieure à 325°C permet l'obtention de l'oxyde de zinc.

Pour cela, la température choisie dans notre étude pour former l'oxyde de zinc est de 380°C.

I.2. Efficacité du procédé photocatalytique

Pour montrer l'efficacité du procédé photocatalytique dans le cas de notre étude (la dégradation photocatalytique du phénol), trois expériences ont été réalisées dont la première expérience est sous irradiation UV (absence de ZnO), la deuxième expérience en présence de ZnO seulement (sans irradiation UV) et la troisième qui comporte et les irradiations UV et le ZnO.

Deux types de catalyseurs ont été utilisés pour les trois expériences

ZnO © : l'oxyde de zinc commercial (ZnO ©)

ZnO (P) : l'oxyde de zinc préparé à partir de la calcination de l'acétate de zinc

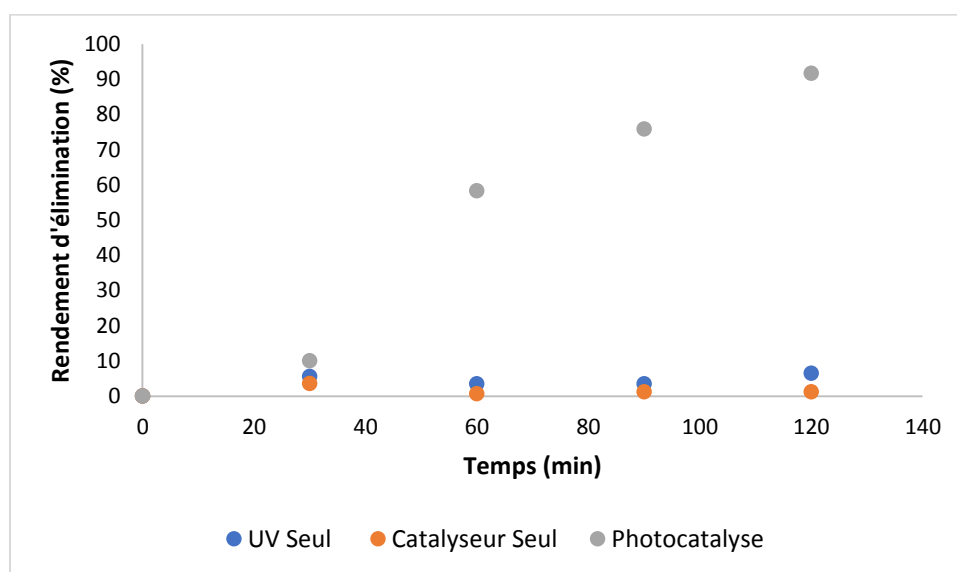


Figure III.2 : Les expériences de la photolyse, adsorption du phénol sur le ZnO© et la photocatalyse.

$[Phénol] = 20 \text{ mg. L}^{-1}$ $[ZnO \text{ ©}] = 2000 \text{ mg. L}^{-1}$ $pH = 6,7$ (non ajusté)

Les figures III.2 et III.3 montrent que sous irradiation UV et en absence de ZnO (commercial ou préparé), le rendement d'élimination du phénol est faible (moins de 2%). La même observation est pour l'expérience avec ZnO (en absence des UV) cela peut confirmer qu'il n'y a presque pas d'adsorption du phénol sur le ZnO pendant les 2h. Cependant la photocatalyse est plus efficace pour la dégradation du phénol, avec un rendement d'élimination qui dépasse 90 %. Le même résultat est obtenu par Vaiano et al. [1].

Vaiano et al. [1] ont étudié l'élimination du phénol dans trois cas différents : en présence des rayonnements UV seulement (photolyse), en présence du catalyseur seulement (adsorption du phénol sur le ZnO) et par photocatalyse en utilisant l'oxyde de zinc. Ils ont remarqué que pour une durée de 1 heure, moins de 2 % du phénol ont été éliminés par photolyse et 5 % ont été éliminés par adsorption sur la surface de catalyseur et une élimination presque totale par photocatalyse.

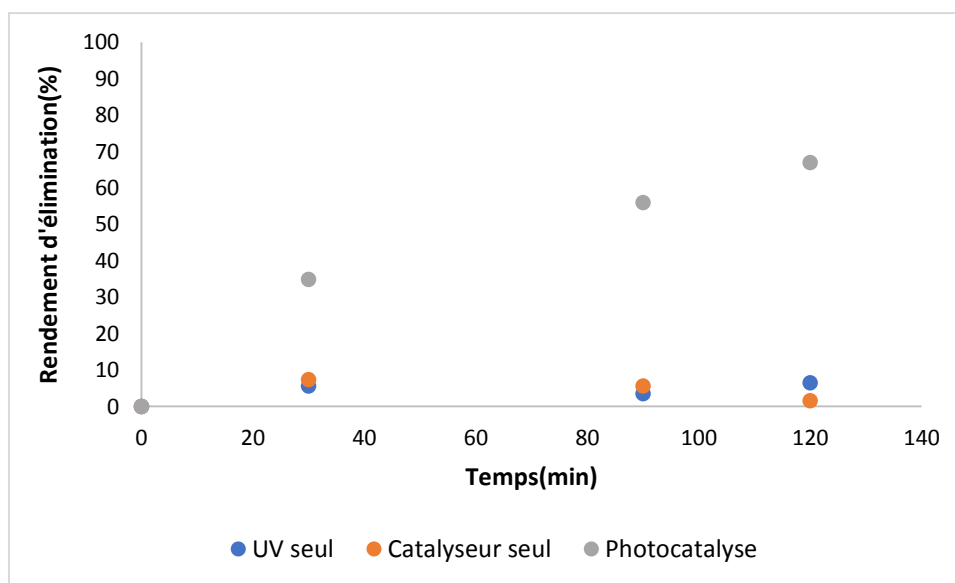


Figure III.3 : Les expériences de La photolyse, l'adsorption du phénol sur le ZnO (P) et la photocatalyse.

$[Phénol]=20mg. L^{-1}$ $[ZnO (P)] = 2000 mg. L^{-1}$ $pH=6,7$ (non ajusté)

À partir de ces résultats, on peut conclure que la photocatalyse offre de grands avantages par rapport à d'autres technologies, tels que la minéralisation totale des polluants, efficacité à dégrader une grande variété de polluants organiques récalcitrants dans l'eau.

I.3. Effet de l'intensité

Les expériences de la photodégradation de $20 mg. L^{-1}$ de phénol dans l'eau distillée et pour une concentration de $2000 mg. L^{-1}$ du ZnO © sous irradiation UV, en utilisant deux et trois lampes, ont été réalisées. Cela pendant un temps d'irradiation de 120 min.

Les résultats obtenus sont représentés sur la figure III.4.

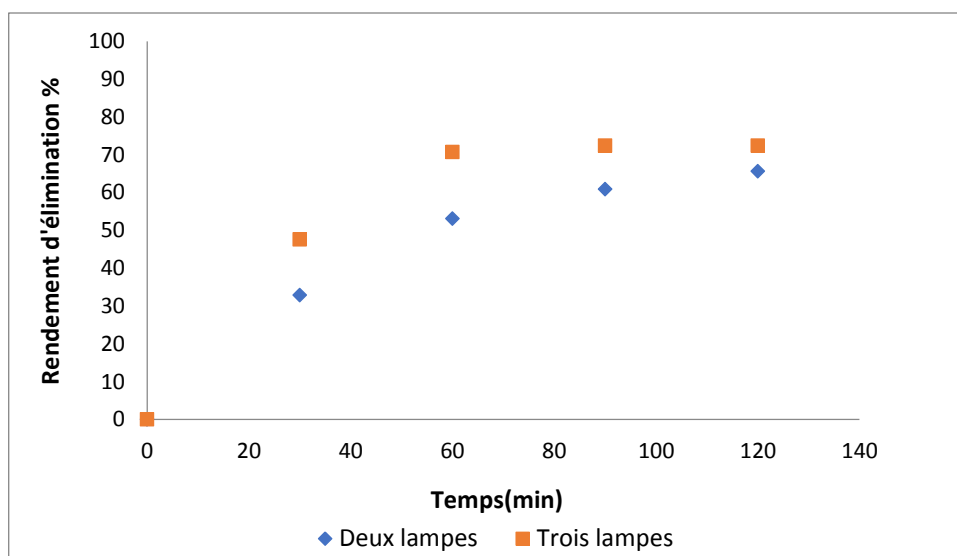


Figure III.4 : Effet de l'intensité lumineuse sur la photodégradation du phénol
 $[Phénol] = 20 \text{ mg. L}^{-1}$ $[ZnO] = 2000 \text{ mg. L}^{-1}$ $pH = 6,7$ (non ajusté)

La figure III.4 montre que d'élimination du phénol est meilleur en utilisant trois lampes UV, comparée à celle avec deux lampes UV. Les rendements d'élimination du phénol dans les deux expériences, avec deux et trois lampes, sont respectivement 65%, 72%.

