

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Ecole Nationale Polytechnique

Département du génie de l'environnement

Projet de fin d'études en vue de l'obtention du
diplôme d'ingénieur d'état en génie de
l'environnement

Intitulé

**Dégradation d'un colorant textile par
photocatalyse hétérogène**

Réalisé par :

ALIM Mohamed Salim

AIT SAADA Salim

Promoteurs :

DJOUDER Radia

GRIB Hocine

Soutenu le 25 juin 2013 devant :

MAMERI Nabil : président de jury

ABDI Nadia : examinatrice

Promotion 2013

A nos pères

Nos mères

Nos frères

Et tous ceux qui nous

sont chers

Remerciements :

Nous commençons par remercier **DIEU** d'avoir eu la bonté de nous entourer de personnes formidables qui ont, chacune à leur façon, et ce, à différentes étapes de notre cheminement, contribué, d'une manière ou d'une autre, à la réalisation de ce mémoire.

En second lieu, nous tenons à remercier notre promotrice M^{elle} Radia DJOUDER pour sa présence et son aide inestimable durant toute la période du travail. Ainsi que M^f Hocine GRIB pour ses précieux conseils qui nous ont permis de mener à bien notre projet.

Des remerciements s'imposent aussi pour M^{lle} Radia CHEMLAL qui nous a approvisionné en dioxyde de titane, ainsi que Mr Ahmed ZAID qui nous a aidé à élaborer le plan factoriel adopté lors d'une partie de notre étude.

Nos vifs remerciements vont également aux membres du jury M^f Nabil MAMERI et M^{me} Nadia ABDI pour l'intérêt qu'ils ont porté à notre recherche en acceptant d'examiner notre travail Et de l'enrichir par leurs propositions. Enfin, nous tenons également à remercier toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

ملخص

الهدف من هذه الدراسة هو اختبار كفاءة عملية التحفيز الضوئي لإزالة صبغة لون سالب هو الميثيل البرتقالي في وسط مائي في مرحلة غير المتجانسة. أجريت هذه الدراسة في نطاق المختبر وعلى نطاق تجريبي. أظهرت عملية التحفيز الضوئي لمحلول مائي من الميثيل البرتقالي مختلطة مع جزيئات ثاني أكسيد التيتانيوم كفاءة كبيرة لإزالته. هذه الفعالية تعود بشكل كبير إلى تركيز الملوثات، وجود الأيونات غير العضوية في وسط التفاعل ودرجة الحموضة الابتدائية. المرحلة البلورية لثاني أكسيد التيتانيوم الأكثر نشاطا في التحفيز الضوئي غير المتجانس هي أناتاسي. **الكلمات المفتاحية:** عمليات الأكسدة المتقدمة، تحفيز ضوئي غير المتجانسة، وثنائي أكسيد التيتانيوم، والميثيل البرتقالي

Résumé

Ce travail a pour objectif de tester l'efficacité de la photocatalyse, dans le processus de décoloration d'un colorant anionique, en l'occurrence, l'orange de méthyle, en milieu aqueux en phase hétérogène. L'étude a été réalisée à l'échelle laboratoire et à l'échelle pilote.

Le processus photocatalytique d'une solution aqueuse d'orange de méthyle mélangée à une suspension de particules de TiO_2 a montré que son élimination est très efficace par ce procédé. Cette efficacité de dégradation de l'orange de méthyle dépend fortement de la concentration du polluant, le pH initial ainsi que la présence d'ions inorganiques dans le milieu réactionnel.

La phase cristalline du TiO_2 la plus active dans la photocatalyse hétérogène est la phase anatase.

Mots clés : procédés d'oxydation avancée, photocatalyse hétérogène, dioxyde de titane, orange de méthyle.

Abstract

The aim of this work has been to test the effectiveness of photocatalysis methods in the discoloration process of a anionic dye, the methyl orange, in aqueous environment in heterogeneous phase. The study has been realized at laboratory and pilot scale.

The photocatalytic process of an aqueous solution of methyl orange mixed with a suspension of TiO_2 particles showed that its elimination is very effective method. The degradation efficiency of methyl orange is highly dependent on the concentration of the pollutant, the initial pH and the presence of inorganic ions in the reaction environment.

The most active crystalline phase of TiO_2 in the heterogeneous photocatalytic is anatase.

Keywords: Advanced oxidation processes, heterogeneous photocatalysis, titanium dioxide, methyl orange.

Sommaire

Introduction générale	1
Chapitre I :Synthèse bibliographique	4
I.1. Généralités sur les colorants	5
I.2. Les colorants textiles	6
I.2.1. Classification des colorants	7
I.2.2. Les colorants azoïques	9
I.3. Contamination des eaux par les colorants	9
I.3.1. Traitement des rejets de l'industrie textile	10
I.4. Les procédés d'oxydation avancée	11
I.4.1. La photocatalyse hétérogène	13
I.5. Réacteurs photochimiques	20
I.6. Les avantages et les inconvénients de la photocatalyse hétérogène	22
Conclusion	23
CHAPITRE II :Techniques expérimentales	24
II.1. Produits utilisés	25
II.1.1. Caractérisation physico-chimique du colorant : Orange de méthyle	25
II.1.2. Les semi-conducteurs	25
II.1.3. Réactifs utilisés	26
II.2. Dispositif expérimental	26
II.2.1. Réacteur de laboratoire	26
II.2.2. Réacteur solaire pilote (Compound parabolic collector)	27
II.3. Procédure expérimentale	28
II.3.1. Mode opératoire	28
II.3.2. Méthodologie expérimentale	29

II.4. Méthode d'analyse.....	32
CHAPITRE III :RESULTATS EXPERIMENTAUX ET DISCUSSIONS	35
III.1. Détermination de la longueur d'onde de l'orange de méthyle	36
III.2. Caractérisation du TiO ₂	37
III.3. Photolyse directe de l'orange de méthyle	38
III.4. Dégradation photocatalytique de l'orange de méthyle	39
III.4.1. Dégradation photocatalytique de l'orange de méthyle dans le réacteur de laboratoire	39
III.4.2. Dégradation photocatalytique de l'orange de méthyle dans un réacteur solaire	43
III.4.3. Influence du type de Dioxyde de titane sur la dégradation photocatalytique de l'orange de méthyle	51
III.4.4. Comparaison de la dégradation photocatalytique de l'orange de méthyle entre le réacteur de laboratoire et solaire	52
Conclusion :	53
Conclusion générale	54
références bibliographiques.....	57
annexes.....	61

LISTE DES FIGURES

- **Figure I.1 :** Nombre de travaux publiés sur les POA depuis 1989
- **Figure I.2 :** Désignation des technologies de traitement des eaux usées selon leurs teneurs en DCO
- **Figure I.4 :** Structure cristallographique de l'anatase
- **Figure I.3 :** Structure cristallographique du rutile
- **Figure I.6 :** Structure cristallographique des phases à haute pression
- **Figure I.5 :** Structure cristallographique du brookite
- **Figure. I.7.** Principe de la photocatalyse
- **Figure II.1:** Montage du réacteur de laboratoire
- **Figure II.2 :** Montage du réacteur pilote
- **Figure II.3 :** Les différentes composantes d'un système
- **Figure II.4 :** La différence d'approche entre la méthode traditionnelle et la méthode des plans d'expérience
- **Figure II.7 :** Spectrophotomètre utilisé lors de l'étude sur le réacteur de laboratoire
- **Figure II.8 :** Spectrophotomètre utilisé pour les analyses sur l'unité pilote
- **Figure III.1 :** Spectre d'absorption de l'orange de méthyle dans un pH libre
- **Figure III.2 :** Spectre d'absorption de l'orange de méthyle dans un pH basique
- **Figure III.3 :** Spectre d'absorption de l'orange de méthyle dans un pH acide
- **Figure III.4 :** Diffractogramme du TiO₂
- **Figure III.5 :** Photolyse de l'orange de méthyle dans le réacteur de laboratoire et solaire
- **Figure III.6 :** Diagramme de Pareto des effets standardisés
- **Figure III.7 :** Plan de surface ajustée
- **Figure III.8 :** Influence de la concentration du dioxyde de titane sur le rendement de la photodégradation
- **Figure III.9 :** Effet de la concentration du TiO₂ sur la dégradation photocatalytique de l'orange de méthyle
- **Figure III.10 :** Evolution de la concentration réduite de l'orange de méthyle au cours du temps pour différentes concentrations initiales.

- **Figure III.11** : Evolution de $\ln(C_0/C)$ en fonction du temps à différentes concentrations initiales de l'orange de méthyle.
- **Figure III.12** : Effet de la concentration initiale sur la vitesse initiale de dégradation Photocatalytique de l'orange de méthyle.
- **Figure III.13** : Evolution de la concentration réduite de l'orange de méthyle au cours du temps pour différents pH
- **Figure III.14** : Evolution de $\ln(C_0/C)$ de l'orange de méthyle au cours du temps pour différents pH
- **Figure III.15** : Comparaison entre la photodégradation entre une eau distillée et une eau de robinet pour une concentration de 4g/L en TiO_2 et 20mg/L de colorant.
- **Figure III.16** : Comparaison entre la photodégradation entre une eau distillée et une eau de robinet pour une concentration de 4g/L en TiO_2 et 5mg/L de colorant.
- **Figure III.17** : Comparaison entre TiO_2 rutile et anatase avec une concentration de 1g/L et une concentration de 5mg/L d'orange de méthyle
- **Figure III.18** : Comparaison entre TiO_2 rutile et anatase avec une concentration de 4g/L et une concentration de 5mg/L d'orange de méthyle

LISTE DES TABLEAUX

- **Tableau I.1** : Principaux groupements chromophores et auxochromes, classés par intensité décroissante
- **Tableau I.2** : Classification tinctoriale des colorants synthétiques
- **Tableau I.3** : Classification chimiques des colorants synthétiques
- **Tableau I.4**: Comparaison des pouvoirs oxydants de divers oxydant chimiques
- **Tableau I.5** : Différents procédés d'oxydation
- **Tableau I.6** : caractéristiques du dioxyde de titane
- **Tableau I.7** : avantages et inconvénients de la photocatalyse hétérogène
- **Tableau II.1** : Caractéristiques de l'orange de méthyle.
- **Tableau II.2** : caractéristique du dioxyde de titane rutile
- **Tableau III.1** : Gammes et niveaux expérimentaux des variables indépendantes d'essais.
- **Tableau III.2** : Résultats du plan central composite (CCD) du rendement de la photodégradation variables d'essais indépendantes dans les unités codées et naturelles avec les réponses observées et prédites
- **Tableau III.3** : valeurs de la constante de vitesse apparente en fonction des différentes concentrations du colorant
- **Tableau III.4** : Distribution des espèces chimiques en fonction du pH
- **Tableau III.5** : Valeurs de la constante de vitesse en fonction des différentes valeurs de pH
- **Tableau III.6** : comparaison des rendements obtenus entre le réacteur de laboratoire et l'unité pilote

INTRODUCTION GENERALE

Introduction Générale

L'eau représente pratiquement les 3/4 de l'espace sur la planète, la quasi-totalité de cette eau est salée, et seulement une partie infime est accessible à l'homme afin d'irriguer ses cultures et d'étancher sa soif. L'eau est l'un des corps chimiques les plus essentiels de notre planète. Le qualificatif d'or bleu apposé à l'eau démontre l'importance que l'humanité accorde à cette ressource. Mais l'eau avant d'être une ressource est une source. C'est la source de la vie car sa seule absence marque la fin de toute existence vivante.

L'eau c'est la vie, mais aussi la mort dans de nombreux cas, si celle-ci est impropre à la consommation. Monsieur Louis Pasteur a dit : 'Nous buvons 90% de nos maladies.'

En effet, Depuis plusieurs décennies, de nombreux phénomènes, liés à l'activité humaine, concourent à multiplier les besoins en eau et compliquent leur gestion ; en l'occurrence l'accroissement démographique, l'urbanisation et le développement industriel...

La pollution de l'eau est devenue donc une réalité incontestable : ses origines sont multiples et diverses ; la pollution causée par le secteur agricole et celle apportée par les rejets urbains, vient s'ajouter une pollution industrielle qui ne cesse de prendre de l'ampleur entraînant ainsi un danger éminent pour la qualité des réserves en eau.

Parmi les industries qui consomment l'eau en grandes quantités, on trouve l'industrie textile qui génère une pollution importante en eaux fortement chargées en colorants acides et basiques, en sels et en adjuvants.

Le traitement des eaux usées a recours à de nombreux procédés dans le but d'éliminer les colorants. Parmi ceux-ci, figurent l'adsorption sur charbon actif, les techniques membranaires, la coagulation – floculation, l'oxydation traditionnelle ainsi que le traitement par voie biologique. Ces procédés ne conduisent pas à la minéralisation totale du colorant, ils ne font, en général, que déplacer la pollution d'une phase à une autre, de plus, certains d'entre eux conduisent à la génération de sous-produits à caractère toxique. Il devient donc nécessaire de développer des méthodes plus efficaces pour le traitement des effluents textiles, permettant une minéralisation complète : les procédés d'oxydation avancée.

Les Procédés d'Oxydations Avancées (POA) sont des méthodes qui reposent sur la formation d'entités chimiques très réactives qui vont décomposer les molécules les plus récalcitrantes en molécules biologiquement dégradables ou en composés minéraux, tels que CO₂ et H₂O.

Ces procédés reposent sur la formation in situ des radicaux hydroxyles OH• qui possèdent un pouvoir oxydant supérieure à celui des oxydants traditionnels, tels que Cl₂, ClO₂ ou O₃. Ces radicaux sont capables de minéraliser partiellement ou en totalité la plupart des composés organiques. La souplesse d'utilisation des POA est liée à la possibilité de produire OH• par différentes techniques.

Parmi celles-ci, on retrouve la photocatalyse hétérogène, particulièrement sur le dioxyde de titane, qui s'est révélée comme un moyen potentiel pour l'élimination des micropolluants présents dans l'eau. La technique repose sur l'excitation d'un semi-conducteur (TiO₂) par une source de lumière ultraviolette en phase aqueuse.

L'objectif de notre étude est de montrer l'efficacité de la photocatalyse hétérogène dans la dégradation photocatalytique des colorants textiles, de déterminer les conditions optimales de dégradation photocatalytique et de minéralisation de l'orange de méthyle (colorant textile) dans deux réacteurs photocatalytiques distincts et de comparer entre les différentes formes du TiO₂ qui sont l'anatase et le rutile.

L'étude à l'échelle laboratoire a été réalisée au laboratoire du département du génie de l'environnement à l'Ecole Nationale Polytechnique, tandis que l'étude à l'échelle pilote s'est faite au centre de développement des énergies renouvelables (CDER) à Bouzareah.

Ce mémoire a été structuré en trois chapitres, le premier étant consacré à l'étude bibliographique sur les colorants et les techniques d'oxydations avancées, le deuxième exposera l'ensemble des méthodes expérimentales et le matériel utilisé, quant au troisième et dernier chapitre, il sera consacré à la présentation des résultats obtenus en ce qui concerne l'étude de l'influence de certains paramètres sur la dégradation photocatalytique de notre colorant, la phase cristalline du dioxyde de titane la plus active dans la photocatalyse hétérogène et la comparaison des rendements constatés entre le réacteur de laboratoire et l'unité pilote.

Une conclusion générale clôturera ce mémoire dans laquelle nous rappellerons les différents résultats obtenus et proposerons aussi des suggestions concernant nos futures orientations de recherche afin d'aboutir à de meilleurs résultats et une meilleure compréhension du phénomène.

CHAPITRE I

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

Chapitre I

Synthèse bibliographique

I.1. Généralités sur les colorants :

L'homme vit dans un monde où tout est coloré, ses vêtements, ses aliments, ses produits cosmétiques, pharmaceutiques, etc.

Ces colorants sont de plus en plus des colorants de synthèse, en raison de leur facilité de synthèse, de leur rapidité de production et de leur grande variété de couleurs si on les compare aux colorants naturels [1].

L'homme a mis des couleurs dans sa vie dès les débuts de son aventure : peintures rupestres d'Altamira et de Lascaux, céramiques mésopotamiennes, vêtements des tombes égyptiennes, décors corporels des populations primitives, etc. Il a d'abord utilisé les pigments des « terres colorées », puis ceux des fibres végétales et animales. Ce n'est qu'en 1856 que William Henry Perkin a découvert la première matière colorante synthétique qu'il l'appela "mauve" et ce en essayant de trouver un remède contre la malaria. L'industrie des colorants synthétiques était alors née [2]. Les premiers colorants dits « azoïques » furent découverts en Grande-Bretagne en 1860.

Aujourd'hui, les colorants de synthèse constituent une véritable industrie et un capital de la chimie moderne. La production mondiale de ces colorants de synthèse est évaluée à 800 000 tonnes/an. Une partie de ces colorants, approximativement 140 000 tonnes/an, sont rejetées lors des étapes de fabrication et coloration des tissus [3]. Les industries textiles, et plus particulièrement les phases de teinture et d'ennoblissement, utilisent principalement des produits chimiques, nuisibles pour la santé, comme certains colorants azoïques cancérigènes, et engendrent une pollution des eaux de surface et des nappes phréatiques.

Les colorants sont employés dans pratiquement tous les domaines : ils sont utilisés pour l'impression et la teinture des fibres textiles, des papiers, des cuirs, des fourrures, des bois, des matières plastiques et des élastomères. Ils servent aussi à préparer des peintures, des encres d'imprimerie, des vernis et comme additifs, à colorer des produits alimentaires et pharmaceutiques. Ils sont utilisés dans l'industrie des cosmétiques, la coloration des métaux (aluminium anodisé), la photographie (sensibilisateurs), la biologie (coloration des

préparations microscopiques), les indicateurs colorés, et certains d'entre eux sont employés en thérapeutique (antiseptiques, antimalariques, etc.) [1].