De point de vue économique, l'utilisation de deux lampes est plus rentable.

Pour la suite de nos expériences, nous avons choisi de travailler avec deux lampes.

III.3. Effet des paramètres expérimentaux

Dans cette partie, nous avons essayé d'optimiser les paramètres qui influent sur la dégradation du phénol en utilisant le ZnO commercial comme catalyseur.

Les paramètres étudiés sont : le pH, la concentration en ZnO, et la concentration en polluant.

III.3.1. Effet du pH

Le pH est l'un des paramètres physico-chimiques du milieu réactionnel ayant un impact considérable sur la dégradation photocatalytique. Il peut affecter à la fois la charge de la surface des particules du photocatalyseur, l'énergie des bandes de conduction ainsi que de valence, les équilibres des réactions radicalaires et éventuellement la nature de polluant à dégrader.

L'effet de ce paramètre a été étudié à travers des expériences réalisées pour trois valeurs de pH, à savoir : pH de 2,6, pH de 6,7 (pH non ajusté) et pH égal à 9. Cela pour déterminer l'influence de ce paramètre sur l'élimination de 20 mg. L^{-1} de phénol, en présence de 2000 mg. L^{-1} de ZnO.

Le pH a été ajusté en versant quelques gouttes : d'une solution d'acide chlorhydrique (HCl à 1 M) pour les milieux acides ou d'une solution de soude caustique (NaOH à 0,5 M) pour les milieux basiques.

La figure III.5 représente les résultats obtenus issu des expériences réalisées.

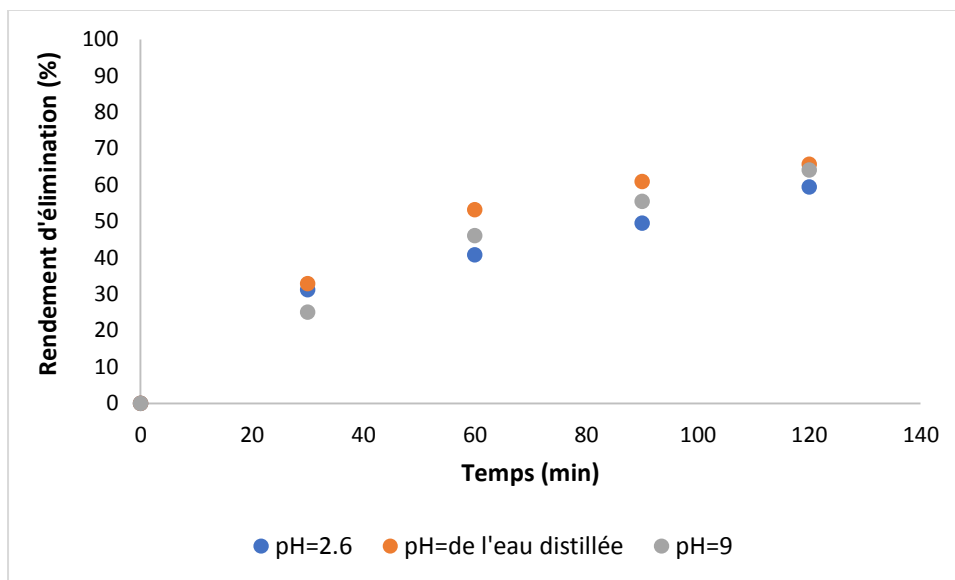


Figure III.5 : Effet du pH sur la photodégradation du phénol

$$[\text{Phénol}] = 20 \text{ mg. L}^{-1} \quad [\text{ZnO } \odot] = 2000 \text{ mg. L}^{-1}$$

Les résultats obtenus montrent que le pH joue un rôle non significatif sur le rendement de dégradation de phénol dans le domaine du pH choisi [2,6 - 9], malgré qu'il influence la vitesse initiale de la photodégradation. À partir de ces courbes, nous pouvons affirmer que l'efficacité de la dégradation photocatalytique du polluant étudié ne dépend pas du pH initial de la solution à irradier. Après 120 min de traitement, les rendements d'élimination obtenus sont : 59 % pour le milieu acide et 64 % pour les solutions à pH de l'eau distillée et pH de 9.

Pour voir l'effet des pH plus basiques sur le procédé, il est recommandé de travailler à des pH supérieurs à 9.

En tenant en compte de l'importance du coût de traitement, il est préférable de travailler avec un pH de 6,7 (pH non ajusté) sans introduire des produits chimiques supplémentaires.

III.3.2. Effet de la concentration en ZnO

L'effet de la quantité du catalyseur constitue l'un des principaux paramètres qui influent la photogradation du phénol, Les expériences ont été réalisées avec des concentrations en ZnO de : 2000 mg. L⁻¹, 1200 mg. L⁻¹ et 400 mg. L⁻¹.

La figure III.6 donne la variation du rendement d'élimination du phénol en fonction de temps. Cela pour les conditions suivantes : Une concentration de 20 mg. L⁻¹ en phénol, un pH de l'eau distillée (pH non ajusté) et différentes concentration en ZnO.

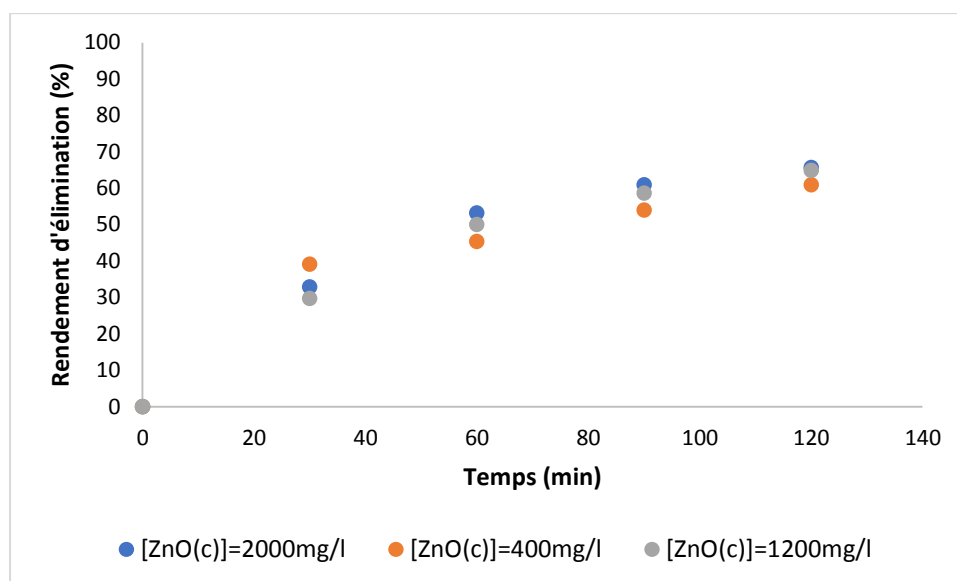


Figure III.6 : Effet de la concentration de ZnO sur la photodégradation du phénol.
[Phénol] = 20 mg. L⁻¹ pH = 6,7 (non ajusté)

Nous observons, d'après la figure III.6, que le rendement d'élimination du phénol augmente légèrement avec l'augmentation de la concentration de ZnO. Nous constatons que pour les concentrations de 1200 mg. L⁻¹ et 2000 mg. L⁻¹, le rendement d'élimination est pratiquement le même. Cela veut dire que la concentration de 1200 mg. L⁻¹ est une valeur limite. Une quantité plus grande que cette valeur limite provoque soit la diminution du rendement d'après Dewidar et al. [50 -51], soit le rendement n'est pas affecté par cette augmentation.

Cela peut être expliqué par le fait qu'une augmentation suffisante de la concentration du catalyseur augmente la formation des paires d'électrons / trous, par conséquent, il y a la génération des radicaux OH[•] qui vont oxyder une gamme très large des polluants. Par contre pour une grande concentration du catalyseur, il y a d'une part difficulté de pénétration du rayonnement (solution opaque) et d'autre part une possible diminution des sites d'adsorption disponibles à la surface des catalyseurs. En effet, lorsque la quantité en catalyseur est élevée, les particules de catalyseur ont tendance à s'agglomérer donc la surface interfaciale entre le milieu réactionnel et le catalyseur diminue [52].

III.3.3. Effet de la concentration du polluant

Dans la dégradation photocatalytique des polluants organiques, l'effet de la concentration en polluant est d'une importance capitale.

Le but de cette étude est d'évaluer l'influence de la concentration initiale en phénol sur l'efficacité du procédé photocatalytique en utilisant le ZnO commercial comme photocatalyseur.

Les expériences ont été réalisées pour différentes concentrations initiales en phénol à savoir : 20, 60 et 100 mg. L⁻¹, tout en maintenant les autres paramètres constants :

- Concentration du catalyseur de 1200 mgL⁻¹ ;
- pH de l'eau distillée (pH non ajusté).

Les résultats obtenus sont représentés sur la figure III.7.

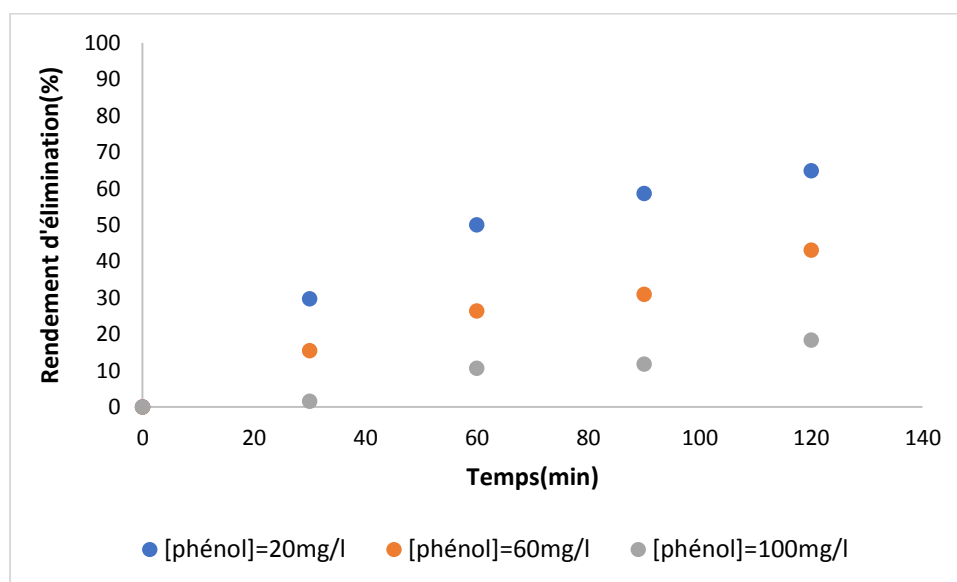


Figure III.7 : Effet de la concentration en polluant sur la photodégradation du phénol.

[ZnO ©]=1200 mg. L⁻¹ pH=6,7(non ajusté)

La figure III.7 indique que le rendement d'élimination est important pour des faibles concentrations en phénol. Un rendement d'élimination de 64,84 % pour une durée de traitement de 2 heures est observé pour une concentration en phénol de 20 mg. L⁻¹ et 18 %, seulement, d'élimination est obtenue pour une concentration de 100 mg. L⁻¹.

Ce résultat peut être expliqué, dans le cas d'une faible concentration en phénol, par la disponibilité d'un plus grand nombre de sites actifs qui conduisent à l'adsorption des molécules d'eau sur les particules de catalyseurs disponibles produisant ainsi des radicaux hydroxyles et menant à un processus rapide d'oxydation [53].

Conclusion

A la fin, l'étude de ces paramètres nous a permis de déterminer les valeurs optimales des paramètres étudiés. Ces derniers sont : une concentration de 20 mg. L^{-1} en phénol, 1200 mg. L^{-1} de ZnO et le pH initial de l'eau distillée (voir la figure III.8).

Ces conditions seront utilisées par la suite dans notre travail.

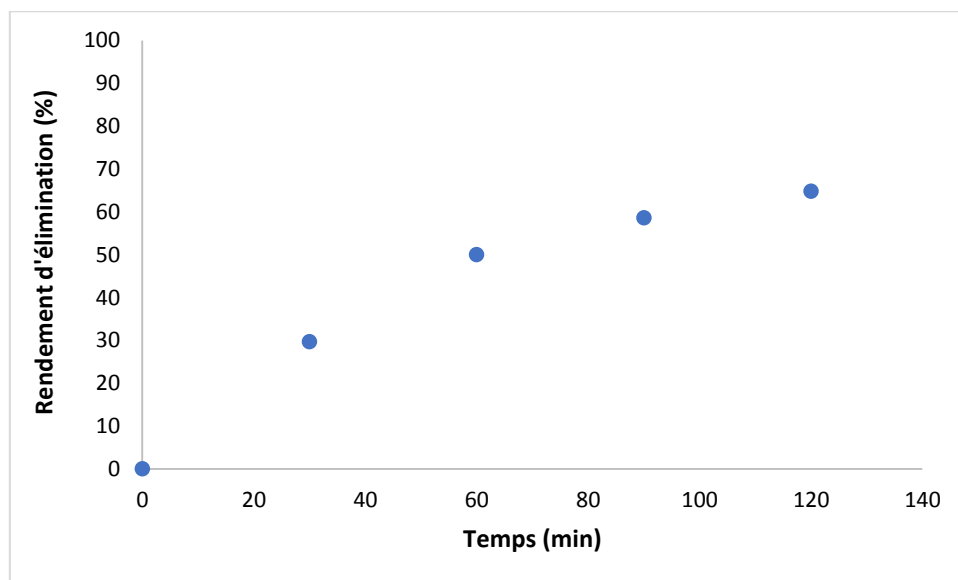


Figure III.8 : Evolution du rendement d'élimination du phénol en fonction du temps pour les valeurs optimales

$$[\text{Phénol}] = 20 \text{ mg. L}^{-1} \quad [\text{ZnO } \odot] = 1200 \text{ mg. L}^{-1} \quad \text{pH} = 6,7 (\text{non ajusté})$$

III.4. Efficacité du ZnO synthétisé

L'étude de l'efficacité du catalyseur ZnO préparé a été réalisée en utilisant les paramètres optimisés à savoir, une concentration de 20 mg. L^{-1} en phénol, 1200 mg. L^{-1} de ZnO, et le pH de 6,7 (initial de l'eau distillée).

La figure III.9 représente l'étude de l'efficacité du catalyseur préparé.

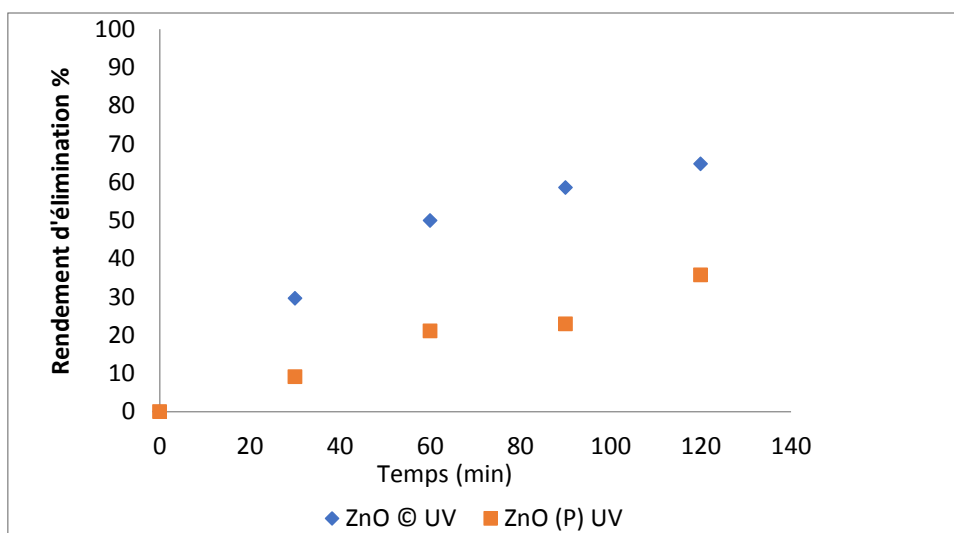


Figure III.9 : Etude de l'efficacité du catalyseur préparé
 $[Phénol] = 20 \text{ mg. L}^{-1}$ $[ZnO] = 1200 \text{ mg. L}^{-1}$ $pH = 6,7$ (non ajusté)

D'après cette figure, on remarque que le catalyseur commercial a donné un rendement d'élimination plus grand comparé à celui du ZnO préparé. Les rendements d'élimination sont respectivement 64,84% et 35,8%. **(À interpréter en présence des analyses de DRX)**

III.5. Comparaison de l'efficacité de la photodégradation en utilisant l'irradiation par des lampes UV et par le rayonnement solaire (RS)

La lumière solaire, gratuite est très répandue, peut constituer une alternative très intéressante pour augmenter l'efficacité du procédé et réduire le coût de traitement (achat de lampes UV, consommation énergétique et entretien du matériel). Pour cela nous avons étudié la faisabilité de ce système en utilisant la lumière solaire.