I.2. Les colorants textiles

Un colorant doit non seulement avoir sa couleur propre, mais aussi la capacité à teindre. C'est justement cette propriété due à l'affinité entre la teinture et la fibre qui est à l'origine des difficultés rencontrées lors du traitement. Naturellement, un colorant synthétique doit répondre à certains critères dans le but de prolonger la durée de vie des produits textiles sur lesquels il est appliqué :

- résistance à l'abrasion ;
- stabilité photolytique des couleurs ;
- résistance à l'oxydation chimique notamment les détergents, et aux attaques microbiennes [1].

Ces caractéristiques lui confèrent une grande persistance dans l'environnement et le rend difficilement biodégradable [4].

Les molécules colorantes, connues aussi sous le nom de chromogènes, se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm). La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophores. La couleur est d'autant plus intense que la capacité de ces groupements à donner un électron est grande. D'autres groupements peuvent intensifier et fixer la coloration, ce sont les auxochromes [1]. Le tableau I.1 donne les groupements chromophores classés par intensité décroissante.

D'une manière générale, un colorant est défini comme étant un produit capable de teindre une substance d'une manière durable. Il possède des groupements qui lui confèrent la couleur: appelés chromophores et des groupements qui permettent sa fixation: auxochromes.

Tableau I.1 : Principaux groupements chromophores et auxochromes, classés par intensité décroissante [1]

Groupes chromophores	Groupes auxochromes
Azo (-N=N-)	Amino (-NH ₂)
Nitroso (-NO ou -N-OH)	Méthylamino (-NHCH ₃)
Carbonyl (=C=O)	Diméthylamino (-N(CH ₃) ₂)
Vinyl (-C=C-)	Hydroxyl (-HO)
Nitro (-NO ₂ ou =NO-OH)	Alkoxy (-OR)
Thiocarbonyl (>C=S)	

I.2.1. Classification des colorants

Les colorants peuvent être classés selon une classification chimique ou une classification tinctoriale, la première est fonction de la structure chimique du colorant, plus précisément de la nature de son groupe chromophore [5], la seconde quant à elle est basée sur le mode d'utilisation et d'application de la couleur qui dépend à son tour du groupe auxochrome [6].

I.2.1.1. Classification tinctoriale

Le tableau I.2 dresse la classification des colorants synthétiques basée sur le mode d'utilisation et le domaine d'application.

Tableau I.2 : Classification tinctoriale des colorants synthétiques

Type	Description
Les colorants acides ou anioniques.	- Très solubles dans l'eau grâce à leurs groupes sulfonate ou carboxylate. ils permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide.
Les colorants basiques ou cationiques	- Une bonne solubilité dans l'eau, les liaisons se font entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres ; - Ils ont une affinité directe pour la laine et la soie et peuvent être utilisés sur le coton.
Les colorants de cuve	- Colorants insolubles dans l'eau, appliqués sur la fibre après transformation par réduction alcaline en leucodérivés ; - La teinture se termine par la réoxydation <i>in situ</i> du colorant sous sa forme insoluble initiale ; - Réputés pour leur bonne résistance aux agents de dégradation (lavage, rayons solaires), les colorants de cuve sont largement utilisés à l'image de l'indigo pour la teinture des articles jean ou denim.
Les colorants directs	Ils sont capables de former des charges positives ou négatives électrostatiquement attirées par les charges des fibres.
Les colorants à mordants	Ils contiennent généralement un ligand fonctionnel capable de réagir fortement avec un sel d'aluminium, de chrome, de cobalt, de cuivre, de nickel ou de fer pour donner différents complexes colorés avec le textile.
Les colorants réactifs	- Solubles dans l'eau, leur appellation est liée à la présence d'une fonction chimique réactive, de type triazinique ou vinylsulfone, assurant la formation d'une liaison covalente forte avec les fibres ; - Ils entrent de plus en plus fréquemment dans la teinture du coton et éventuellement dans celle de la laine et des polyamides.

Les colorants développés ou azoïques insolubles	appelés aussi colorants au naphthol, sont formés directement sur la fibre. Cette classe de colorant permet d'obtenir des teintures très solides de manières générales sur fibres cellulosiques. Les nuances reproduites seront généralement dans les tons foncés, bien que des nuances claires puissent être obtenues.
Les colorants dispersés	<ul style="list-style-type: none"> - Appelés aussi plastosolubles, ils sont très peu solubles dans l'eau et ils sont appliqués sous forme d'une fine poudre dispersée dans le bain de teinture. Ils sont en mesure, lors d'une teinture à haute température, de diffuser dans les fibres synthétiques puis de s'y fixer ; - Les colorants dispersés sont des colorants développés pour la teinture des fibres artificielles et synthétiques.

I.2.1.2. Classification chimique

Le tableau I.3 représente la classification des colorants selon leur structure chimique.

Tableau I.3 : Classification chimiques des colorants synthétiques

Type	description
Colorants azoïques	On nomme « azoïques » les composés caractérisés par le groupe fonctionnel azo (-N = N-) unissant deux groupements alkyles ou aryles identiques ou non (azoïque symétrique et dissymétrique). Ils sont impliqués dans un large éventail de domaines : textile, imprimerie, alimentaire, cosmétique et pharmaceutique, on peut aussi obtenir presque toutes les nuances du spectre (du jaune au bleu, au vert et même au noir).
Les colorants anthraquinoniques	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.
Les colorants indigoïdes	Tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues sélénié, soufré et oxygéné du bleu indigo provoquent d'importants effets hypsochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise.
Les colorants xanthènes	Ils sont dotés d'une intense fluorescence. Peu utilisés en tant que teinture, leur usage est bien établi comme marqueurs lors d'accidents maritimes ou comme traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines, des flux de rejets, etc.
Les colorants nitrés et nitrosés	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 groupe nitro (-NO ₂) en position ortho par rapport à un groupement électrodonneur (hydroxyle ou groupes aminés).
Les phtalocyanines	Ils ont une structure complexe basée sur l'atome central de cuivre. Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.).

I.2.2. Les colorants azoïques :

Ils constituent la famille la plus importante sur le plan des applications qui représentent plus de 50 % de la production mondiale de matières colorantes [7-10]. Ils sont impliqués dans un large éventail de domaines : textile, imprimerie, alimentaire, cosmétique et pharmaceutique [11]. L'industrie textile représente la partie majeure du marché de ces colorants [12].

On nomme « azoïques » les composés caractérisés par le groupe 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 groupe chromophore azo (-N = N-) l'introduction de ces groupes azo entre deux noyaux aromatiques déplace le spectre d'absorption du benzène vers les grandes longueurs d'onde de telle sorte que la couleur apparaît (effet bathochrome). L'introduction de groupes amines ou phénols a également un effet bathochrome, de même que la multiplication des groupes azoïques, aussi peut-on obtenir presque toutes les nuances du spectre (du jaune au bleu, au vert et même au noir) [1].

I.3. Contamination des eaux par les colorants :

La présence de colorants dans les rejets de l'industrie textile pose un problème pour l'environnement, car ces colorants sont dans la plupart du temps toxiques, non biodégradable et résistants à la destruction par les méthodes de traitement physico-chimiques classiques [13-16]. En effet, les rejets d'effluents des industries textiles, chargés en colorants, peuvent nuire considérablement aux espèces animales, végétales ainsi qu'aux divers microorganismes vivant dans ces eaux. Cette toxicité pourrait être liée à la diminution de l'oxygène dissout dans ces milieux. Par ailleurs, Leur très faible biodégradabilité, due à leur poids moléculaire élevé et à leurs structures complexes, confère à ces composés un caractère toxique pouvant être élevé ou faible. De plus, les colorants ont un effet néfaste sur les eaux qui les contiennent, on parle surtout de l'eutrophisation et de la sous oxygénation sans oublier l'atteinte aux caractéristiques organoleptiques des eaux en question.

Mais les dangers les plus éminents concernent naturellement la santé humaine. En effet, même si la plupart des colorants ne sont pas toxiques directement, une portion significative de leurs métabolites l'est [17]. Leurs effets mutagènes, tératogène ou cancérogène apparaissent après dégradation de la molécule initiale en sous-produits

d'oxydation : amine cancérigène pour les azoïques [18], leuco-dérivé pour les triphénylméthanes [19].

Le traitement des eaux résiduaires des industries utilisant les colorants doit être adapté à chaque cas particulier ; les possibilités suivantes entrent notamment en ligne de compte :

- Détoxication : traitement par des réactifs de précipitation,
- Déshuilage : épuration mécanique,
- Neutralisation: décoloration,
- Extraction: épuration biologique,
- Evaporation : compensation en volume et en concentration.

Pour que le traitement soit bien fait, il est préférable dans des cas spéciaux :

- ✓ D'évacuer et de traiter séparément les diverses fractions d'eaux résiduaires polluées ;
- ✓ De récupérer les solvants organiques ;
- ✓ De neutraliser les influents acides [20].

I.3.1. Traitement des rejets de l'industrie textile :

Le traitement des eaux contaminées, se fait en deux étapes successives :

- La première étape consiste à éliminer la pollution insoluble par l'intermédiaire de prétraitements (dégrillage, dessablage, déshuilage..) et/ou par une séparation solide - liquide par des traitements physico-chimiques.
- La deuxième étape se divise en trois types : Physique, Chimique et biologique [21,22]:

Traitement physique

- Méthodes de précipitation (coagulation, floculation, sédimentation) ;
- Adsorption (sur charbon actif) ;
- Osmose inverse, filtration ;
- Incinération.

Traitement chimique

- Oxydation (oxygène, ozone, oxydants tels que NaOCl, H₂O₂) ;
- Réduction (Na₂S₂O₄) ;
- Méthode compleximétrique ;
- Résine échangeuse d'ions.

Traitement biologique

- Traitement aérobie ;
- Traitement anaérobie.

Mais ces procédés ne conduisent pas à la minéralisation totale du colorant, ils ne font, en général, que déplacer la pollution d'une phase à une autre; il devient donc nécessaire de développer une méthode plus efficace pour le traitement des effluents du textile, permettant une minéralisation complète tel que les procédés d'oxydation avancée.

I.4. Les procédés d'oxydation avancée

La plupart des colorants utilisés dans l'industrie textile, sont toxiques et non biodégradable et ne sont pas détruits par les traitements physico-chimiques et biologiques classiques, c'est pourquoi le recours à de nouvelles techniques qui permettraient une minéralisation totale de ces polluants toxiques pour l'homme et l'environnement est devenu nécessaire. Dans ce cadre, de nouveaux procédés font l'objet d'un grand intérêt au cours des deux dernières décennies, en l'occurrence les procédés d'oxydation avancées (POA).

Les Procédés d'Oxydation Avancée (POA) sont des procédés de traitement des eaux, dans des conditions de pression et de température ambiantes générant des radicaux fortement réactifs (spécialement des radicaux hydroxyles) en quantité suffisante pour effectuer la purification de l'eau [23].

Les techniques d'oxydation avancée sont des procédés de traitement qui peuvent être appliqués aussi bien pour les effluents liquides que gazeux. Elles font partie de la dernière génération de techniques mises au point dans ce domaine. Ces techniques ont connu une évolution fulgurante au cours de ces 20 dernières années comme le montre la figure I.1.

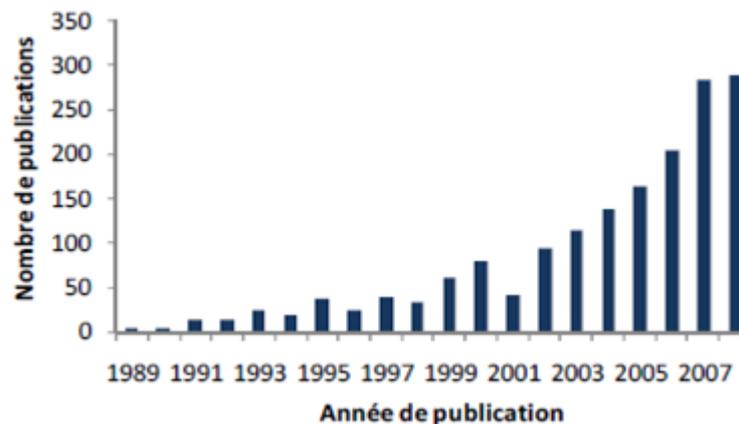


Figure I.1 : Nombre de travaux publiés sur les POA depuis 1989 [24].

Elles visent à minéraliser totalement les polluants organiques en CO₂, H₂O et matières inorganiques, elles constituent donc une solution complète pour l'élimination de

la pollution aqueuse sans mener à la création de composés secondaires difficilement éliminables par la suite à l'instar des procédés physico chimiques (séparation ou transfert de matière) de plus , ces techniques offrent la possibilité de travailler à des conditions ambiantes de température et de pression.

Les procédés d'oxydation avancée reposent tous sur le même principe de base: la formation in situ de radicaux hydroxyles OH^\bullet qui possèdent un pouvoir oxydant nettement supérieur à celui des oxydants traditionnels comme le montre le tableau I.4. De plus ils présentent des avantages par rapport aux autres oxydants utilisés dans le traitement des eaux car ils répondent à un ensemble de critères d'exigence en particulier :

- pas de polluants secondaires ;
- non toxiques ;
- non corrosifs pour les équipements ;
- les plus rentables possibles ;
- relativement simples à manipuler.

Tableau I.4: Comparaison des pouvoirs oxydants de divers oxydant chimiques

Oxydant	Pouvoir oxydant, E_0 (V/ENH)
F_2	3.03
OH^\bullet	2.80
O^\bullet	2.42
O_3	2.07
H_2O_2 (milieu acide)	1.78
H_2O	1.70
Cl_2	1.36
O_2	1.23

Les POA offrent différentes possibilités pour la formation des radicaux hydroxyles, l'activation peut être de nature catalytique, électrochimique et/ou photochimique. Le Tableau I.5 présente une classification possible des POA en distinguant les procédés photochimiques des autres.

Tableau I.5 : Différents procédés d'oxydation

Photochimiques	Non-Photochimiques
$\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	O_3 à pH élevé (>8.5)
O_3/UV	$\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$
$\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	O_3/US
$\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}_2^+/\text{UV}$ (photo-Fenton)	$\text{O}_3/\text{Charbon Active}$
UV/TiO_2	$\text{O}_3/\text{Catalyse}$

H ₂ O ₂ /TiO ₂ /UV O ₂ /TiO ₂ /UV UV/US (ultrasons) H ₂ O/UV	Fe ₂ ⁺ /H ₂ O ₂ (Procédé Fenton) Electro-Fenton Pulsed Plasma US US/H ₂ O ₂ Micro-ondes
--	--

Si ces techniques présentent un inconvénient c'est sans doute le fait qu'ils soient inappropriés aux rejets avec de grandes masses polluantes ; leur usage convient surtout aux rejets avec des valeurs de DCO (demande chimique en oxygène) inférieures à 5 g/L car des valeurs supérieures à celle ci nécessitent une consommation relativement importante de réactifs. c'est la raison pour laquelle on opte pour l'oxydation humide ou même l'incinération qui s'avèrent être plus efficaces et plus appropriés pour le traitement des eaux fortement chargées en polluants [25].

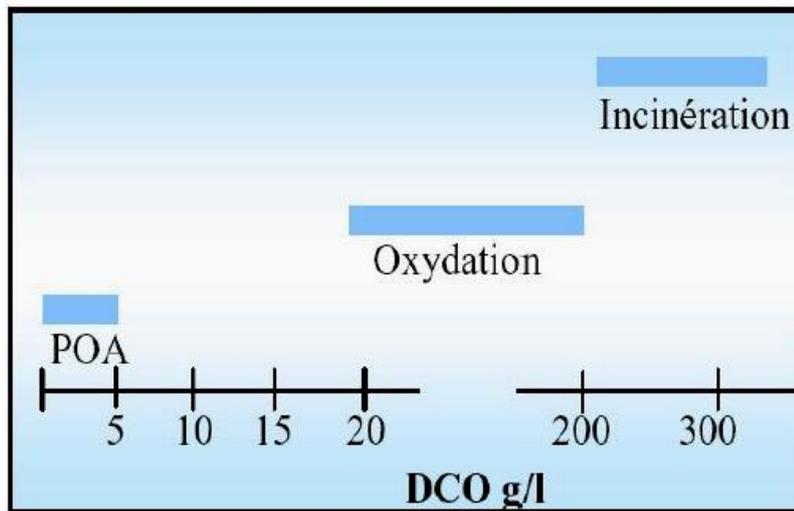


Figure I.2 : Désignation des technologies de traitement des eaux usées selon leurs teneurs en DCO [25].

Dans le cadre de notre recherche, on va s'intéresser à un des procédés photochimiques d'oxydation avancée, autrement dit : la photocatalyse hétérogène.

I.4.1. La photocatalyse hétérogène :

La catalyse est l'accélération d'une réaction chimique par le biais de la présence d'une substance appelée catalyseur, celle ci se retrouve intacte à l'issue de la réaction. Le catalyseur est utilisé en très petites quantités par rapport aux produits réactifs en présence.

D'après l'IUPAC (Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée), la photocatalyse est le domaine de la catalyse qui fait intervenir la lumière comme moyen d'activation du catalyseur. Plus généralement il est possible de définir le concept de

photocatalyse à travers les réactions chimiques dites photocatalytiques induites par l'absorption de photons (énergie lumineuse) par un photocatalyseur.

Un catalyseur est une substance qui augmente notablement la vitesse d'une réaction sans être transformée de manière définitive. L'action du catalyseur consiste à l'abaissement de l'énergie nécessaire à la réaction appelée énergie d'activation. Par contre, il n'a aucune action sur la thermodynamique de la réaction. En photocatalyse, le catalyseur utilisé est un semi-conducteur et est appelé photocatalyseur. Il existe une multitude de photocatalyseurs: selon qu'ils soient solubles ou insolubles dans le milieu réactionnel, on parlera de photocatalyse homogène et hétérogène respectivement [26].