Cette étude comparative permettra de déterminer l'efficacité photocatalytique de la dégradation du phénol par les lampes UV et par le rayonnement solaire (RS) avec l'utilisation des deux types de catalyseur ZnO© et ZnO (P).

Le mélange réactionnel est exposé à la lumière solaire au niveau d'une plateforme située à l'Ecole Nationale Polytechnique. Les expériences ont été réalisées avec les conditions optimums à savoir : une concentration de 20 mg. L^{-1} en phénol, 1200 mg. L^{-1} de ZnO, et le pH initial de l'eau distillée (pH non ajusté).

III.5.1. Cas de ZnO commercial

La figure III.10 montre les résultats obtenus de la photodégradation du phénol par les lampes UV et par le rayonnement solaire (RS).

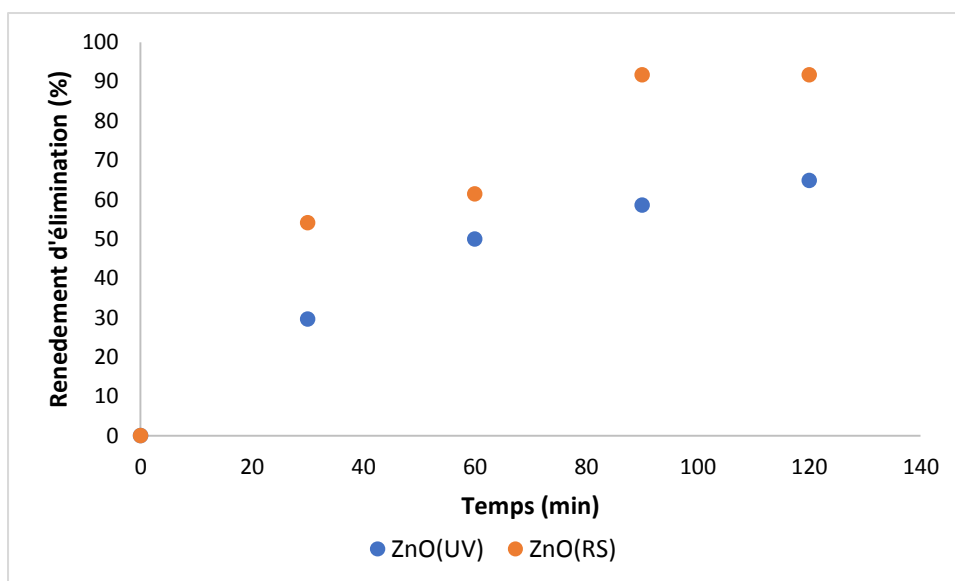


Figure III.10 : Comparaison entre l'irradiation par lampes UV et le RS sur le ZnO©

$[Phénol] = 20 \text{ mg. L}^{-1}$ $[ZnO \text{ ©}] = 1200 \text{ mg. L}^{-1}$ $pH = 6,7$ (non ajusté)

Nous observons, pendant les trente premières minutes de traitement, que le rendement d'élimination du phénol est plus de 50 % en utilisant le RS, contre 29,68 % en utilisant les lampes UV. Au bout de 120 minutes de traitement, la dégradation du phénol était presque totale par irradiation solaire, alors que seulement 64,84 % sont éliminés par les lampes UV. En conclusion, on peut dire que le rayonnement solaire donne des résultats plus satisfaisants que les lampes UV.

III.5.2. Cas de ZnO préparé

La figure III.11 représente les résultats obtenus de la photodégradation du phénol par les lampes UV et par le rayonnement solaire (RS) en utilisant le ZnO préparé.

Les résultats présentés sur la figure III.11 traduisent le rendement d'élimination obtenu pendant 120 minutes de traitement pour la photodégradation du phénol. Nous constatons que plus de 66 % d'élimination sont obtenus en utilisant le rayonnement solaire, tant dis que seulement 34,80 % d'élimination sont obtenus en utilisant l'irradiation par les lampes UV. Ceci confirme l'efficacité du rayonnement solaire dans le processus photocatalytique.

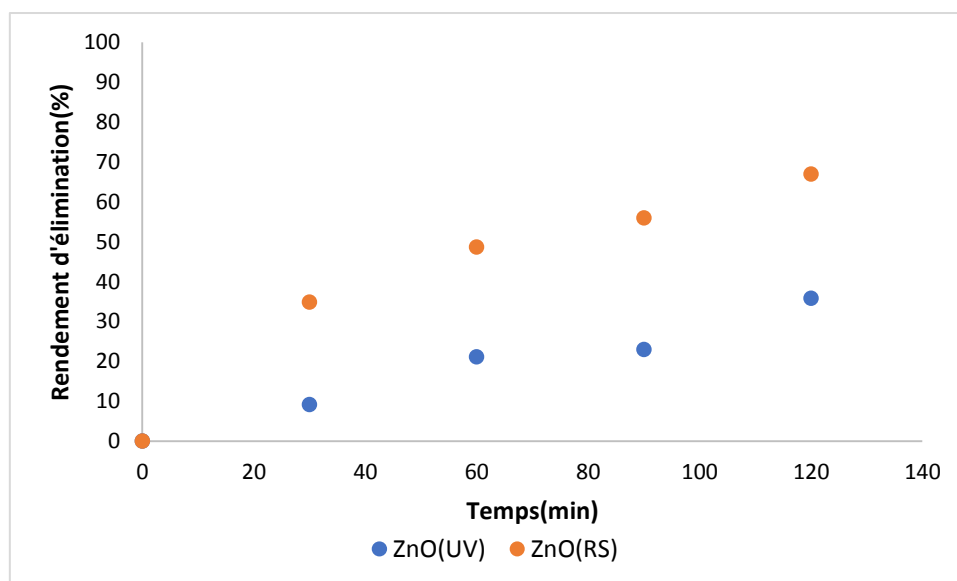


Figure III.11 : Comparaison entre l'irradiation par lampes UV et par le RS sur le ZnO (S).

$[Phénol] = 20 \text{ mg. L}^{-1}$ $[ZnO (P)] = 1200 \text{ mg. L}^{-1}$ $pH = 6,7$ (non ajusté)

Nous pouvons en fin, conclure que dans le cas de ZnO commercial ou celui de ZnO préparé le rayonnement solaire demeure le meilleur choix au vu de son efficacité à dégrader totalement le phénol ainsi économiquement parlant, il est plus rentable.

En outre, il faut aussi noter que le ZnO commercial donne le meilleur rendement d'élimination avec le rayonnement solaire et avec les lampes UV comparé à ZnO préparé.

III.6. Photodégradation du phénol par le Ag / ZnO

Les expériences de la photodégradation du phénol en utilisant le Ag / ZnO ont été réalisées afin de tester l'efficacité de ce catalyseur et d'améliorer le rendement d'élimination.

L'oxyde de zinc utilisé dans la préparation de Ag / ZnO provient des deux oxydes : l'oxyde de zinc commercial et l'oxyde de zinc préparé.

Les résultats sont représentés sur les figure III.12 et figure III.13 :

➤ Cas Ag / ZnO © (commercial)

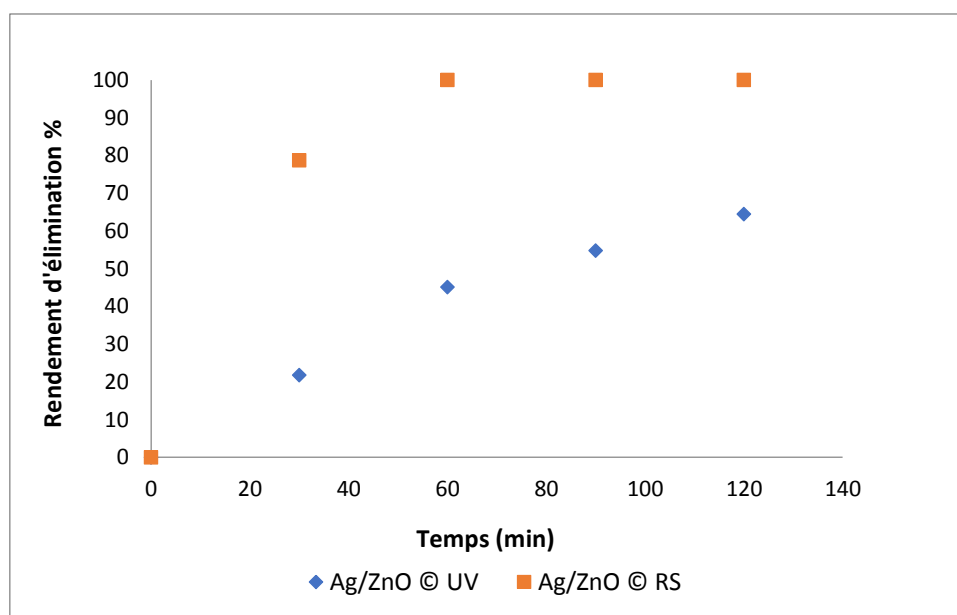


Figure III.12 : Photodégradation du phénol par le Ag / ZnO © en utilisant le rayonnement solaire et l'irradiation par les lampes UV

$[Phénol] = 20 \text{ mg. L}^{-1}$ $[Ag/ZnO (c)] = 1200 \text{ mg. L}^{-1}$ $pH = 6,7$ (non ajusté)

La figure III.12 montre que la photodégradation par le rayonnement solaire en utilisant le catalyseur Ag / ZnO© a donné un meilleur résultat. Un rendement d'élimination de 80 % est enregistré pour un temps de traitement de 30 minutes. Par contre en utilisant l'irradiation par les lampes UV, 65,5 % seulement a été observé au bout de 120 minutes de traitement.

➤ Cas Ag / ZnO (S) (Synthétisé)

En utilisant le Ag / ZnO (préparé) (Figure III.13), on remarque que :

- D'un côté, une amélioration du procédé photocatalytique a été enregistrée dans le cas de l'irradiation par les lampes UV (de 35,8 % à 51,76 %).
- D'un autre côté, une élimination presque totale par le rayonnement solaire pour une durée d'irradiation de 120 minutes.

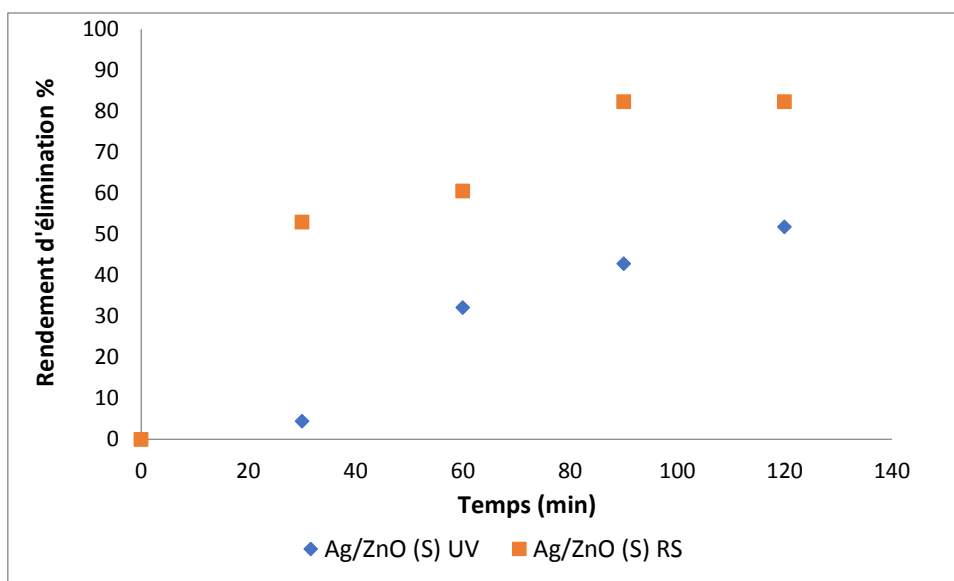


Figure III. 13 : La photodégradation du phénol par le Ag / ZnO (P) en utilisant le rayonnement solaire et l'irradiation par les lampes UV

$[Phénol]=20\text{ mg. L}^{-1}$ $[Ag/ZnO (P)]=1200\text{ mg. L}^{-1}$ $pH=6,7$ (non ajusté)

Ce qu'on peut conclure que la modification apportée sur la surface de ZnO (préparé) a amélioré le procédé photocatalytique. Cette amélioration est due à l'augmentation des performances du semi-conducteur en ajoutant du métal « Ag » sur la surface du ZnO.

Le métal Ag joue le rôle de puits d'électrons, emprisonnant les électrons photoexcités et donc ralentir le processus de recombinaison de paires électron-trou photoinduites [54].

III.7. Comparaison entre les semi-conducteurs utilisés

Une étude comparative, entre les différents catalyseurs utilisés dans cette étude, était faite dans cette partie. Les catalyseurs sont :

- ZnO commercial
- ZnO préparé
- Ag / ZnO ©(commercial)
- Ag / ZnO (P) (préparé)

Les expériences ont été réalisées avec les conditions optimales à savoir : une concentration de 20 mg. L^{-1} du phénol, 1200 mg. L^{-1} du catalyseur, et le $pH=6,7$ (pH non ajusté). La comparaison a été faite en utilisant seulement le rayonnement solaire.

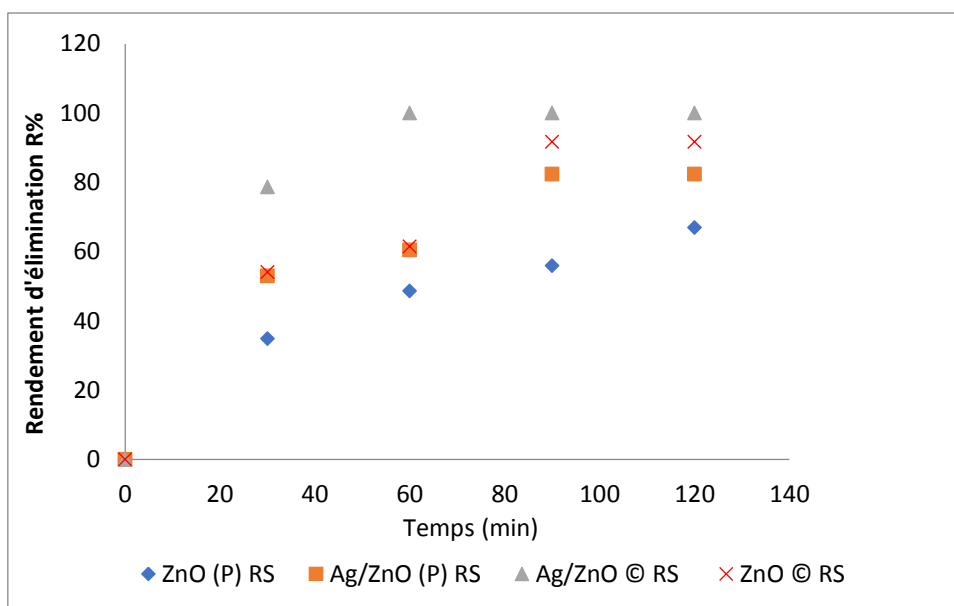


Figure III. 14 : Comparaison entre les catalyseurs utilisés pour la photodégradation du phénol

$[Phénol] = 20 \text{ mg. L}^{-1}$ $[Catalyseur] = 1200 \text{ mg. L}^{-1}$ $pH = 6,7$ (non ajusté)

La figure III.14 montre bien que la photodégradation est meilleure en utilisant le ZnO commercial modifié Ag / ZnO ©, suivi du ZnO© commercial. D'après ce résultat, on peut dire que le ZnO commercial présente des propriétés meilleur que le ZnO préparé.