Les semi-conducteurs sont des matériaux présentant une conductivité électrique intermédiaire entre les métaux et les isolants. Cette conductivité croît sous l'effet de la chaleur, d'une irradiation, d'un champ électrique ou à cause de la présence au sein du semi-conducteur de certains atomes d'impuretés. Un semi-conducteur peut manifester une large variété d'arrangements atomiques, il possède quasiment, une structure cristalline (structure cubique diamant) où chaque atome est tétraédriquement lié à quatre autres atomes [27, 28].

Un semi-conducteur possède, comme les isolants, une bande d'énergie interdite entre sa bande de conduction et de valence. Cependant, sous l'effet d'un apport énergétique (élévation de température, champ magnétique, absorption de lumière), supérieur ou égal à la largeur de la bande interdite " Gap" correspondante à l'énergie E_g , certains de ces électrons de valence (liés à leurs atomes) peuvent être promus dans la bande de conduction et devenir des électrons de conduction. La place laissée vacante dans la bande de valence est appelée lacune électronique ou « trou ». Il y a formation d'une paire électron/trou. Si, au cours de son déplacement, l'électron de conduction ainsi formé reprend sa place originale dans la bande de valence, on parle de recombinaison directe électron/trou. C'est la largeur de la bande énergétique interdite entre la bande de valence et de conduction qui va déterminer quelle longueur d'onde d'un rayonnement lumineux (donc énergie (eV)), le semi-conducteur pourra absorber.

I.4.1.1. Choix du semi- conducteur en photocatalyse hétérogène

Les études en photocatalyse s'intéressent à deux sortes de semi conducteurs : les oxydes métalliques (TiO_2 et ZnO) d'un côté et les calogènes (Cds..) de l'autre. Les oxydes métalliques se distinguent par leur résistance à la corrosion, leur stabilité et leur non toxicité. De plus, ils possèdent une structure électronique à faible bande interdite

expliquant ainsi leur large utilisation en photocatalyse. Des applications en photocatalyse s'intéressent aussi aux calogènes car ils présentent une faible bande interdite sauf qu'ils se corrodent facilement. De plus, il y'a un relargage d'ions toxiques tels que le Cd_2^+ , ce qui les rend inutilisables a des fins dépolluantes.

I.4.1.2. Le dioxyde de titane TiO_2

Le procédé de photocatalyse hétérogène appliqué au traitement de l'eau s'est surtout développé autour du dioxyde de titane grâce aux avantages considérables que ce composé présente [29] :

- il est stable d'un point de vue photochimique ;
- il est inerte chimiquement et biologiquement ;
- il n'est pas onéreux et réutilisable ;
- il est non toxique ;
- l'utilisation d'additifs n'est pas nécessaire ;
- il favorise la photodégradation d'une large gamme de polluants d'intérieur à pression et température ambiante ;
- Il n'induit pas de résistance au transfert de masse ;
- TiO_2 peut mener à la minéralisation du carbone organique en CO_2 .

L'oxyde de zinc (ZnO) pourrait lui aussi être un photocatalyseur de grand intérêt puisqu'il représente une forte activité photocatalytique aussi bien dans le domaine de l'UV que celui du visible, mais il souffre de la photo-corrosion tout comme les calogènes. Les réactions de photo-corrosion sont des réactions de compétition et affaiblissent l'activité photocatalytique.

Le dioxyde de titane est donc le semi conducteur le plus utilisé et le plus étudié dans le domaine de la photocatalyse hétérogène, il peut être utilisé soit sous forme de poudre dans l'eau (destruction de polluants, pesticides, colorants) avec séparation et recyclage en fin de traitement, soit sous forme déposée sur support (fibres de verre, tissus, plaques).

Les propriétés et les applications exceptionnelles de TiO_2 dépendent de son état cristallin de phase, sa dimension et sa morphologie [30]. Les caractéristiques du TiO_2 sont résumées dans le tableau I.6.

Tableau I.6 : caractéristiques du dioxyde de titane

Caractéristiques physiques	Densité (g.cm ⁻³)	4.05
	Porosité apparente (%)	0
Caractéristiques thermiques	Conductivité thermique à 20°C (Wm ⁻¹ .K ⁻¹)	2.5-5.0
	Expansivité thermique, 20-1000°C (x.10 ⁻⁶ K ⁻¹)	8-10
	Point de fusion (°C)	1850
Caractéristiques électriques	Constante diélectrique	80-100
Résistances chimiques	Acides concentrés	Passable
	Acides dilués	Bonne
	Alcalins	Mauvaise
	Métaux	Mauvaise

I.4.1.2.1. Structure du dioxyde de titane

Le dioxyde de titane existe sous différentes formes allotropiques [31], c'est-à-dire des réseaux cristallins de même formule chimique mais de configurations géométriques différentes. Certaines sont naturelles : anatase, rutile, brookite, d'autres sont obtenues sous haute-pression à partir du rutile. Seuls le rutile et l'anatase jouent un rôle dans les applications du TiO₂.

L'oxyde de titane appartient à la grande famille des oxydes Ti_nO_{2n-1} [32], mais il existe aussi sur un domaine de composition non stœchiométrique de formule générale TiO_{2-x} ou TiO_{2+x}. Les structures (rutile et anatase) possèdent un réseau tétraédrique, ou chaque ion Ti⁴⁺ est au centre d'un octaèdre formé par six ions O₂⁻, ces deux structures diffèrent l'une de l'autre, par la distorsion et l'enchaînement de chaque octaèdre. Pour le rutile, chaque octaèdre d'oxygène, est en contact avec dix autres, alors que dans la structure anatase, chaque octaèdre d'oxygène possède huit voisins [33]. Les figures I.3-I.6 illustrent les structures du rutile, de l'anatase, du brookite et des phases obtenues à hautes pressions respectivement [33].

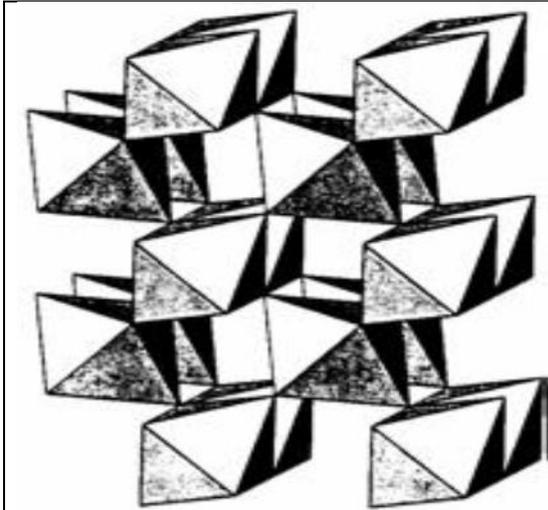


Figure I.3 : Structure cristallographique du rutile



Figure I.4 : structure cristallographique de l'anatase



Figure I.5 : Structure cristallographique du brookite

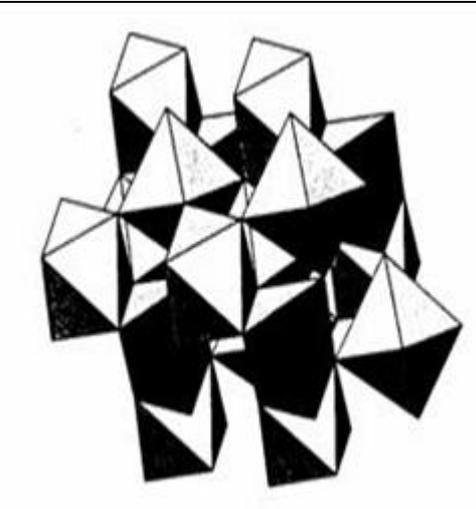


Figure I.6 : Structure cristallographique des phases à haute pression

I.4.1.3. Principe de la photocatalyse hétérogène :

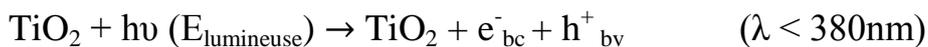
La photocatalyse hétérogène est l'un des Procédés d'Oxydation Avancée (POA) qui peut être réalisé à pression et température ambiantes sans ajout d'oxydants chimiques [34]. Elle constitue une alternative prometteuse pour le traitement des polluants organiques présents dans l'eau. Le principe de la photo-dégradation catalytique repose sur le phénomène naturel de photolyse qui intervient dans l'environnement lorsque les conditions nécessaires au déroulement des réactions photochimiques sont réunies. L'absorption d'un rayonnement de longueur d'onde appropriée fait passer les molécules à un état excité et cet excès d'énergie peut-être dissipé par des modifications chimiques : modification directe et formation d'un nouveau constituant stable et/ou production d'un

intermédiaire réactif, par exemple un radical capable d'amorcer une réaction en chaîne. L'utilisation d'un catalyseur favorise la formation de radicaux libres et assure une forte augmentation de la vitesse de dégradation. En termes d'ingénierie, la photocatalyse hétérogène consiste à faire circuler dans un réacteur contenant un catalyseur (le dioxyde de titane généralement) l'effluent chargé en polluant. Le réacteur est soumis à un rayonnement d'ultra violet produit naturellement via la lumière solaire ou artificiellement à l'aide d'une lampe UV. gamme de longueur d'onde de contenu énergétique suffisant pour irradier le semi conducteur et assurer donc via ce dernier la production de radicaux libre OH^\bullet au pouvoir fortement oxydant.

I.4.1.3.1. Les étapes clés dans le processus de la photocatalyse hétérogène

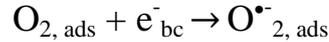
Electrochimiquement parlant, la méthode repose sur un processus électronique qui se produit à la surface du catalyseur, le dioxyde de titane (TiO_2). On peut, de manière succincte, schématiser le processus en quatre étapes successives :

a- Production de paires électron / trou : le dioxyde de titane est un semi-conducteur qui possède une structure électronique à bande interdite. Le processus photocatalytique repose sur l'excitation du TiO_2 par des photons de toutes longueurs d'onde de la région des UV ($\lambda < 380 \text{ nm}$). Ainsi, s'il est soumis à un rayonnement de photons d'énergie au moins égale à celle de la bande interdite, un électron du semi-conducteur peut passer de la bande de valence (BV) à une orbitale vacante de la bande de conduction (BC). Il y a alors création d'un site d'oxydation (trou h^+) au niveau de la bande de valence, et d'un site de réduction (un électron e^-) dans la bande de conduction.

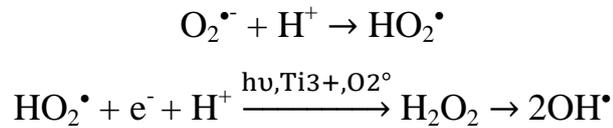


b-Séparation des électrons et des trous : la durée de vie des paires (e^-/h^+) est de quelques nanosecondes et leur recombinaison s'accompagne d'un dégagement de chaleur. Dès lors, en l'absence d'accepteur et de donneur d'électrons appropriés, une réaction de recombinaison trou/électron très rapide a lieu. Pour que l'oxydation photocatalytique soit efficace, il faut bien entendu éviter cette recombinaison. Ceci est rendu possible par le transfert et le piégeage des charges libres vers des niveaux d'énergie intermédiaires grâce à des irrégularités de structure ou via des molécules adsorbées. Ainsi, le piégeage des électrons peut intervenir au niveau de sites défectueux du catalyseur (Ti_3^+ au lieu de Ti_4^+) ou des molécules d'oxygène adsorbées. Dans ce dernier cas, les molécules d'oxygène forment des espèces $\text{O}_2^{\bullet-}$ très réactives. Le schéma de la figure I.7 résume les différentes réactions au niveau du catalyseur (TiO_2) tout en expliquant la dégradation des polluants

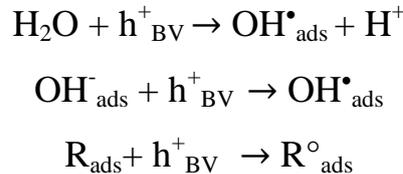
c- Réactions d'oxydation et de réduction : les charges créées migrent à la surface du catalyseur et réagissent avec des substances adsorbées susceptibles d'accepter ou de donner des électrons. Ce sont ces réactions d'oxydation ou de réduction qui sont intéressantes pour la dépollution. D'un côté, les électrons réagissent avec des accepteurs d'électrons tels que l'oxygène adsorbé pour former des radicaux superoxydes :



En présence de protons adsorbés, le radical superoxyde peut mener à la formation d'un radical hydroperoxyde puis de peroxyde d'hydrogène décomposé à la surface du catalyseur en radical hydroxyle sous l'action des radiations, ou par réaction avec Ti_3^+ ou $\text{O}_2^{\bullet -}$:



D'autre part, les trous h^+ réagissent avec certaines espèces susceptibles de donner des électrons. Ainsi, ils forment des radicaux hydroxyles et R° en oxydant ces donneurs d'électrons tels que l'eau, les anions OH^- et les produits organiques R adsorbés à la surface du semi-conducteur :



d- Dégradation des molécules organiques : à leur tour, les radicaux générés (OH^\bullet , O_2° , R°) sont très oxydants et peuvent décomposer des composés (polluants réfractaires, pesticides, herbicides, colorants, etc.) adsorbés sur la surface du semi-conducteur, jusqu'à les minéraliser. Les produits finaux de ce mécanisme sont principalement de l'eau et du dioxyde de carbone.

Comme signalé plus haut, la réaction de recombinaison trou/électron est un facteur qui limite l'efficacité de cette méthode. C'est pourquoi de nombreuses recherches sont effectuées pour augmenter l'efficacité photocatalytique. Dans cette optique, on peut envisager le dopage du semi-conducteur par d'autres métaux (pour élargir la gamme d'adsorption vers le visible) ou encore l'addition au milieu réactionnel d'accepteurs d'électrons (ozone, peroxyde d'hydrogène, Fe^{3+} , ...) limitant la recombinaison des charges et renforçant considérablement la formation de radicaux OH^\bullet [34].

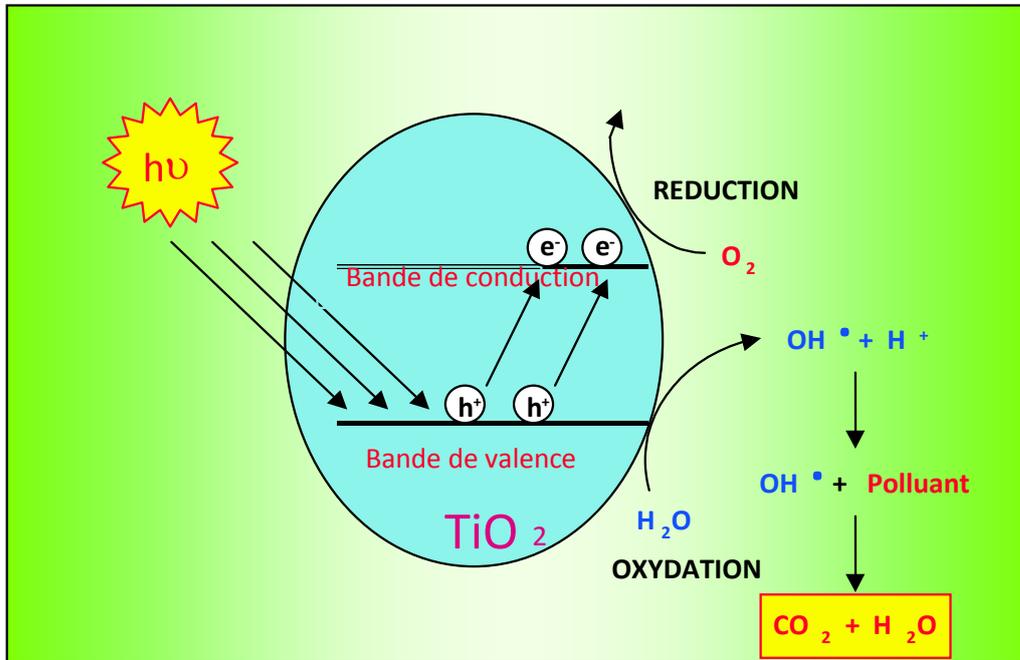
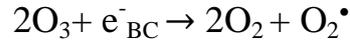
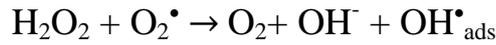
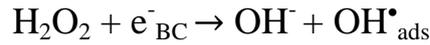


Figure I.7. Principe de la photocatalyse

I.5. Réacteurs photochimiques

Au cours de ces dernières années, une multitude de réacteurs photochimiques ont été mis en œuvre, ils sont généralement classés en fonction des sources lumineuses utilisées, des densités optiques et des débits des mélanges réactionnels, ainsi que de la manière dont les entités mises en contact sont introduites. On distingue :

a) Les réacteurs photochimiques irradiés par un faisceau lumineux

Nous comptons dans cette catégorie :

- Réacteur photochimique à faces parallèles,
- Réacteur photochimique à faces parallèles et à deux compartiments,
- Réacteur photochimique à projections,
- Réacteur photochimique irradié par un faisceau laser,
- Réacteur photochimique tubulaire à film tombant.

b) Les réacteurs photochimiques irradiés dans des champs lumineux de grandes dimensions :

Nous distinguons :

- Réacteur photochimique parallélépipédique,
- Réacteur photochimique cylindrique dans des champs lumineux coaxiaux,
- Réacteur photochimique cylindrique à film tombant,
- Réacteur photochimique annulaire,
- Réacteur photochimique cylindrique entouré de plusieurs sources lumineuses tubulaires.
- Réacteur photochimique à bulles.

c) Les réacteurs solaires

Différents types de réacteurs solaires ont été mis en œuvre, nous distinguons :

➤ **Le Collecteur à non-concentration** : c'est un réacteur ou récipient usuellement utile pour la chimie. Ce type utilise sa surface (en pyrex) pour absorber directement la lumière du soleil sans concentration des rayons du soleil. L'avantage de ce type de montage est sa simplicité, son universalité et le fait qu'il permette de travailler avec la lumière solaire directe comme la lumière diffuse. Son désavantage est que l'intensité de la radiation est limitée à celle du soleil. De ce fait le rendement spatio-temporel est faible.