Conclusion

L'objectif de cette étude était la photodégradation des polluants organiques, notre choix c'est porté sur le phénol. Le procédé photocatalytique permet la diminution de la toxicité du polluant dans l'effluent en augmentant la minéralisation de ce dernier.

Dans un premier temps, un dispositif à l'échelle de laboratoire a été conçu.

La partie expérimentale est scindée en quatre étapes :

Après avoir vérifié l'efficacité du procédé photocatalytique, et déterminé le nombre de lampes à utiliser pour une meilleure intensité, *la première partie* était consacrée à l'optimisation des conditions opératoires du photoréacteur. L'optimisation a été faite sur un catalyseur commercial qui est l'oxyde de zinc (ZnO©).

Les paramètres étudiés sont la concentration en phénol, la concentration en catalyseur et le pH initial de la solution. L'étude de ces paramètres nous a permis de déterminer les valeurs optimales des paramètres étudiés. Ces dernières sont :

- **Concentration en phénol de 20 mg L^{-1} ,**
- **Concentration en catalyseur de 1200 mg .L^{-1} ,**
- **pH initial de l'eau distillée (pH non ajusté)**

Dans la seconde partie, nous avons essayé d'appliquer ces valeurs optimales sur un autre catalyseur, cette fois-ci c'est un catalyseur préparé à partir de la calcination de l'acétate de zinc (ZnO (P)) afin de tester son efficacité et le comparer avec ZnO commercial.

- Le catalyseur commercial à donner un rendement d'élimination plus grande par rapport au ZnO préparé. Les rendements d'élimination sont respectivement 64,84%, 35,8%.

La troisième partie de cette étude et de faire une comparaison entre la photodégradation du phénol (Dans les conditions optimales) en utilisant l'irradiation par des lampes UV et par le rayonnement solaire (RS). Les essais ont été réalisés sur les deux catalyseurs le ZnO © et le ZnO (P)).

- Pour le cas du ZnO ©, au bout de 120 minutes, la dégradation du phénol était presque totale par l'irradiation solaire alors que seulement 64,84 % sont éliminés par les lampes UV.
- Pour le cas du ZnO (P), nous avons constaté que plus de 66 % d'élimination par l'irradiation induit par le rayonnement solaire sont obtenus, tant dis que seuls 34,80% d'élimination sont obtenus par l'irradiation par les lampes UV.

Conclusion

Nous avons constaté que pour le ZnO commercial ou le ZnO préparé, le rayonnement solaire demeure le meilleur choix au vu de son efficacité à dégrader totalement le phénol, ainsi économiquement parlant, il est plus rentable.

En vu d'obtenir un rendement d'élimination du phénol plus élevé en un temps de traitement plus court, la 4ème partie consiste à faire une modification sur la surface des deux catalyseurs (commercial et préparé). Cette dernière consiste à l'ajout d'un métal (Ag) sur la surface des deux catalyseurs. Les expériences ont été faites pour les deux types d'irradiation (solaire et avec des lampes UV).

- La photodégradation par le rayonnement solaire en utilisant le catalyseur Ag / ZnO[©] a donné un meilleur résultat. Un rendement d'élimination de 80 % est enregistré pour un temps de traitement de 30 minutes. Par contre en utilisant l'irradiation par les lampes UV, 65,5 % seulement ont été obtenus pour une durée de 120 minutes.
- En utilisant le Ag / ZnO (préparé), on a remarqué que :
 - D'un côté, une amélioration du procédé photocatalytique a été enregistrée dans le cas de l'irradiation par les lampes UV (de 35,8 % à 51,76%).
 - D'un autre côté, une élimination presque totale par le rayonnement solaire dans une durée d'irradiation de 120 minutes.

La modification apportée sur la surface de ZnO (préparé) a amélioré le procédé photocatalytique. Cette amélioration est due à l'augmentation des performances du semi-conducteur en ajoutant du métal « Ag » sur la surface du ZnO.

Références bibliographiques

1. Vaianoa V., Matarangoloa M., Murciab J.J., Rojasb H., Navíoc J.A., Hídalgo M.C. 2018. Enhanced photocatalytic removal of phenol from aqueous solutions using ZnO modified with Ag. *Applied Catalysis B : Environmental* 225 : 197-206.
2. Djouder R., Laoufi A.N., Bentahar F. 2012. Utilisation des ultraviolets de lumière pour le traitement d'un polluant organique dans l'eau. Le 2^{ème} séminaire international sur les énergies nouvelles et renouvelables.
3. Sanchez-Prado L., Lompart M., Lores M., Garcia-Jares C., Cela R., 2004. Application of solid-phase microextraction to the study of the photochemical behavior of five priority pesticides "on fiber" and aqueous photodegradation. *Journal of chromatography A*, 1047: 271-279.
4. M. Ehtash. 2011. Purification des eaux polluées par du phénol dans un extracteur à disques tournants, Thèse de doctorat, Institut national des sciences appliquées de Rouen, France.
5. Baniemam, M., Moradi, A.M., Bakhtiari, A.R., Fatemi, M.R., Khanghah, K.E., 2017. Seasonal variation of polycyclic aromatic hydrocarbons in the surface sediments of the southern Caspian Sea. *Marine Pollution Bulletin* 117, 478–485. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2017.01.027>.
6. Roussel, 2002. Contribution à l'étude de la partition des HAP entre les phases gazeuse particulaire : validation de la technique de prélèvement par tube DENUDER ANNULAIRE
7. Cornu P. 2012. les polychlorobiphényles : enjeux environnementaux et sanitaires, et bioremédiation, thèse de doctorat, université de Grenoble.
8. Fréry, N., L. Guldner, A. Saoudi, R. Garnier, A. Zeghnoun, et M.L. Bidondo. 2013. "Exposition de la population française aux substances chimiques de l'environnement. Tome 2 - Polychlorobiphényles (PCB-NDL). Pesticides." ; Rapport N° : 978-2-11-131112-1. 178.
9. Bouvier, G, M Le Barbier, O Blanchard, I Momas, et N Seta. 2006. Residential Pesticide Storage and Use in French Households With Children. *Epidemiology* 17 (6) : S368.
10. González-Mariño, I., Rodríguez, I., Quintana, J.B., Cela, R., 2010. Matrix solid-phase dispersion followed by gas chromatography-mass spectrometry for the determination

Références bibliographiques

- of triclosan and methyl triclosan in sludge and sediments. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 398, 2289–2297.
11. Kidd, K.A., Blanchfield, P.J., Mills, K.H., Palace, V.P., Evans, R.E., Lazorchak, J.M., Flick, R.W. .2007. Collapse of a fish population after exposure to a synthetic estrogen. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 104, 8897–8901.
12. Rehman, M.S.U., Rashid, N., Ashfaq, M., Saif, A., Ahmad, N., Han, J.I.. 2015. Global risk of pharmaceutical contamination from highly populated developing countries. *Chemosphere*.
13. Hughes, S.R., Kay, P., Brown, L.E. 2013. Global synthesis and critical evaluation of pharmaceutical data sets collected from river systems. *Environmental Science and Technology*.
14. B. Charriere.1991. Les composés phénoliques marqueur s de la matière organique terrestre dans deux écosystèmes marins : le delta du Rhône et le pro delta de la Têt, Thèse de doctorat, Institut national polytechnique de Toulouse, Université de Perpignan, France .
15. L.A. Pacheco Palencia. 2009. Chemical characterization, bioactive properties and pigments stability of polyphenolics in ACAI (*Euterpe Oleracea* Mart), PhD Thesis, Texas A&M University, U.S.A
16. ETSC. 2008. Seuils de toxicité aiguë." Expertise toxicologique des substances chimiques.
17. "Fiche toxicologique." Institut national de recherche et de sécurité, (2008).
18. Handbook. "Chemistry and physics." Handbook, 84TH, (CRC Press) (2002-2003).
19. ARRIS Sihem Epouse CHEBIRA. 2008. Etude Expérimentale de l'Élimination des Polluants Organiques et Inorganiques par Adsorption sur des Sous-Produits de Céréales, Thèse de doctorat, Université de Constantine.
20. Pan, G, et Kurumada, K-I.. 2008. "Hybrid gel reinforced with coating layer for removal of phenol from aqueous solution." *Chemical Engineering Journal* 138(1-3) : 194-199,
21. Babich, H, et Davis, D. L. Phenol : areview of environmental and health risks. *Journal Regulatory Pharmaceutical Toxicology* 1 : 90-109, (1981).
22. Huang, J., Wang, X., Jin, Q., Liu, Y, et Wang, Y. 2007. Removal of phenol from aqueous solution by adsorption onto OTMAC-modified attapulgite." *Journal of Environmental Management* 84(2) : 229-236.
23. Balaska A. 2015. Etude de la dégradationion du phénol en milieu aqueux en prése

Références bibliographiques

- ence des HPA de type Dawson, thèse de doctorat, Faculté des Sciences de l'Ingénierat, Annaba.
24. Techniques de traitement des eaux -études bibliographiques (123dok.net)
25. <http://www.ecologie.gouv.fr>.
26. W.H. Glaze. 1987. Drinking water treatment with ozone, *Environmental Science & Technology* 21 : 224-230.
27. K. Azrague, S. W. Osterhus, J. G. Biomorgi. 2009. Degradation of PCBA by catalytic ozonation in natural water, *Water Science and Technology* 59 1209-1217.
28. R. Andreozzi, V. Caprio, A. Insola, R. Marotta. 1999. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery, *Catalysis today* 53 :51-59.
29. Ahmed S., Rasul M.G., Brown R., Hashib M.A., 2010. Influence of parameters on the heterogeneous photocatalytic degradation of pesticides and phenolic contaminants in wastewater A: short review. *Journal of Environmental Management* 1-20.
30. Baraka N., 2008. L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation. Thèse de doctorat, Université IBNZOHR, AGADIR.
31. Karunakaran C., Dhanalakshmi R., Gomathisankar P., Manikandan G., 2010. Enhanced phenol-photodegradation by particulate semiconductor mixtures Interparticle electron-jump, *Journal of Hazardous Materials* 176: 799–806.
32. Sarantopoulos C., 2007. Photocatalyseurs à base de TiO₂ préparés par infiltration chimique en phase vapeur (CVI) sur supports microfibres. Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique, Toulouse.
33. Kashif N., Ouyang F., 2009. Parameters effect on heterogeneous photocatalysed degradation of phenol in aqueous dispersion of TiO₂. *Journal of Environmental Sciences* 21: 527–533.
34. Maroga Mboula V., 2012. Devenir de polluants émergents lors d'un traitement photochimique ou photocatalytique sous irradiation solaire. Thèse de doctorat, Ecole des Mines de Nantes (French).
35. Alahiane S., Qourzal S., El Ouardi M., Belmouden M., Assabbane A., Ait-Ichou Y., 2013. Adsorption et photodégradation du colorant indigo carmine en milieu aqueux en présence de TiO₂/UV/O₂ (Adsorption and photocatalytic degradation of indigo carmine dye in aqueous solutions using TiO₂/UV/O₂). *Journal of Materials and Environmental Science*, 4(2) : 239-250.

Références bibliographiques

36. Qamar M., Muneer M., Bahnemann D., 2006. Heterogeneous photocatalysed degradation of two selected pesticide derivatives, triclopyr and daminozid in aqueous suspensions of titanium dioxide. *Journal of Environmental Management*, 80: 99–106.
37. Trabelsi H. .2014. Etude de la dégradabilité et de la toxicité des colorants par ozonation et photocatalyse, thèse de doctorat, Université de Monastir.
38. Herrmann J. M. 2010. Environmental photocatalysis : perspectives for China. *Journal of Science China Chemistry*, vol 53 : p 1831- 1843.
39. Ahmad R., Ahmad Z., Khan A.U., Mastoi N. R., 2016. Photocatalytic systems as an advanced environmental remediation : Recent developments, limitations and new avenues for applications. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4 : 41434164.
40. Tanji K..2020 Elaboration des photocatalyseurs à base de ZnO et ZnO supportés (HAP), thèse de doctorat, université de Fès.
41. Boutra B. 2019. Contribution de la photocatalyse hétérogène à l'élimination de polluants en milieux aqueux, Thèse de Doctorat, Université des sciences et de la technologie Houari Boumediene .
42. Bousnoubra I..2017. Dégradation du colorant AG 25 dans l'eau en présence de nano-Ferrite cobalt par un procédé photocatalytique propre, Mémoire de magister, université Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem.
43. Özgür., Alivov Y.I., Liu C., Teke A., Reshchikov M.A., Do an S., Avrutin V., Cho S.J., Morko H..2005. A comprehensive review of ZnO materials and devices, *J. Appl. Phys.*, 98 : 1–103.
44. Mme Naas Née BAKHA Yamna . 2013.Propriétés optoélectroniques de l'oxyde de zinc préparé chimiquement, phénomènes d'adsorption et application à la détection des gaz, Thèse de doctorat, USTO.
45. Larbah Y.2011. "Elaboration et caractérisation des couches minces conductrices et transparentes pour les cellules solaires de type TCO/ZnS/CIS", thèse magister, USTO.
46. ROSSETA. 2017, synthèse et caractérisation de nanoparticules catalytiques pour une application en photocatalyse hétérogène, thèse de doctorat, Université de Perpignan via Domitia.
47. Jean-Marie Herrmann. 2012. l'actualité chimique - février-mars - n° 360-361.
48. Horzum N., Hilal M.E.H. , Isik T, 2013. Enhanced Bactericidal and Photocatalytic Activities of ZnO Nanostructures Changing the Cooling Route. *New Journal Of Chemistry*.

Références bibliographiques

49. Helali S., 2012. Application de la photocatalyse pour la dégradation des polluants chimique et bactériologiques dans l'eau en utilisant des catalyseurs irradiés par photons de lumière naturelle ou artificielle (UV-A/UV-B). Thèse de doctorat, Université de Claude Bernard, Lyon I.
50. Dewidar H., Nosier S.A., El-Shzly A.H., 2017. Photocatalysed degradation of phenol solution using zinc oxide/UV, *Journal of chemical Health and Safety*.
51. Faisal M., Abu Tariq M., Muneer M., 2007. Photocatalysed degradation of two selected dyes in UV-irradiated aqueous suspensions of titania, *Dyes and Pigments* 72: 233-239.
52. Chekir N., Tassalit D., Benhabiles O., Sahraoui N., Mellal M., 2018. Efficacité des rayonnements solaires pour le traitement des eaux contaminées par des produits biorecalcitants. Le 5ème Séminaire International sur les Energies Nouvelles et Renouvelables.
53. Sampaio M.J. , Lima M.J. , Baptista D.L. , Silva A.M.T. , Silva C.G. , Faria J.L.. 2016. Ag-loaded ZnO materials for photocatalytic water treatment, *Chemical Engineering Journal*.

Annexe

1. L'obtention de la courbe d'étalonnage :

- Préparer une solution de 1g/l de phénol.
- Préparer des dilutions, de manière à obtenir des solutions étalon contenant respectivement
0 - 0,5 – 1 – 1,5-.....5 mg.L⁻¹.
- Prélever 100 ml de chacune de ces solutions, ajuster le pH à 9,5 à l'aide de la solution tampon
- Introduire 1ml de la solution 4- amino-antipyrine ; mélanger le tout immédiatement.
- Ajouter 2 ml de la solution de ferricyanure de potassium ; mélanger de nouveau.
- laisser reposer pendant 5 min pour permettre le développement de la coloration (à Température ambiante).

La figure II.4 montre la courbe donnant la variation de la DO (à 510 nm) en fonction concentration en phénol (mg. L⁻¹).