➤ **Le Collecteur à concentration ou « parabolic-troughconcentrator » (PTC)ou encore "flatbed"** : Il correspond à une série de tuyaux transparents parallèles posés sur un support réfléchissant, le tout étant orienté de manière à ce que les rayons directs du soleil atteignent le montage le plus perpendiculairement possible. Le mélange réactionnel est mis en circulation dans ces tuyaux durant l'irradiation. Son avantage est construction moyennement difficile et qu'il permet de travailler avec les rayons directs comme avec la lumière diffuse. Son désavantage concerne le volume mort important du système qui oblige à pousser le mélange réactionnel brut avec beaucoup de solvant de rinçage. Ce système est également difficile à nettoyer (grande longueur de tuyaux).

➤ **Le Compound parabolic collector sun(CPC)** : c'est un compromis intéressant entre les PTCs et les collecteurs à non-concentration sans leurs inconvénients respectifs. Il consiste en fait en un collecteur solaire fait de miroirs paraboliques concentrant la lumière du soleil sur une ligne focale endroit auquel est placé un tube transparent dans lequel la solution à irradier est mise en circulation. L'avantage est un haut rendement spatio-temporel atteint grâce à la multiplication de la surface de collecte de la lumière. De plus, ce

type de concentrateur est commercialement disponible, depuis qu'il est utilisé pour la production. Son désavantage est qu'il ne tire pas profit de la lumière solaire diffuse, mais uniquement de la lumière directe.

I.6. Les avantages et les inconvénients de la photocatalyse hétérogène :

Les avantages ainsi que les inconvénients de la photocatalyse hétérogène sont résumés dans le tableau I.7 [35,36,15,13].

Tableau I.7 : avantages et inconvénients de la photocatalyse hétérogène

Les avantages de la photocatalyse	Les inconvénients de la photocatalyse
<ul style="list-style-type: none"> - Installation simple, dégradation efficace des polluants organiques. - La minéralisation complète. - Processus pouvant être exécuté à la basse température. - Pas d'additifs chimiques. - Pas de résidus polluants. - TiO₂ Synthétisé à partir d'éléments disponible industriellement sans nuisance écologique - Destruction par minéralisation complète des polluants (COV) à température ambiante - Effet bactéricide fort. - Destruction possible d'une grande variété de composés organiques. - Aucun après traitement n'est nécessaire puisque les polluants organiques peuvent être minéralisés. - Procédé favorisé par rayonnement solaire, ayant pour résultat le bas coût énergétique. - Régénération sur place de l'adsorbant épuisé et destruction possible de la matière 	<ul style="list-style-type: none"> - Limitation par le transfert de masse. - Récupération nécessaire du photocatalyseur après réaction - Colmatage des filtres. - Efficacité et durée de vie de la lampe limitée pour le cas des réacteurs fonctionnant avec une lampe. - Eaux usées troubles posent des problèmes sur la dégradation photocatalytique.

organique adsorbée. - Faible perte d'adsorbants dus à l'usure qui se produit dans la régénération thermique	
--	--

Conclusion

La pollution de l'environnement est un problème qui se pose à l'échelle mondiale, en effet, celle-ci est la conséquence de l'augmentation des rejets industriels dans la nature. Parmi ces rejets, ceux de l'industrie textile, chargé en colorants, sont responsables de nuisances dans la mesure où la plupart d'entre eux sont toxiques et non biodégradables. Le traitement de ces rejets par les méthodes classiques est souvent inopérant, pour cette raison d'autres méthodes à faible coût sont employées pour leur destruction, parmi les quelle, les procédés d'oxydation avancées dont la photocatalyse, génèrent des radicaux hydroxyles qui mènent à une minéralisation complète des polluants.

C'est pourquoi nous allons nous intéresser à la photocatalyse hétérogène dans le but d'éliminer un colorant azoïque présent dans les rejets de l'industrie textile.

CHAPITRE II

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

CHAPITRE II

Techniques expérimentales

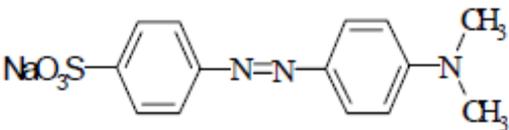
Dans ce chapitre, nous présentons les matériels et méthodes utilisées dans le procédé de la photocatalyse hétérogène, ainsi que les réacteurs et les protocoles expérimentaux.

II.1. Produits utilisés

II.1.1. Caractérisation physico-chimique du colorant : Orange de méthyle

L'orange de méthyle est un colorant réactif classé comme étant azoïque, il est largement utilisé dans une multitude de domaines : textile, alimentaire, pharmaceutique [37]. Le tableau II.1 illustre les caractéristiques essentielles de l'orange de méthyle utilisé lors de notre étude.

Tableau II.1 : Caractéristiques de l'orange de méthyle.

Nom	Methyl orange C.I.13025
Structure	
Provenance	BIOCHEM Chemopharma
Masse molaire	327.33g/mol
Formule chimique	$C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$
Solubilité dans l'eau	0.05%

II.1.2. Les semi-conducteurs

Le dioxyde de titane (TiO_2) est le semi-conducteur le plus utilisé et le plus efficace dans le domaine de la photocatalyse. Dans notre étude, nous nous intéressons à deux types de dioxyde de titane :

- TiO_2 en provenance de la coopération pharmaceutique française Melun 77000 92965-12 dont la composition sera déterminée dans le cadre de notre étude on utilisant la méthode de diffraction des rayons X (réf chapitre III).
- TiO_2 rutile (Titanium IV oxyde, rutile) en provenance de la firme ALDRICH, ses caractéristiques sont résumés dans le tableau II.1.

Tableau II.1 : caractéristique du dioxyde de titane rutile

Référence	637262
apparence	Solide blanc
Forme	nanopoudre
Diam.L	10 nm. 40 nm
Taille des particules	< 100nm
Surface spécifique	130-190 m ² /g
Densité	4,17 g/mL a 25°C
Poids moléculaire	79,87g/mol
interet	Améliore l'activité photocatalytique
autres	Contient des petites quantités d'anatase

II.1.3. Réactifs utilisés

Les réactifs utilisés lors des essais expérimentaux sont :

- Chlorure d'hydrogène d'origine Prolabo de masse molaire $M=36.46\text{g/mol}$ à 37% de pureté et de densité $d=1.19$.
- la soude NaOH d'origine Merck de masse molaire $M=39.99\text{ g/mol}$ et de densité $d=2.13\text{g/cm}^3$ en pastilles pures.

II.2. Dispositif expérimental

Notre étude est réalisée sur deux sortes de réacteurs :

II.2.1. Réacteur de laboratoire

Il consiste en un petit montage comme le montre la figure II.1 qui est constitué de :

- une pompe péristaltique J .F .SELECTA ,s.a . 0545252 fabriquée en Espagne.
- un agitateur.
- une lampe à basse pression de mercure avec une puissance de 8 watts (OSRAN germicidal PURITEC HNS G.).
- un erlenmeyer utilisé comme réservoir de volume de 1L.
- un réacteur cylindrique en inox

La solution se trouve dans l'erlenmeyer qui constitue donc notre réservoir. Elle est soumise à une agitation tout au long de la manipulation. Une fois la pompe mise en marche, la solution parcourt un tuyau de diamètre intérieur de 2mm pour atteindre le réacteur cylindrique où a lieu la réaction photocatalytique, puis elle retourne dans le réservoir. Le débit est maintenu constant à une valeur de 111,11mL/min.

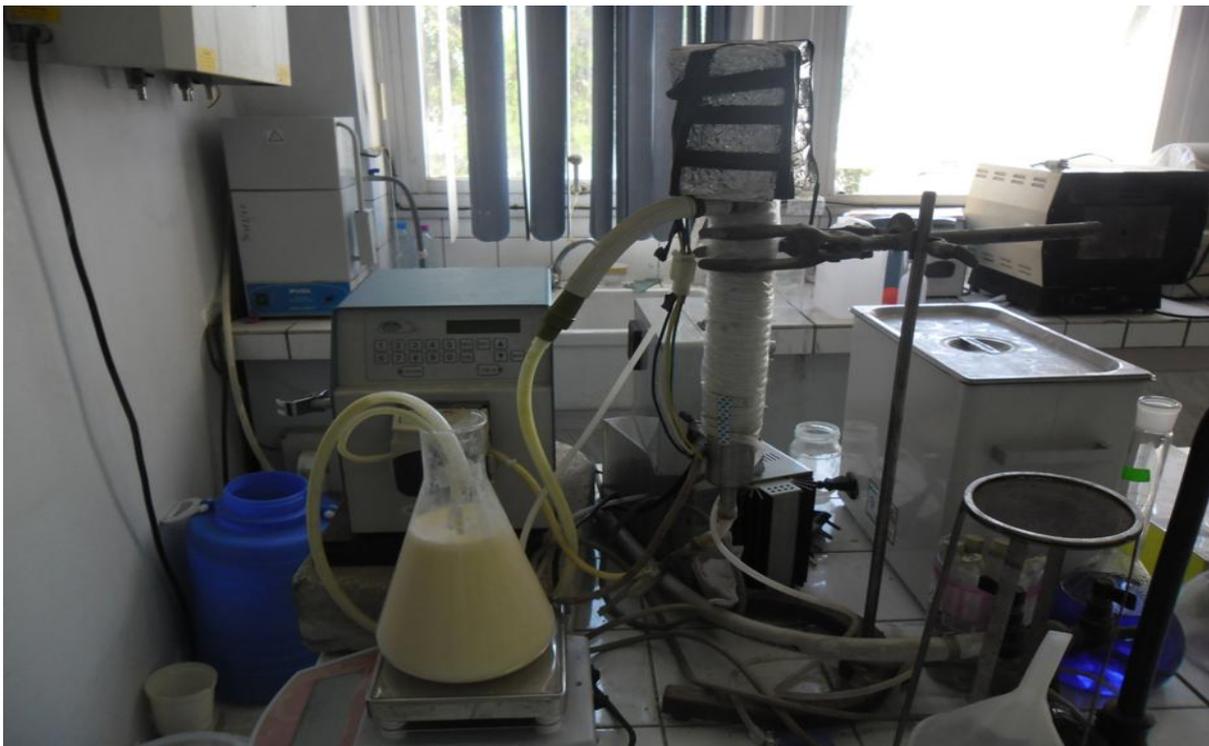


Figure II.1: Montage du réacteur de laboratoire

II.2.2. Réacteur solaire pilote (Compound parabolic collector)

Le réacteur solaire CPC se trouve au centre de développement des énergies renouvelables (CDER), située à Bouzaréah, plus précisément à 345 mètre d'altitude sur la façade nord-algérien à 36.8° de latitude Nord ; 3.09° de longitude Est ; dans la banlieue algéroise.

Le réacteur solaire est composé d'un collecteur parabolique dit CPC soutenu par une armature en aluminium. La plateforme est inclinée de $36,8^\circ$ par rapport à l'horizontal et est orientée plein Sud. La circulation de la solution est assurée par une pompe WILO fabriquée en Europe. A la base, le collecteur était constitué de 6 tubes de verre montés en série avec un volume total de la solution traitée de 20 litres et une surface totale irradiée de 1m^2 mais pour des raisons d'insuffisance des quantités de dioxyde de titane nous nous sommes permis de modifier l'installation et passer de 6 à 2 tubes toujours monté en série pour un volume totale traité de 10 litres et une surface irradiée de 0.33 m^2 . La figure II.2 montre le montage du réacteur pilote. Au début la solution se trouve dans un réservoir de 10 litres, l'enclenchement de la pompe engendre donc la circulation de la solution à travers l'ensemble de l'installation et pour atteindre les 2 tubes en verre qui sont le lieu de la réaction photocatalytique ,l'agitation étant assurée par cette même pompe.

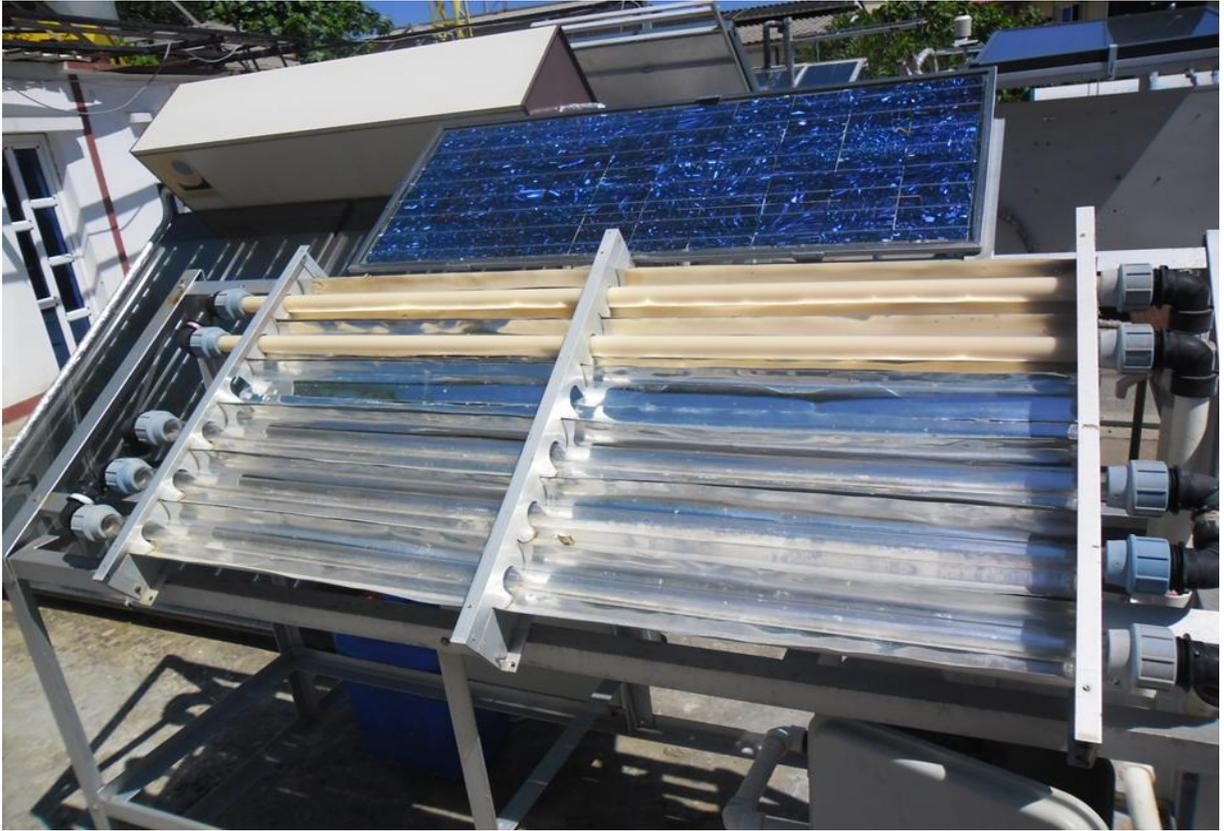


Figure II.2 : Montage du réacteur pilote

II.3. Procédure expérimentale

II.3.1. Mode opératoire

Les manipulations se déroulent suivant les étapes suivantes :

- préparation des solutions de l'orange de méthyle avec les concentrations désirées.
- remplir le réservoir de la solution de polluant à la concentration désirée (1 L pour le réacteur de laboratoire et 10 L pour le réacteur solaire).
- introduction le dioxyde de titane dans le réservoir.
- agitation de la suspension pendant 30 minutes à l'obscurité pour atteindre l'équilibre de l'orange de méthyle sur le dioxyde de titane.
- prises d'échantillons d'un volume de 2mL sont prélevées à des intervalles de temps réguliers.
- filtration du volume prélevé à l'aide de filtres millipore de 0,45 μ m afin de séparer la phase liquide de la phase solide.
- analyse des échantillons prélevés par spectrophotomètre UV/visible.

II.3.2. Méthodologie expérimentale

II.3.2.1. Réacteur de laboratoire :

La méthodologie adoptée dans notre étude est celle des plans d'expérience [38]. Leur utilisation vise aux buts suivants :

- détermination des facteurs clés dans la conception d'un nouveau produit ou d'un nouveau procédé ;
- optimisation des réglages d'un procédé de fabrication ou d'un appareil de mesure ;
- prédiction par modélisation du comportement d'un procédé.

Les plans d'expériences s'inscrivent dans une démarche générale d'amélioration de la qualité.

Le succès de la démarche originale des plans d'expériences réside dans la possibilité d'interprétation de résultats expérimentaux avec un effort minimal sur le plan expérimental : la minimisation du nombre nécessaire d'expériences permet un gain en temps et en coût financier.

Il faut néanmoins comprendre que les plans d'expériences ne sont pas un outil destiné a priori à la recherche fondamentale car ils ne permettront jamais une explication du phénomène physico-chimique étudié. Le scientifique est souvent amené à comprendre comment réagit un système en fonction des facteurs susceptibles de le modifier. Pour visualiser cette évolution, il mesure une réponse et va ensuite essayer d'établir des relations de cause à effet entre les réponses et les facteurs [38].

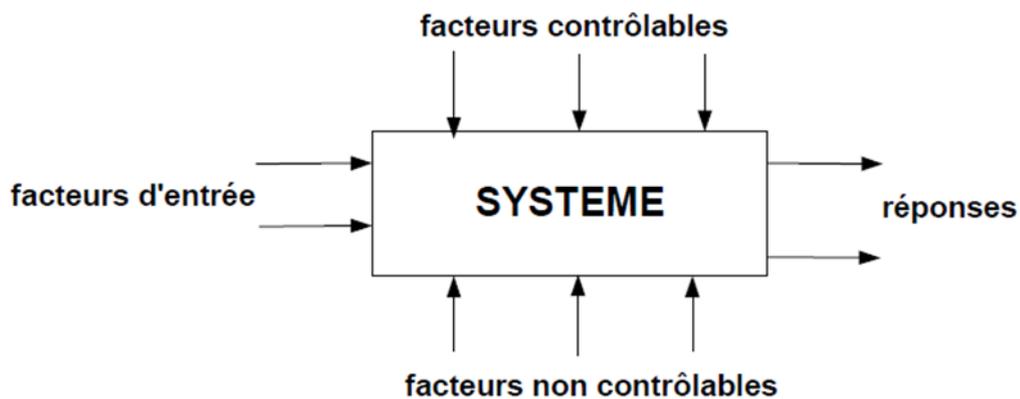


Figure II.3 : Les différentes composantes d'un système

Parmi les facteurs on distinguera:

- les facteurs contrôlables qui dépendent directement du choix du technicien (pression, température, matériau ...)

- les facteurs non contrôlables qui varient indépendamment du choix du technicien (conditions climatiques, environnement d'utilisation...);
- les facteurs d'entrée dont on cherche à analyser une influence (matière première, vitesse d'agitation, température, rendement ...).

Les facteurs étudiés dans un plan d'expériences sont bien entendu les facteurs d'entrée. Un facteur est une grandeur le plus souvent mesurable mais il peut s'agir d'une grandeur qualitative comme les différents lots d'une matière première. La réponse est la grandeur mesurée à chaque essai; le plan vise à déterminer quels facteurs l'influencent ou quelle est son évolution en fonction de ceux-ci. Cette grandeur est le plus souvent mesurable mais elle peut également être qualitative.

Une notion importante est celle d'interaction entre deux facteurs d'entrée. On parle d'interaction entre deux facteurs A et B quand l'effet du facteur A sur la réponse va dépendre de la valeur du facteur B.

Une étude par plan d'expériences doit passer par les étapes suivantes :

a- Détermination de la réponse et des facteurs d'étude

- choix de la réponse la plus judicieuse ;
- moyens de mesure adaptés ;
- facteurs potentiellement influents ;
- choix du domaine d'étude de ces facteurs ;
- éventuelles interactions à rechercher ;
- contrôle des facteurs non étudiés.

Une difficulté importante est la détermination du domaine d'étude. Le domaine de variation des facteurs doit permettre de couvrir le domaine réel d'utilisation des facteurs... mais pas plus. Il est ainsi inutile d'avoir des informations pour une substance à une concentration qu'elle n'est pas autorisée à atteindre à cause de contraintes environnementales. Ainsi le domaine ne doit pas être trop large ... mais à l'inverse pas trop étroit si on cherche à déterminer une influence possible. Dans ce dernier cas des limites trop étroites risquent de "noyer" une influence dans le "bruit" de l'erreur aléatoire due aux incertitudes de mesure.

b- Choix d'un modèle

Les plans d'expériences dits factoriels utilisent tous le modèle mathématique suivant qui relie la réponse y aux facteurs $X_1, X_2, \dots, X_i, \dots, X_n$. Ce modèle théorique est postulé a priori. Il s'agit d'un modèle polynomial.

$$y = a_0 + a_1 \cdot X_1 + a_2 \cdot X_2 + \dots + a_n \cdot X_n + \sum_{i,j=1}^n \text{ }_{i \neq j} a_{ij} \cdot X_i \cdot X_j + \sum_{i,j,k=1}^n \text{ }_{i \neq j \neq k} a_{ijk} \cdot X_i \cdot X_j \cdot X_k$$

Où $a_0, a_1 \dots$ sont les coefficients du polynôme.

Les termes produits de type par exemple $a_{ij} \cdot X_i \cdot X_j$ correspondent aux interactions.

Pour un plan factoriel à 3 facteurs X_1, X_2 et X_3 , on obtient :

$$y = a_0 + a_1 \cdot X_1 + a_2 \cdot X_2 + a_3 \cdot X_3 + a_{12} \cdot X_1 \cdot X_2 + a_{13} \cdot X_1 \cdot X_3 + a_{23} \cdot X_2 \cdot X_3 + a_{123} \cdot X_1 \cdot X_2 \cdot X_3$$

c- Choix des expériences à réaliser

La méthode des plans d'expérience peut être sommairement comparée à la méthodologie traditionnelle dite de "variation facteur par facteur".

Pour étudier l'influence de deux facteurs sur une réponse, on peut adopter deux stratégies expérimentales pour la conception des essais.

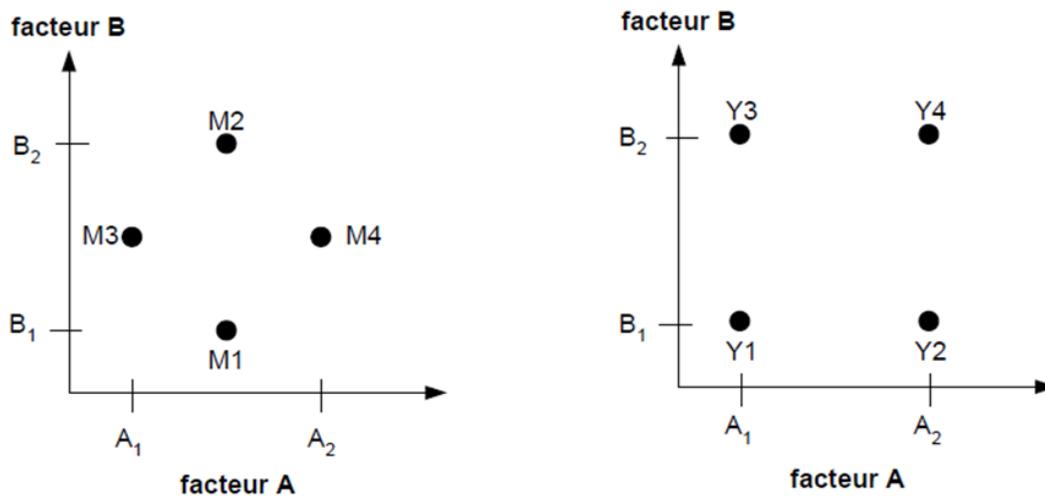


Figure II.4 : la différence d'approche entre la méthode traditionnelle et la méthode des plans d'expérience

Selon la méthode traditionnelle, on bloque le facteur A au centre du domaine de variation et on fait varier le facteur B aux deux extrémités de son domaine: on obtient les mesures M_1 et M_2 . Avec le facteur A on réalise la même opération pour obtenir les points M_3 et M_4 . Dans cette méthode, l'effet de B sera mesuré à partir des mesures M_1 et M_2 et celui de A à partir des mesures M_3 et M_4 . Donc pour chaque facteur la moitié des mesures seulement est utilisée pour rendre compte d'un effet.

La méthode des plans d'expériences consistera à réaliser 4 essais aux extrémités du domaine expérimental. L'effet de A apparaît comme la différence entre la moyenne $(Y_2+Y_4)/2$ et la moyenne $(Y_1+Y_3)/2$. Le même raisonnement s'applique pour l'effet de B. Dans cette deuxième stratégie toutes les mesures sont utilisées pour le calcul d'un effet. On comprend donc que la précision obtenue sera supérieure avec la méthode de plans d'expériences. Un autre avantage de la méthode des plans réside dans un nombre beaucoup

plus faible d'expériences à réaliser que dans la méthode traditionnelle quand le nombre de facteurs augmente.

d- Réalisation des essais

Un soin tout particulier doit être apporté à l'exécution des essais. Si on ne réalise pas personnellement les essais, il faut notamment vérifier que les facteurs contrôlables mais non étudiés soient bien fixés à des valeurs précises. De même si un des facteurs étudiés est un composé chimique, il est bien sûr préférable de ne pas avoir à changer de lot de matière première durant l'ensemble de l'expérimentation.

Comme première approche, le plan d'expérience peut être conçu comme un moyen de savoir quels sont les facteurs ou les interactions qui ont une influence statistiquement significative sur la réponse étudiée. L'exploitation des résultats expérimentaux est souvent assez rapide, surtout avec un logiciel ! Le principe de l'exploitation est simple : il consiste à calculer les coefficients du modèle polynomial ; plus la valeur absolue du coefficient est élevée, plus le terme correspondant (facteur simple ou interaction) sera influent sur la réponse étudiée.

La difficulté est plutôt de pouvoir distinguer une véritable influence et le rôle de l'incertitude entachant inévitablement toute mesure.

Dans le cadre de notre travail, nous avons opté pour un plan composite centré, car c'est le plan le plus approprié à l'optimisation de paramètres influant sur un phénomène donné, et c'est exactement le but qu'on recherche à travers notre étude.

II.3.2.2. Réacteur pilote :

Dans ce dispositif nous avons opté pour la méthode classique afin d'étudier l'influence des paramètres opératoires sur une variable d'intérêt. Elle consiste à modifier la valeur d'un paramètre tout en maintenant les autres fixes.

II.4. Méthode d'analyse

Le pH des solutions a été mesuré à l'aide d'un pH mètre (Inolab MultiLevel L) équipé d'une électrode combinée.

La concentration en polluant est suivie par spectrométrie UV-visible modèle Optizen 2120UV fabriqué par la firme Coréenne MecasysCo., Ltd dans le cas du réacteur de laboratoire (figure II.7) et modèle BIOMATE 3- 335904-02 fabriquée aux USA par la firme THERMO électron corporation pour le réacteur pilote (figure II.8).

La composition du dioxyde de titane est donnée par l'utilisation de l'appareil de diffraction des rayons X à l'institut de chimie –département de verre et de céramique- de l'université de Rennes 1.



Figure II.7 : spectrophotomètre utilisé lors de l'étude sur le réacteur de laboratoire



Figure II.8 : spectrophotomètre utilisé pour les analyses sur l'unité pilote

CHAPITRE III

RESULTATS EXPERIMENTAUX ET

DISCUSSIONS

CHAPITRE III

RESULTATS EXPERIMENTAUX

ET DISCUSSIONS

Dans ce chapitre, nous communiquons les résultats obtenus lors de notre étude, portée sur la dégradation photocatalytique de l'orange de méthyle, que ce soit dans le cas du réacteur de laboratoire, ou dans celui de l'unité pilote. En outre, nous avons essayé d'interpréter les résultats obtenus mais aussi de dresser des explications à ces derniers, tout en les comparant à ceux rapportés par la littérature.

III.1. Détermination de la longueur d'onde de l'orange de méthyle :

Les absorbances de l'orange de méthyle sont déterminées à leur maximum d'adsorption. Le spectre d'absorption a été obtenu en faisant un balayage entre 300 et 600nm avec une solution d'orange de méthyle à raison de 20mg/L à 3 gammes de pH : pH=3 (milieu acide), pH libre, pH= 10 (milieu basique).

Les figures III.1, III.2, III.3 représentent les spectres d'absorptions de l'orange de méthyle pour les 3 gammes de pH respectivement.

On remarque clairement que le pique d'absorption de l'orange de méthyle coïncide avec une longueur d'onde $\lambda=460\text{nm}$ pour pH=10 ainsi que pour un pH libre, par contre celui du pH=3 se trouve à $\lambda=510\text{nm}$.

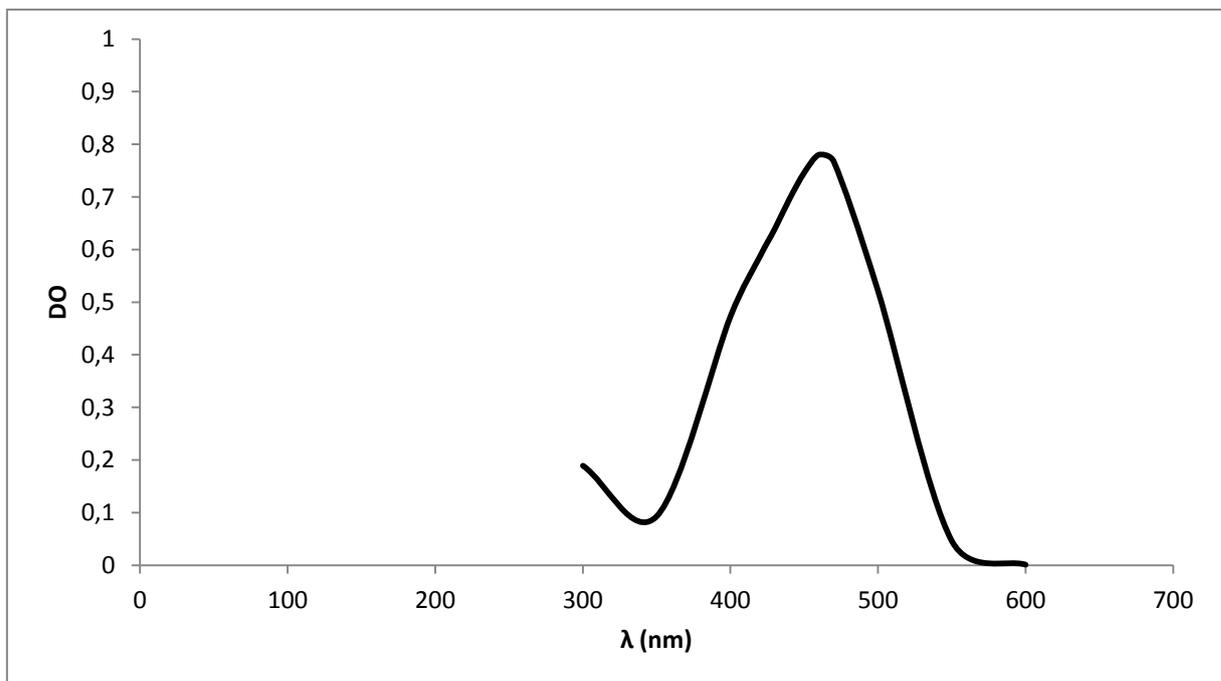


Figure III.1 : spectre d'absorption de l'orange de méthyle dans un pH libre

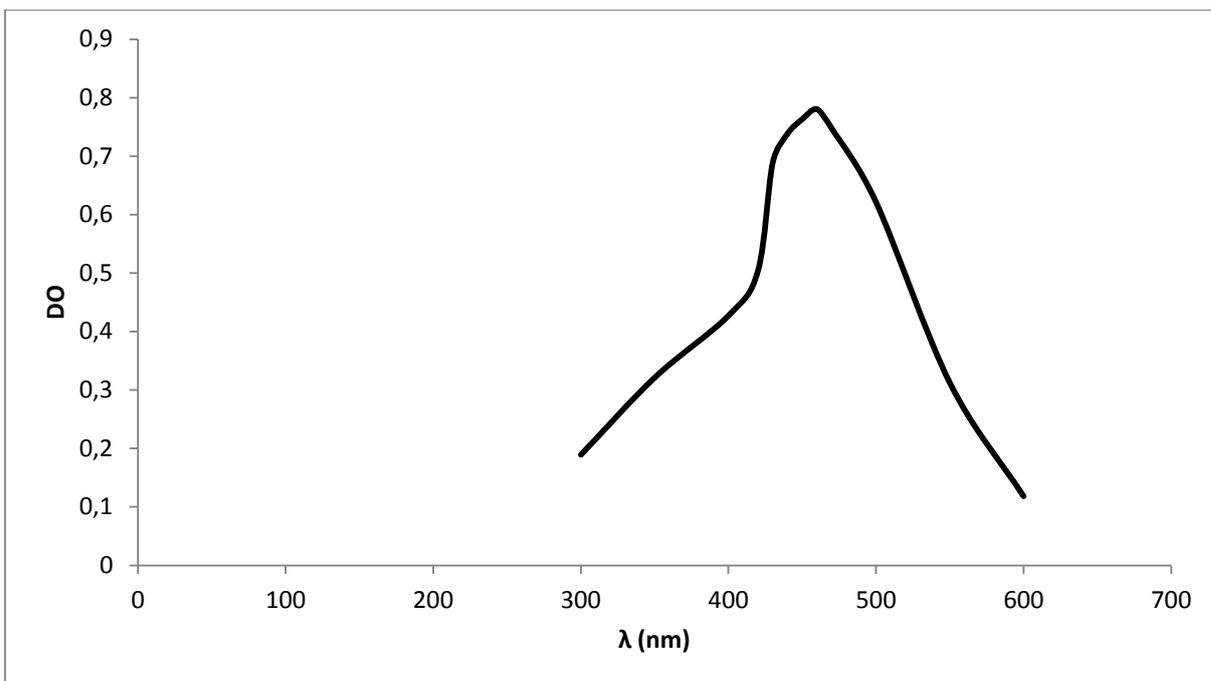


Figure III.2 : spectre d'absorption de l'orange de méthyle dans un pH basique

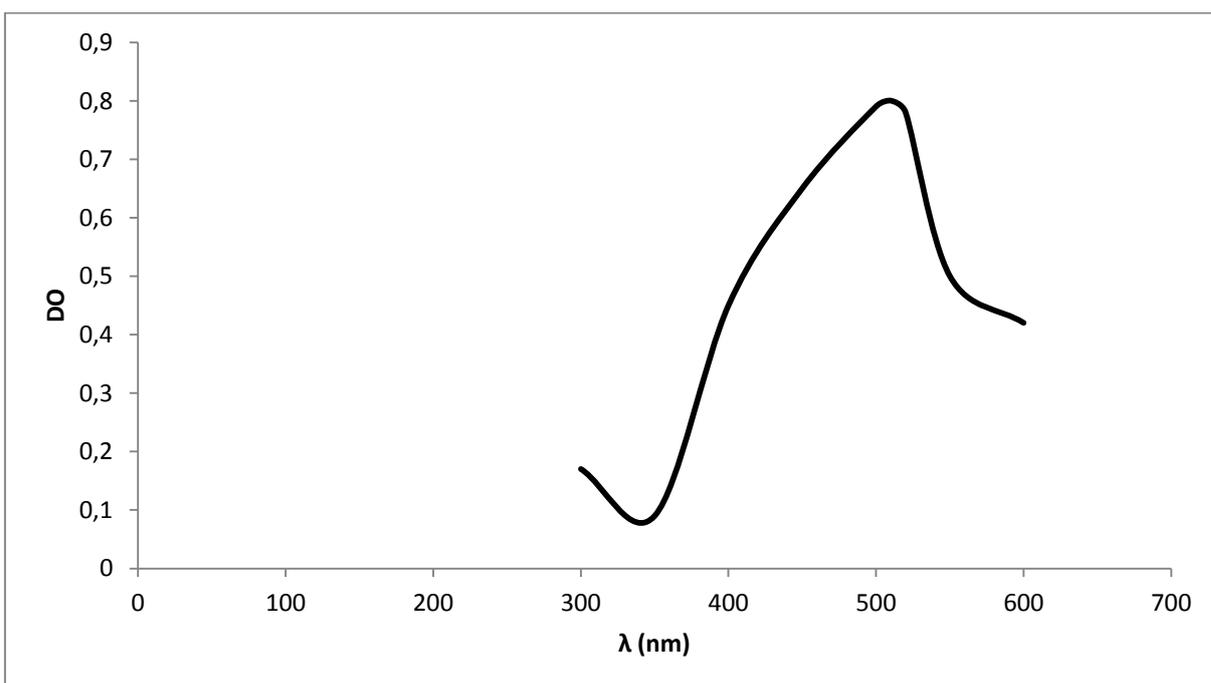


Figure III.3 : spectre d'absorption de l'orange de méthyle dans un pH acide

III.2. Caractérisation du TiO₂

Le dioxyde de titane en provenance de la coopération pharmaceutique française Melun 77000 92965-12, utilisé lors de ce travail, a été analysé par diffraction des rayons X. L'unique phase cristalline qui a pu être détectée est la phase anatase du TiO₂ à 50nm. Les phases rutile ou brookite n'ont pas été détectées.