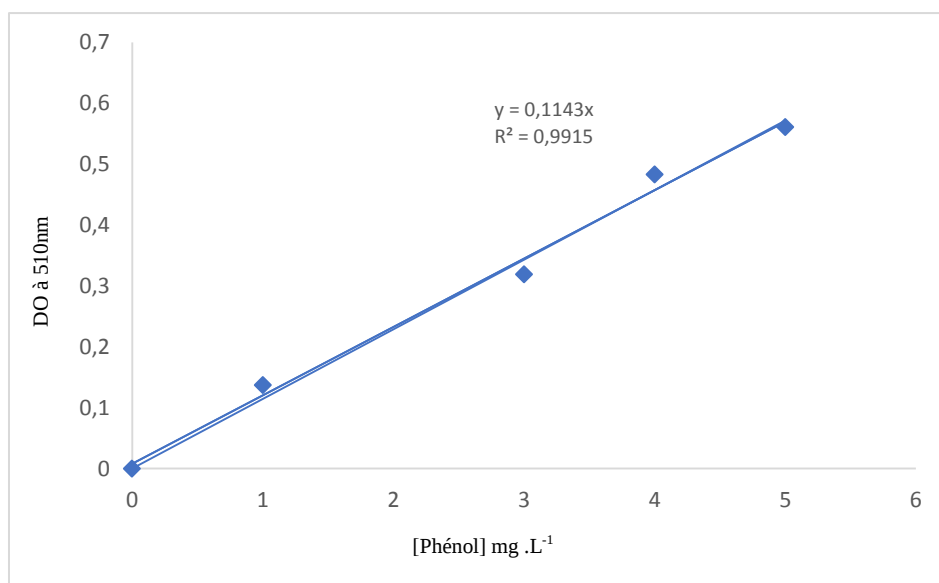


Figure A.1 : Courbe l'étalonnage du phénol

2. Méthode de Dosage du phénol :

- Prélever un échantillon de 10 ml à l'aide d'une pipette.
- Centrifuger l'échantillon (vitesse de 3000 rpm, pendant 10 minutes).
- Filtrer l'échantillon à partir du surnageant, en utilisant une fiole jaugée de 100 ml toute en tenant compte de la limite de détection du phénol de la méthode (5 mg. L⁻¹).
- Mettre les 100 ml de la solution à doser dans un bêcher de 125 ml, ajouter 5 ml de la solution tampon afin d'ajuster le pH à 9,5.

- Ajouter 1ml de la solution 4 amino- antipyrine.
- Ajouter 2ml de la solution de ferricyanure de potassium.
- Nous laissons la coloration se développer à température ambiante pendant 5 min.

L'absorbance de la solution à 510nm est déterminée au spectrophotomètre, et par le biais de la courbe d'étalonnage la concentration en phénol est déterminée.

ملخص:

كان الهدف من هذه الدراسة هو تدهور الملوثات العضوية (الفينول) الموجودة في الماء بواسطة عملية التحفيز الضوئي.

بعد التحقق من فعالية عملية التحفيز الضوئي ، تم اختيار مصباحين في هذا العمل لكثافة أفضل. تم تحسين ظروف تشغيل المفاعل الضوئي على محفز تجاري وهو أكسيد الزنك (ZnO ©). العائد المرتفع للتخلص يتوافق مع ظروف التشغيل التالية: تركيز الفينول 20 مجم / لتر ، تركيز المحفز 1200 مجم / لتر ، الرقم الهيدروجيني الأولي للماء المقطر (الرقم الهيدروجيني = 6.7) حاولنا تطبيق هذه القيم المثلى على محفز محضر من تكليل أسيتات الزنك ((ZnO (S)) لاختبار كفاءته ومقارنته مع ZnO التجاري. المحفز التجاري لإعطاء كفاءة إزالة أكبر مقارنة بـ ZnO_p. كفاءات الإزالة 64.84% ، 35.8% على التوالي. مقارنة بين التحلل الضوئي للفينول (في ظل الظروف المثلى) باستخدام التشعيع بمصابيح الأشعة فوق البنفسجية والإشعاع الشمسي (RS). تم إجراء الاختبارات على محفزين ، ZnO © و ((ZnO (P)). لقد وجدنا أنه بالنسبة إلى ZnO التجاري أو ZnO المركب ، يظل الإشعاع الشمسي هو الخيار الأفضل نظرًا لكفاءته في الفينول المتدهور تمامًا ، وبالتالي من الناحية الاقتصادية ، فهو أكثر ربحية. تم إجراء تعديل على سطح المحفزين (التجاري والاصطناعي). يتكون الأخير من إضافة معدن (Ag) إلى سطح المحفزين. أجريت التجارب لكلا النوعين من الإشعاع (الشمسي ومصابيح الأشعة فوق البنفسجية) وقد أدى التعديل الذي تم إجراؤه على سطح أكسيد الزنك (المركب) إلى تحسين عملية التحفيز الضوئي. يرجع هذا التحسن إلى زيادة أداء أشباه الموصلات بإضافة معدن "Ag" على سطح أكسيد الزنك.

الكلمات المفتاحية: التحفيز الضوئي ، أكسيد الزنك ، تركيب المحفزات

Résumé :

L'objectif de cette étude était la dégradation d'un polluant organique (phénol) trouvé dans les eaux par le procédé photocatalytique.

Après avoir vérifié l'efficacité du procédé photocatalytique, deux lampes ont été choisi dans ce travail pour une meilleure intensité.

L'optimisation des conditions opératoires du photoréacteur a été faite sur un catalyseur commercial qui est l'oxyde de zinc (ZnO©). Un rendement d'élimination élevée correspond aux conditions opératoires suivantes : **Concentration en phénol de 20 mg L⁻¹, Concentration en catalyseur de 1200 mg .L⁻¹, pH initial de l'eau distillée (pH=6,7).**

Nous avons essayé d'appliquer ces valeurs optimales sur un catalyseur préparé à partir de la calcination de l'acétate de zinc (ZnO (S)) afin de tester son efficacité et le comparer à ZnO commercial. Le catalyseur commercial à donner un rendement d'élimination plus grande par rapport au ZnO_p. Les rendements d'élimination sont respectivement 64,84%, 35,8%.

Une comparaison entre la photodégradation du phénol (Dans les conditions optimales) en utilisant l'irradiation par des lampes UV et par le rayonnement solaire (RS). Les essais ont été réalisés sur les deux catalyseurs le ZnO © et le ZnO (S)). Nous avons constaté que pour le ZnO commercial ou le ZnO synthétisé, le rayonnement solaire demeure le meilleur choix au vu de son efficacité à dégrader totalement le phénol, ainsi économiquement parlant, il est plus rentable.

Une modification sur la surface des deux catalyseurs (commercial et synthétique) a été faite. Cette dernière consiste à l'ajout d'un métal (Ag) sur la surface des deux catalyseurs. Les expériences ont été faites pour les deux types d'irradiation (solaire et avec des lampes UV). La modification apportée sur la surface de ZnO (Synthétisé) a amélioré le procédé photocatalytique. Cette amélioration est due à l'augmentation des performances du semi-conducteur en ajoutant du métal « Ag » sur la surface du ZnO.

Mots clés : La photocatalyse. L'oxyde de zinc . la synthèse des catalyseurs

Abstract

The objective of this study was the degradation of an organic pollutant (phenol) found in water by the photocatalytic process.

After verifying the effectiveness of the photocatalytic process, two lamps were chosen in this work for better intensity.

The optimization of the operating conditions of the photoreactor was made on a commercial catalyst which is zinc oxide (ZnO©). A high elimination yield corresponds to the following operating conditions: Phenol concentration of 20 mg L⁻¹, Catalyst concentration of 1200 mg.L⁻¹, initial pH of distilled water (pH=6.7)

We tried to apply these optimal values on a catalyst prepared from the calcination of zinc acetate (ZnO (P)) in order to test its efficiency and compare it to commercial ZnO. The commercial catalyst to give a greater removal efficiency compared to ZnO(P). The removal efficiencies are 64.84%, 35.8% respectively.

A comparison between the photodegradation of phenol (Under optimal conditions) using irradiation by UV lamps and by solar radiation (RS). The tests were carried out on two catalysts, ZnO © and ZnO (P)). We have found that for commercial ZnO or synthesized ZnO, solar radiation remains the best choice in view of its efficiency in totally degrading phenol, thus economically speaking, it is more profitable.

A modification on the surface of the two catalysts (commercial and synthetic) was made. The latter consists of adding a metal (Ag) to the surface of the two catalysts. The experiments were made for both types of irradiation (solar and with UV lamps). The modification made on the surface of ZnO (P) improved the photocatalytic process. This improvement is due to the increase in the performance of the semiconductor by adding metal "Ag" on the surface of ZnO.

Keywords : Photocatalysis, zinc oxide, synthesis of catalysts