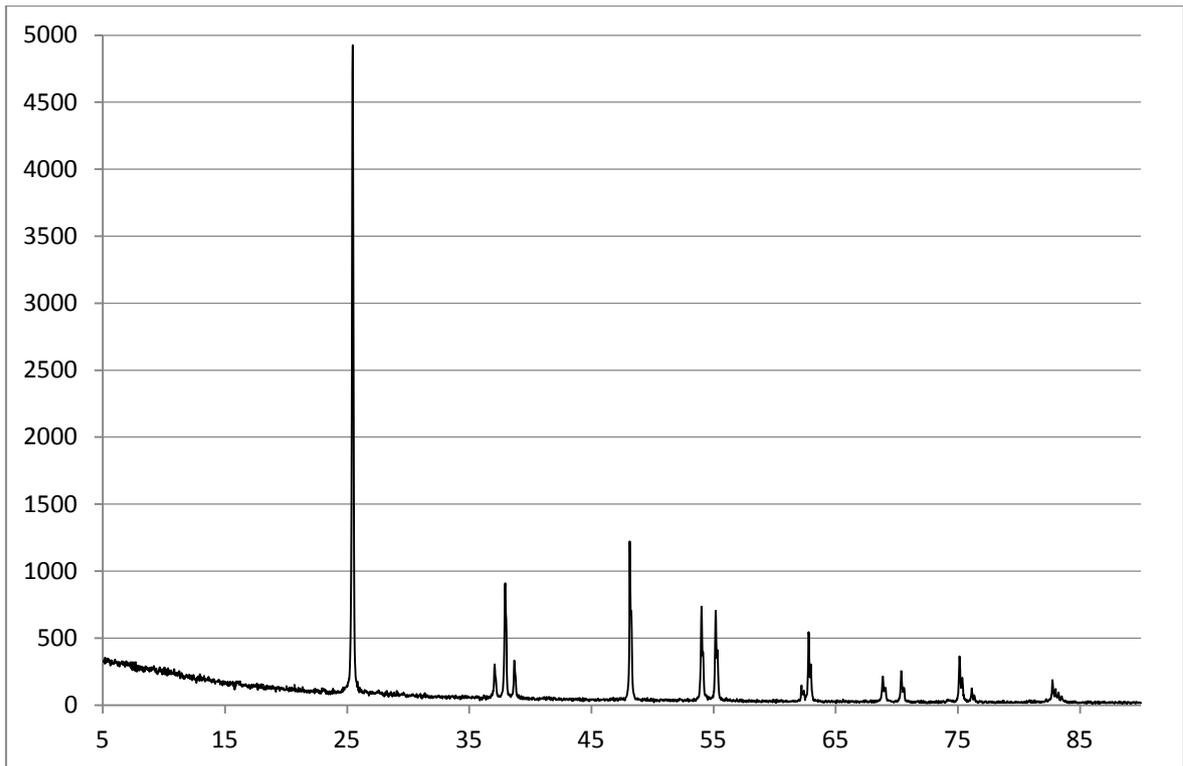


Figure III.4 : Diffractogramme du TiO₂

III.3. Photolyse directe de l'orange de méthyle

Nous avons effectué une étude préliminaire dans le but de confirmer que l'orange de méthyle ne subit pas de dégradation en absence de TiO₂.

Afin d'étudier la dégradation de l'orange de méthyle par photolyse directe, une solution de ce dernier à une concentration de 12,5mg/L dans le réacteur de laboratoire et de 10 mg/L dans le réacteur pilote a été exposée aux irradiations par lampe et par rayonnement solaire respectivement. Les résultats obtenus montrent que la concentration en colorant diminue, mais d'une manière insignifiante. Ce qui confirme que l'irradiation par la lampe ou par solaire uniquement sans catalyseur, n'a pratiquement aucun effet sur la dégradation du colorant, le taux de dégradation est de 18% au bout de 195 min par l'irradiation solaire et de 15 % par utilisation de lampe UV au bout de 150 min.

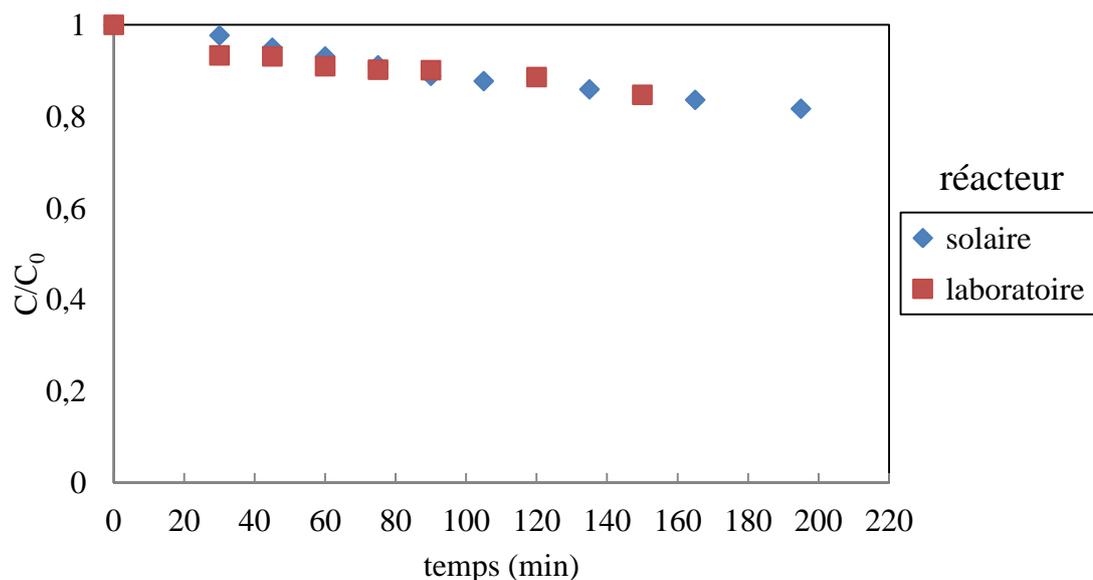


Figure III.5 : Photolyse de l’orange de méthyle dans le réacteur de laboratoire et solaire

III.4. Dégradation photocatalytique de l’orange de méthyle :

III.4.1. Dégradation photocatalytique de l’orange de méthyle dans le réacteur de laboratoire

La dégradation par photocatalyse hétérogène est dépendante de plusieurs paramètres opératoires pour cela on a opté pour l’utilisation de la méthodologie des plans d’expérience qui permettra de déterminer l’influence de plusieurs paramètres opératoires sur les performances de la photodégradation.

Les résultats des expériences du plan central composite sont représentés dans le tableau ci-dessous qui montre les combinaisons statistiques des variables indépendantes X_1 (concentration initiale en orange de méthyle), X_2 (concentration en catalyseur), avec les rendements (%) observés (mesurés) et prédits sur une durée de 120 minutes.

Tableau III.1 : Gammes et niveaux expérimentaux des variables indépendantes d’essais.

Variables indépendantes	Gammes et niveaux				
	-1,414	-1	0	1	+1,414
Concentration en orange de méthyle (mg/L)	1,89	5	12,5	20	23,01
Concentration en TiO ₂ (g/L)	0,38	1	2,5	4	4,62

Tableau III.2 : Résultats du plan central composite (CCD) du rendement de la photodégradation variables d'essais indépendantes dans les unités codées et naturelles avec les réponses observées et prédites.

N° exp	Valeurs codés		Valeurs naturels		rendement
	X1	X2	X1	X2	Y %
1	-1	-1	5	1	26,74
2	-1	1	5	4	99,97
3	1	-1	20	1	17,69
4	1	1	20	4	14,84
5	- α	0	1,89	2,5	22,81
6	+ α	0	23,01	2,5	6,57
7	0	- α	12,5	0,38	11,03
8	0	+ α	12,5	4,62	15,24
9	0	0	12,5	2,5	15,62
10	0	0	12,5	2,5	16,54
11	0	0	12,5	2,5	16,16
12	0	0	12,5	2,5	19,06

Avec :

X1 : Concentration initiale en orange de méthyle

X2 : Concentration en catalyseur

Les résultats de la conception expérimentale ont été étudiés et interprétés par le logiciel STATISTICA pour estimer la réponse de la variable dépendante dans l'ensemble des expériences.

La figure III.6, représente le diagramme de Pareto des effets standardisés influant sur la réponse, en l'occurrence l'abattement. Les résultats obtenus montrent que l'effet le plus significatif est bel et bien la concentration du colorant suivie par l'effet combiné des deux facteurs : la concentration du colorant et la concentration du dioxyde de titane. On remarque en revanche que la concentration du catalyseur seule n'influe que peu sur l'abattement de la solution colorée. Cela ne veut pas dire nécessairement que ce paramètre n'influe pas sur la réponse : une éventualité reste posée, celle du fait que le domaine choisi est étroit ce qui a eu pour conséquence de noyer l'effet du paramètre dans l'erreur commise.

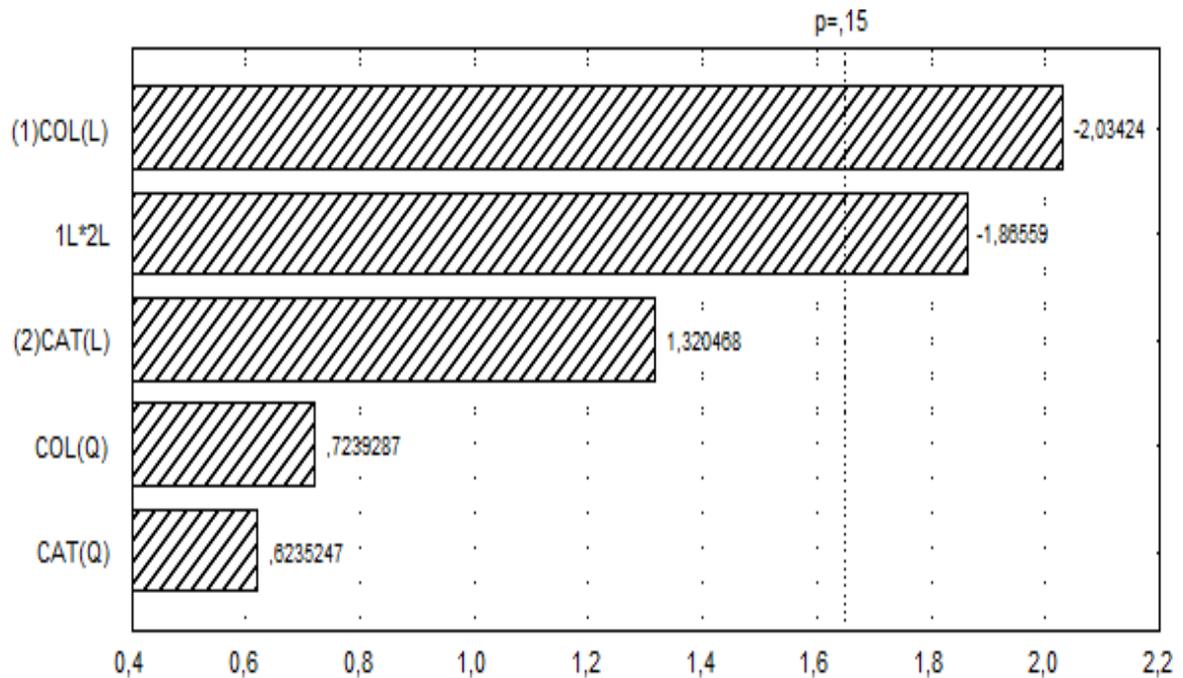


Figure III.6 : diagramme de Pareto des effets standardisés

La figure III.7 représente un plan de surface ajustée illustrant le degré d'incidence des deux variables : concentration du catalyseur et concentration du colorant sur la réponse qu'est l'abattement.

Deux zones décrivant un impact important sur la réponse existent : la première dans le cadran inférieur droit et la deuxième dans le cadran supérieur gauche. La première relate que l'augmentation de l'abattement est accompagnée par une augmentation de la concentration du colorant d'un côté et une diminution de la concentration du catalyseur de l'autre, mais les études faites dans ce domaine rendent cette proposition invraisemblable. La deuxième zone offre une explication plus logique au phénomène de dégradation : un rendement plus important est accompagné d'une diminution de la concentration du colorant et un accroissement de la concentration du catalyseur.

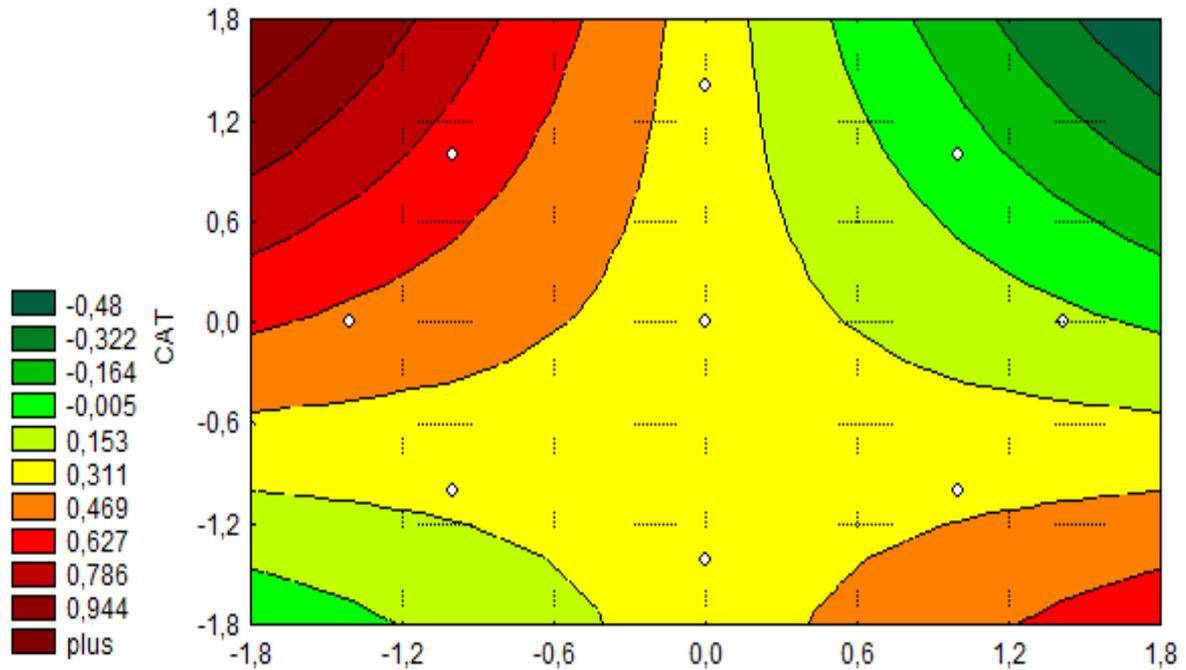


Figure III.7 : plan de surface ajustée

III.4.1.1. Modèle décrivant l'abattement de l'orange de méthyle

$$\text{Abatt} = 0,232 - 0,145[\text{COL}] - 0,188. [\text{COL}]. [\text{CAT}]$$

Dans l'intention d'appuyer nos résultats, nous avons jugé nécessaire de procéder à des expériences supplémentaires pour montrer que la concentration du catalyseur n'est pas un paramètre très influant dans le cas de notre étude.

De ce fait, on a fait varier la concentration du dioxyde de titane tout en maintenant la concentration du colorant constante à 12,5mg/L. le pH était de 6,5. La figure III.8 illustre les résultats.

Les résultats montrent qu'une variation de la concentration du dioxyde de titane n'a pour effet qu'une légère variation dans le pourcentage d'abattement, ce qui consolide les résultats donné par le diagramme de Pareto disant que la concentration du dioxyde de titane n'est pas un paramètre influant sur la réponse.

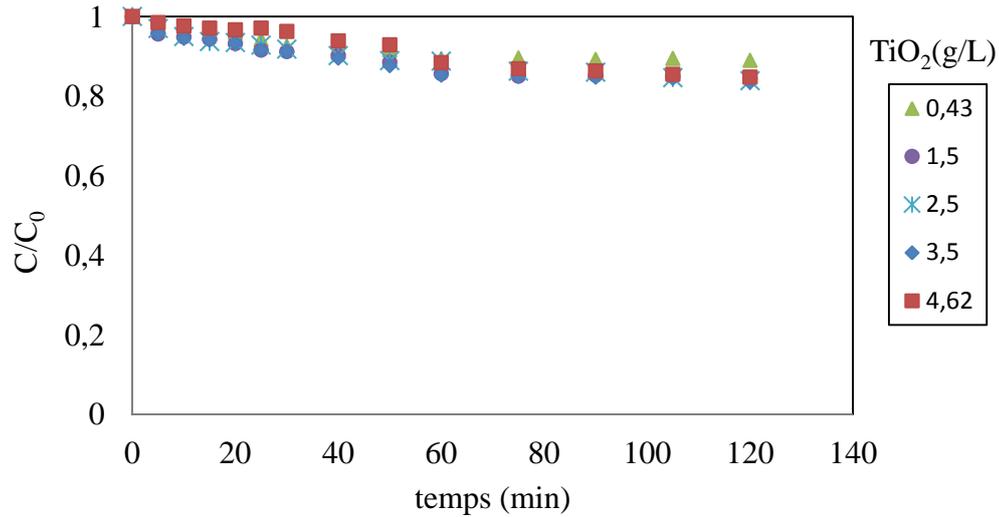


Figure III.8 : Influence de la concentration du dioxyde de titane sur le rendement de la photodégradation

III.4.2. Dégradation photocatalytique de l'orange de méthyle dans un réacteur solaire

Les expériences ont été réalisées en faisant varier la concentration en dioxyde de titane, la concentration initiale en polluant et le pH de la solution.

III.4.2.1. Effet de la concentration du dioxyde de titane sur la dégradation du colorant

Dans le but d'étudier l'effet de la concentration du dioxyde de titane sur le phénomène de dégradation photocatalytique de l'orange de méthyle, nous avons effectué une série d'expériences en maintenant la concentration en colorant constante 10mg/L et en faisant varier la concentration du TiO₂ de 0,5g/L à 4g/L. on a travaillé à pH=6,65 et à température ambiante.

Les résultats expérimentaux obtenus représentés sur la figure III.9, montrent que l'abattement de la concentration en colorant est d'autant plus important que la concentration en TiO₂ soit élevée. Pour une concentration de 0,5g/L en TiO₂, le pourcentage d'abattement est négligeable. En revanche, à partir de 1g/L de catalyseur dans la solution, il devient plus efficace et la dégradation est significative le taux de dégradation de l'orange de méthyle est d'environ 94.% avec une concentration de 4 g/L de TiO₂ au bout de 195 min.

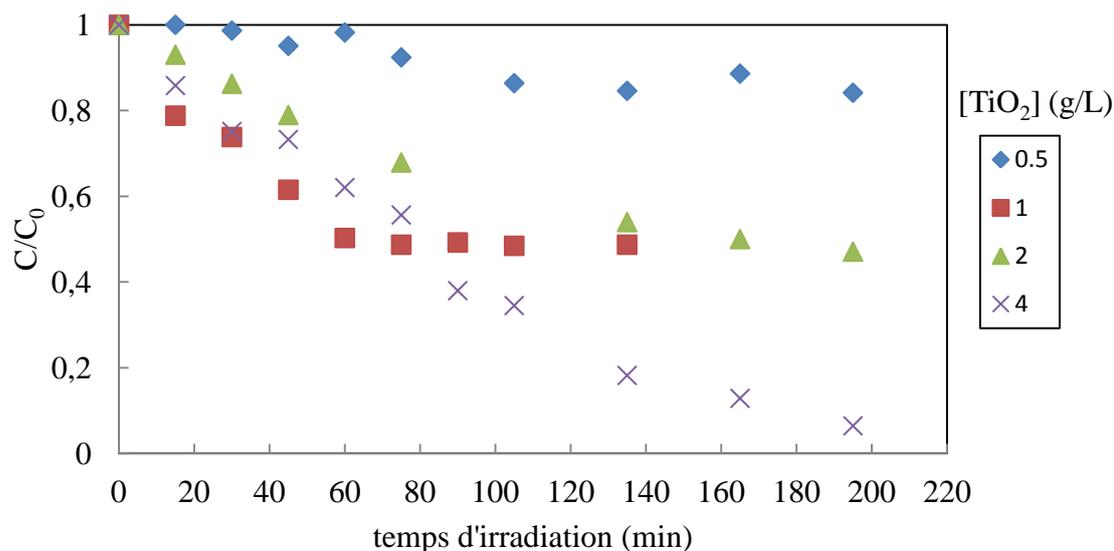


Figure III.9 : Effet de la concentration du TiO₂ sur la dégradation photocatalytique de l'orange de méthyle

III. 4.2.2. Influence de la concentration initiale en orange de méthyle

Nous avons étudié l'effet de la concentration initiale en orange de méthyle, nous avons fait varier les concentrations initiales de notre colorant de 5 à 20 mg/L a un pH libre tout en maintenant la concentration en catalyseur constante 4 g/L. On a travaillé à pH=6,75 et à température ambiante. La figure.III.10 représente l'évolution de la concentration réduite en orange de méthyle en fonction du temps. Les résultats obtenus indiquent que la dégradation de l'orange de méthyle est d'autant plus remarquable lorsque la concentration en orange de méthyle diminue.

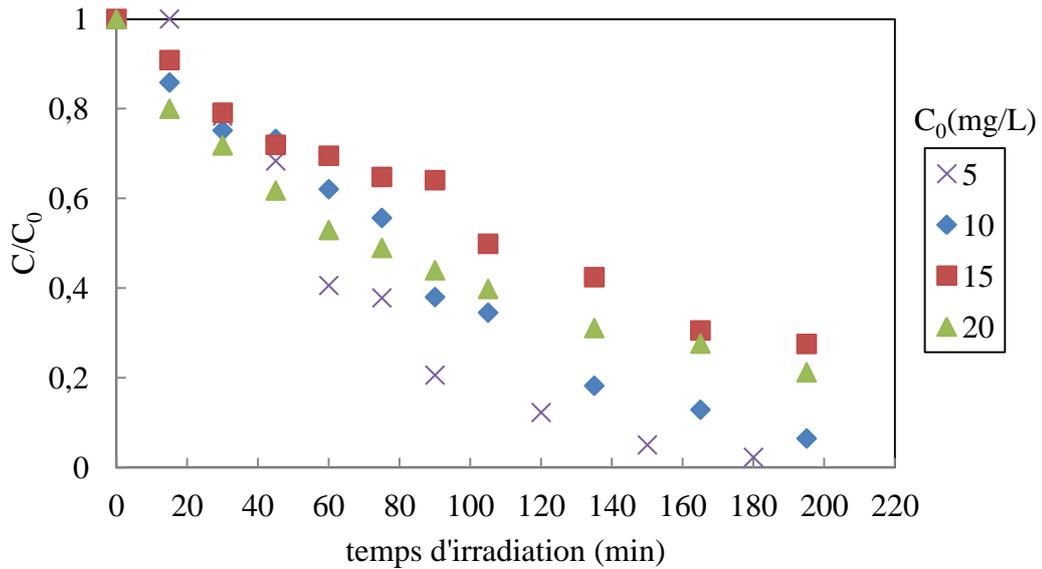


Figure III.10 : Evolution de la concentration réduite de l'orange de méthyle au cours du temps pour différentes concentrations initiales.

En vue d'une meilleure compréhension du phénomène de dégradation photocatalytique de l'orange de méthyle, la connaissance de l'ordre de la réaction de dégradation est indispensable. Pour cela, on s'est inspiré des résultats trouvés dans la littérature expliquant que la cinétique du phénomène de photodégradation de nombreux polluants organiques obéit à une réaction d'ordre 1 dont la vitesse est décrite par l'équation suivante :

$$r = -\frac{dC}{dt} = k_{app}C \quad (III.1)$$

Avec :

r: Vitesse de dégradation photocatalytique (mg/L min)

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

C: Concentration en solution du colorant (mg/L)

t: temps d'irradiation (min)

L'intégration de cette équation entre C_0 et C, Avec C_0 : concentration en solution du colorant quand $t=0$, engendre une autre équation qui donne la linéarisation :

$$\ln(C_0/C) = k_{app}t \quad (III.2)$$

Pour vérifier cette hypothèse nous avons tracé le logarithme de la concentration réduite, figure (III.11), en fonction du temps pour concentrations initiales de l'orange de méthyle.

Le tracé de $\ln(C_0/C)$ en fonction du temps (t) donne une droite la cinétique est d'ordre un, la concentration suit de façon satisfaisante l'expression de l'équation (III.2) dont la pente est égale à k_{app} . Les valeurs de k_{app} sont présentées dans le tableau III.3.

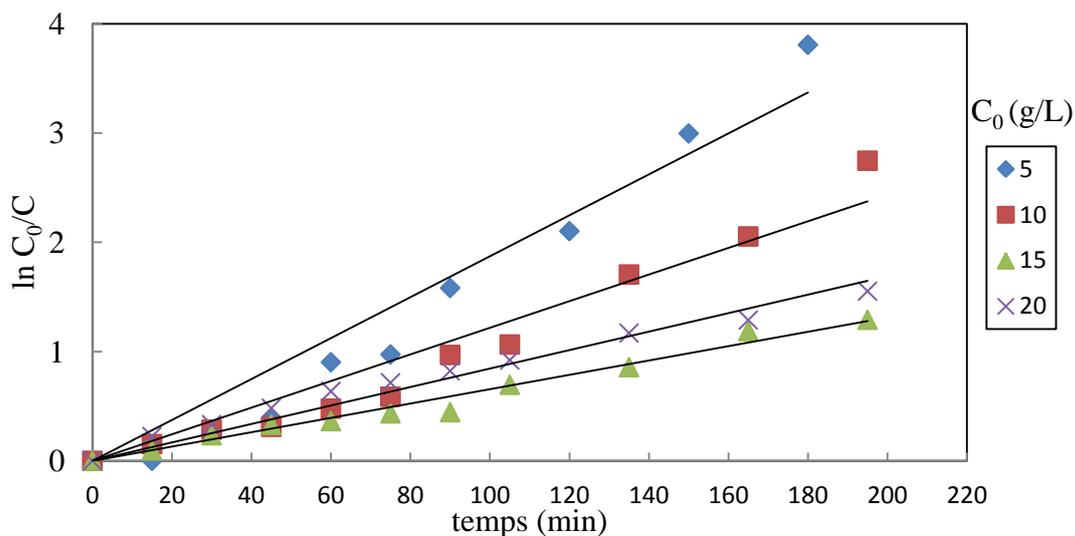


Figure III.11 : Evolution de $\ln (C_0/C)$ en fonction du temps à différentes concentrations initiales de l’orange de méthyle.

Tableau III.3 : valeurs de la constante de vitesse apparente en fonction des différentes concentrations du colorant.

Concentration (mg/L)	k_{app} (min^{-1})
5	0,018
10	0,012
15	0,008
20	0,006

III.4.2.2.1. Effet de la concentration initiale en polluant sur la vitesse de dégradation

Afin de déterminer l’effet de la concentration initiale sur la vitesse de dégradation, il suffit de tracer les vitesses initiales r_0 en fonction des différentes concentrations initiales correspondantes C_0 . Les vitesses initiales r_0 sont obtenues à partir de l’équation :

$$r_0 = k_{app} \cdot C_0 \quad (\text{III.3})$$

La courbe obtenue (figure III.12), montre qu’une augmentation de la vitesse initiale de dégradation résulte d’une augmentation de la concentration initiale en colorant, elle diminue pour une concentration de 15 g/L puis augmente pour une concentration initiale de 20 g/L.

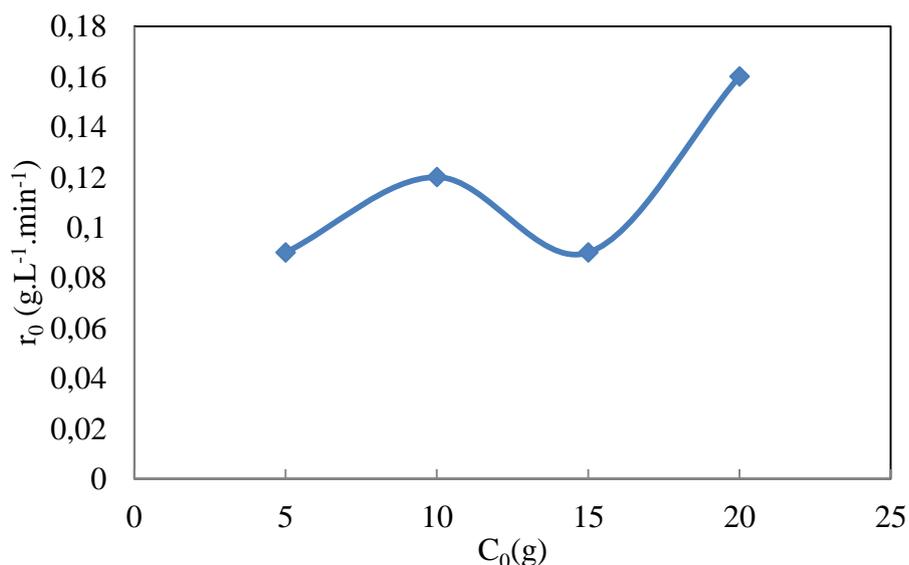
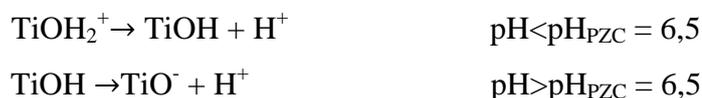


Figure III.12 : Effet de la concentration initiale sur la vitesse initiale de dégradation Photocatalytique de l'orange de méthyle.

III.4.2.3. Influence du pH de la solution sur la dégradation de l'orange de méthyle

Le pH est une variable opérationnelle importante dans le traitement des eaux usées. Dans le domaine de la photocatalyse, la valeur du pH est un facteur qui influence la dégradation photocatalytique et ce parce qu'il affecte énormément la charge de surface du TiO₂ ainsi que la taille des agrégats. Le pH pour lequel la charge de surface de l'oxyde est nulle s'appelle le Point de Zéro Charge (pH_{PZC}). Pour le TiO₂, il vaut environ 6,0 ± 0,5. Pour des valeurs différentes de ce pH, la surface de l'oxyde est chargée. En effet, si le pH est supérieur au pH_{PZC} du TiO₂, la surface du photocatalyseur est chargée négativement et l'inverse pour une valeur de pH inférieure à pH_{PZC}, comme le montrent les équilibres suivants [34].



La distribution des espèces chimiques en fonction du pH est représentée dans le tableau III.4

Tableau III.4 : Distribution des espèces chimiques en fonction du pH [34]

pH	Espèce chimique
pH < 3	TiOH ₂ ⁺ > 20%
3 < pH < 10	TiOH > 80%
pH > 10	TiO ⁻ > 20%

Dans ces conditions, la dégradation photocatalytique de composés organiques ionisés est très affectée par le pH. En effet, il peut y avoir des interactions répulsives entre le polluant ionisé et la charge de surface du catalyseur ce qui peut modifier les propriétés d'adsorption/désorption.

Afin d'étudier cette influence la, nous avons procédé à des essais où nous avons maintenu la concentration du catalyseur et du colorant à 4g/L et 10mg/L respectivement, et nous avons fait varier le pH de la solution par ajout HCl ou de NaOH : milieu neutre (pH libre), milieu acide (pH=3) et milieu basique (pH=10).

Les résultats de la dégradation à des valeurs de pH différentes sont représentés dans la figure III.13. Les résultats obtenus témoignent d'un taux de dégradation considérable dans les trois gammes de pH. Néanmoins, le meilleur rendement est noté au niveau du pH acide, le taux de dégradation atteint 99 % au bout de 195 min. La cinétique de dégradation est la plus rapide en milieu acide, et décroît lorsque le milieu devient de plus en plus basique.

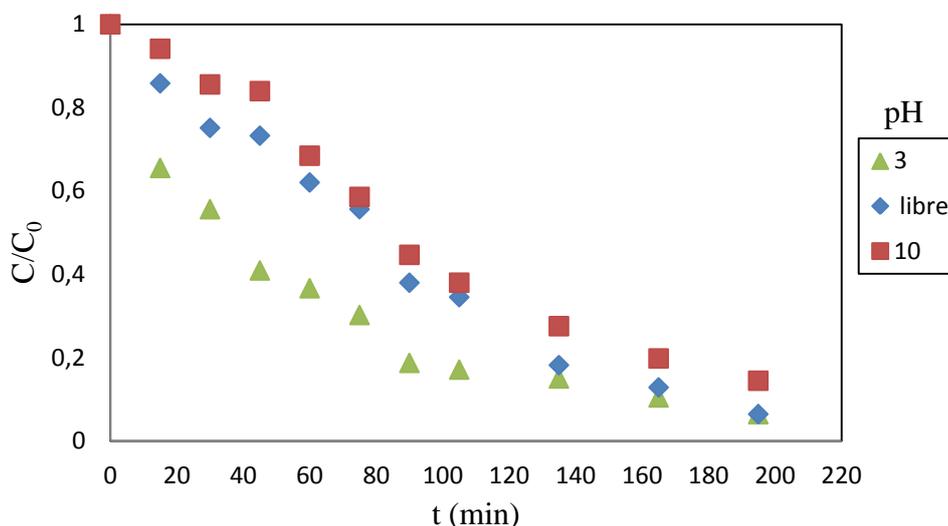


Figure III.13 : Evolution de la concentration réduite de l'orange de méthyle au cours du temps pour différents pH

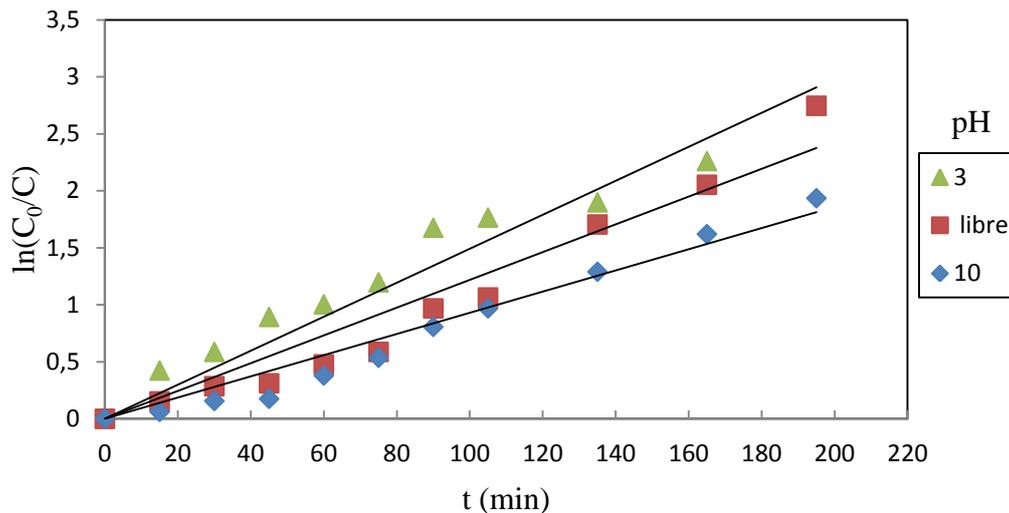


Figure III.14 : Evolution de $\ln(C_0/C)$ de l'orange de méthyle au cours du temps pour différents pH

Dans le but de mieux visualiser l'influence du pH sur notre phénomène, nous avons représenté la valeur de la constante de vitesse k_{app} , en utilisant l'équation III.2 déterminés à partir des pentes du tracé de $\ln(C_0/C)$ en fonction du temps (figure III.14), pour les différentes valeurs du pH de la solution. Nous constatons que la constante de vitesse de la dégradation dépend de la valeur du pH : elle est plus importante dans un pH acide (pH 3), cela s'explique par le fait qu'à une telle valeur, la surface du semi-conducteur est chargée positivement sachant qu'on est en présence de l'orange de méthyle comme colorant qui est un colorant anionique. En revanche dans un pH basique (pH10), tout le contraire est observé : la surface du catalyseur est chargée positivement ce qui induit l'existence de forces de répulsions entre le dioxyde de titane et notre colorant. Les valeurs de k_{app} sont présentées dans le tableau III.5

Tableau III.5 : Valeurs de la constante de vitesse en fonction des différentes valeurs de pH.

pH	k_{app}
3	0,0149
Libre	0,0120
10	0,0093

III.4.2.4. Influence de la qualité de l'eau sur la dégradation photocatalytique de l'orange de méthyle :

Comme nous l'avons dit dans le mode opératoire, l'eau utilisée dans notre étude est une eau distillée. Nous avons décidé de voir si l'utilisation d'une eau issue du robinet aurait une quelconque influence sur le phénomène de photodégradation de notre colorant. De ce fait, nous avons réalisé des essais dans lesquels on n'a changé que l'eau du milieu réactionnel. Les résultats sont illustrés dans les figure III.15 et III.16

Les résultats montrent que le taux d'abattement est beaucoup plus important dans le cas d'une eau distillée que dans le cas où nous avons utilisé une eau de robinet. Les études antérieures rapportent que cela s'expliquerait par le fait que la présence de quelques ions dans l'eau de robinet s'avère présenté une inhibition au phénomène de photodégradation. En effet, les ions HCO_3^- et CO_3^{2-} réagissent avec les radicaux hydroxyles et conduire ainsi à la formation de l'anion radical correspondant : l'anion radical carbonate ($\text{CO}_3^{\circ-}$) [39]



D'autre part, les chlorures inhibent fortement la cinétique de dégradation de notre colorant. Des résultats ont été mis en évidences précédemment par plusieurs chercheurs. Il a été rapporté que ces ions piègent des espèces radicalaires oxydantes, autres que les radicaux hydroxyles [40] :

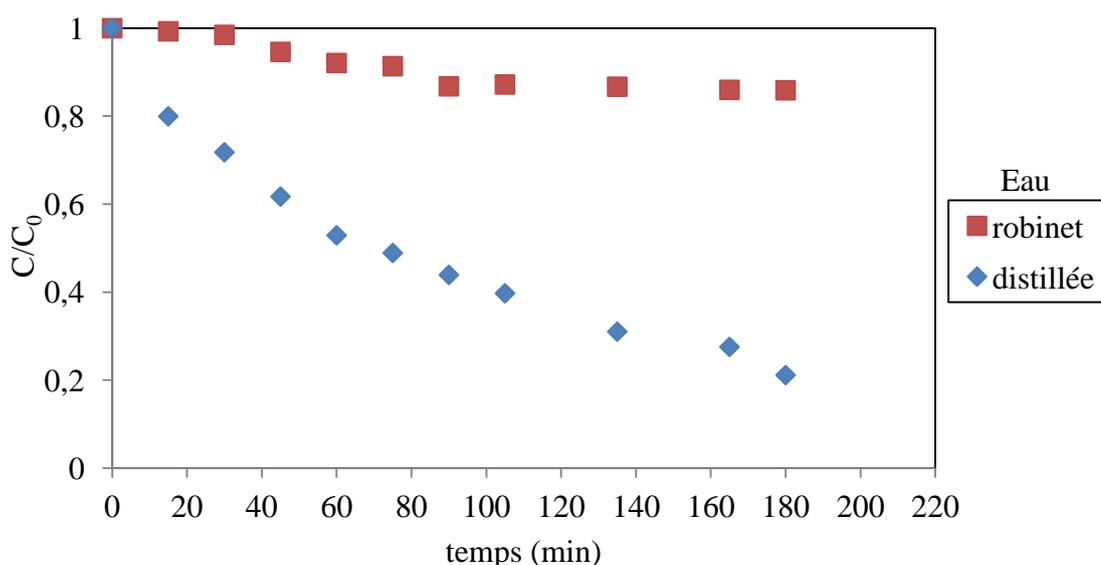
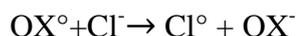


Figure III.15 : comparaison entre la photodégradation entre une eau distillée et une eau de robinet pour une concentration de 4g/L en TiO_2 et 20mg/L de colorant.

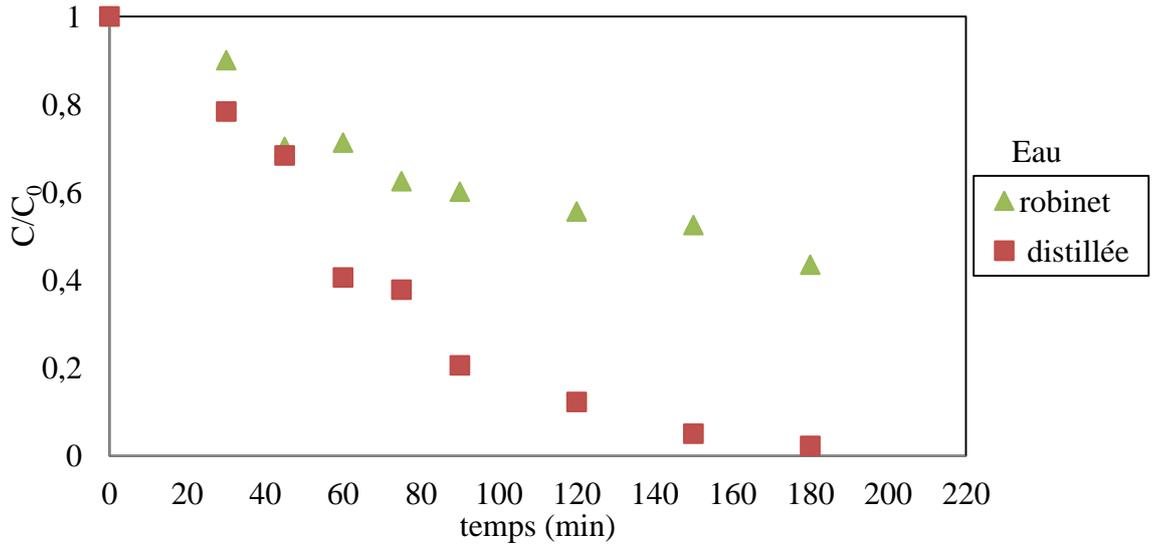


Figure III.16 : comparaison entre la photodégradation entre une eau distillée et une eau de robinet pour une concentration de 4g/L en TiO_2 et 5mg/L de colorant.

III.4.3. Influence du type de Dioxyde de titane sur la dégradation photocatalytique du l'orange de

A l'effet de comparer l'efficacité du dioxyde de titane anatase qu'on a utilisé tout au long de notre étude avec un autre type qui est un TiO_2 rutile, nous avons refait quelques expériences, dans le réacteur de laboratoire, avec le TiO_2 rutile tout en maintenant tous les autres paramètres constants et similaires aux expériences réalisées avec le TiO_2 anatase. Les résultats obtenus sont représenté dans les figures III.17 et III.18.

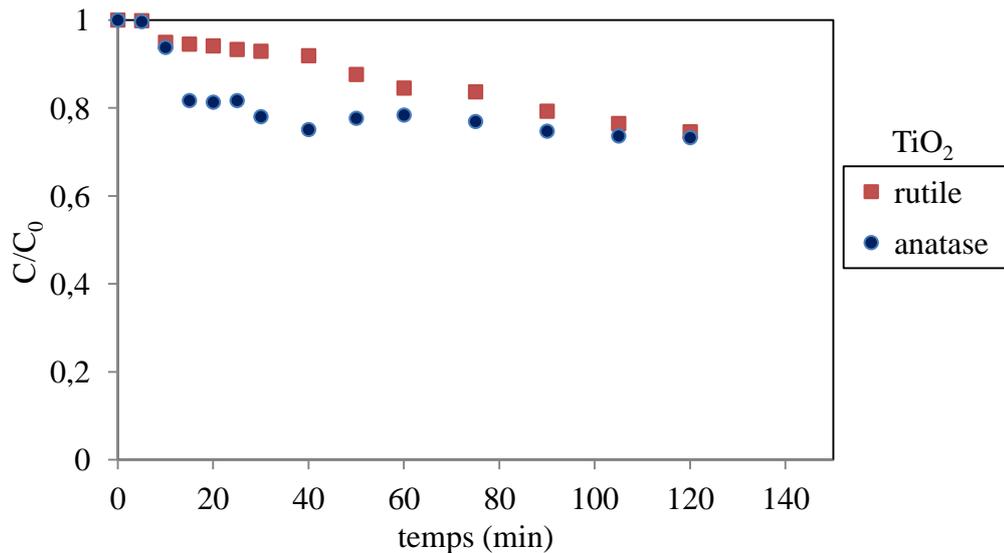


Figure III.17 : Comparaison entre TiO_2 rutile et anatase avec une concentration de 1g/L et une concentration de 5mg/L d'orange de méthyle

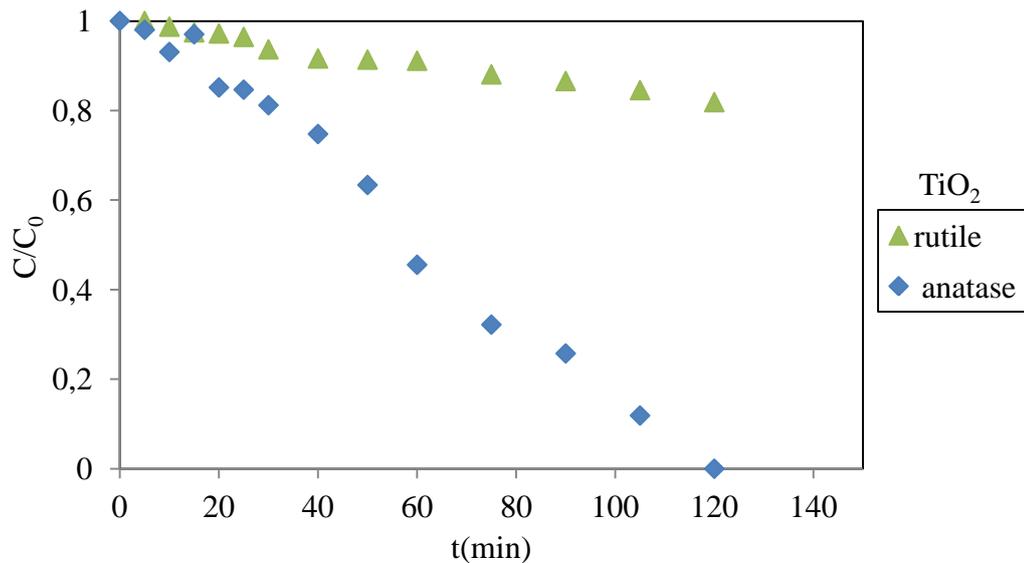


Figure III.18 : Comparaison entre TiO₂ rutile et anatase avec une concentration de 4g/L et une concentration de 5mg/L d'orange de méthyle

Nous observons que la dégradation de notre colorant est beaucoup plus considérable lors de l'utilisation du TiO₂ anatase que lorsqu'on a employé le TiO₂ rutile, ce qui confirme les informations relatées par la littérature disant que la phase cristalline anatase est la plus efficace dans le domaine de la dégradation photocatalytique.

Néanmoins, il est important de noter qu'avec le TiO₂ rutile, nous sommes arrivés à des pourcentages d'abattement assez importants pour une faible concentration en colorant.

III.4.4. Comparaison de la dégradation photocatalytique de l'orange de méthyle entre le réacteur de laboratoire et solaire

Le tableau III.6 donne quelques résultats des rendements observés dans les deux réacteurs : le réacteur de laboratoire et le réacteur solaire, en fonction des deux paramètres : concentration du TiO₂ et concentration du colorant.

Les valeurs rapportent que les taux d'abattement sur l'unité pilote sont très importants, mais sont en revanche faibles en ce qui concerne le réacteur de laboratoire, sauf pour les faibles concentrations pour lesquelles nous avons observé un taux d'abattement assez important. Toutefois, il est difficile de dresser une comparaison des performances des deux réacteurs, de grandes divergences existent :

- le débit dans les deux cas n'est pas le même, il est beaucoup plus important pour l'unité pilote.

- une grande distinction entre les sources d'irradiation, la lumière solaire couvrant un large spectre comportant l'ultraviolet, le visible et l'infrarouge. Il se peut que la dégradation soit le résultat d'un phénomène autre que la photocatalyse.
- la puissance de la source d'irradiation est beaucoup plus importante dans le cas du réacteur pilote : la puissance de la lampe de mercure est égale à 8 W alors qu'on est arrivé à des pics de 1000W en ce qui concerne la lumière solaire, même si d'après la littérature seulement 5% de cette valeur la sont absorbés par le photocatalyseur [41].

Tableau III.6 : comparaison des rendements obtenus entre le réacteur de laboratoire et l'unité pilote

Concentration de l'orange de méthyle (mg/L)	Concentration du dioxyde de titane (g/L)	Rendement (%)	
20	4	14,84	Réacteur de laboratoire
		78,80	Réacteur pilote
5	4	97,80	Réacteur de laboratoire
		99,97	Réacteur pilote

Conclusion :

En conclusion de ce chapitre, il convient de rappeler que le phénomène de la photocatalyse hétérogène est régi par une multitude de paramètres, on ne s'est intéressé qu'à une minorité d'entre eux dans le cadre de notre travail. Nous jugeons nécessaire de déclarer que les résultats obtenus lors de notre étude sont très satisfaisants et en parfaite adéquation avec ceux relatés par la littérature.

CONCLUSION GENERALE

Conclusion Générale :

Ce travail constitue une contribution à l'élimination par photocatalyse hétérogène d'un colorant dont les rejets de l'industrie textile sont chargés. Pour illustrer cette étude, nous avons choisis un colorant model, il s'agit de l'orange de méthyle.

Deux montages ont été réalisés, un montage au laboratoire utilisant une lampe ultra-violet et un autre à l'échelle pilote utilisant le rayonnement solaire. Les deux montages ont montré leur efficacité et la possibilité d'éliminer un tel polluant.

L'irradiation unique par les sources lumineuses que soit la lumière solaire ou la lampe UV n'a pas permis une quelconque dégradation de l'orange de méthyle.

En revanche, l'introduction d'un photocatalyseur (TiO₂) dans le milieu réactionnel augmente considérablement la photodégradation du colorant. On relate un abattement total du colorant pour les faibles concentrations initiales de ce dernier dans les deux types de réacteurs.

L'étude dans le réacteur de laboratoire par la méthodologie des plans d'expériences a montré que l'influence de la concentration du photocatalyseur n'est pas significative sur la réponse qu'est l'abattement de la concentration en colorant dans le milieu réactionnel. Le seul paramètre influant demeure donc la concentration du colorant ; une diminution de la concentration du colorant entraîne une augmentation du rendement de photodégradation.

L'étude dans le réacteur pilote a montré que le phénomène de dégradation photocatalytique est régi par plusieurs paramètres :

- Une augmentation de la concentration en colorant engendre une diminution du rendement de la réaction de photodégradation.
- Une augmentation de la concentration du dioxyde de titane a pour effet d'augmenter le taux d'abattement.
- Le pH est un paramètre très significatif, une meilleure dégradation a été décelée dans un pH acide. Ceci est dû à une meilleure attraction entre la surface du photocatalyseur et le colorant.

Grâce à cette étude, nous avons pu montrer que la phase cristalline du dioxyde de titane dans le domaine de la photocatalyse hétérogène est bel et bien la phase anatase.

Par ailleurs, notre étude nous a permis de voir que la dégradation photocatalytique est beaucoup plus avantageuse dans une eau distillée que dans une eau de robinet chargée en

ions. Ceci est dû au fait que la présence de ces ions dans le milieu réactionnel s'avère générer une inhibition du phénomène.

En dernier lieu, nous tenons à mettre l'accent sur le fait que les taux de dégradations sont beaucoup plus considérables quand la source lumineuse était le soleil que quand elle était la lampe UV. Ce qui confère à ce procédé le qualificatif de procédé propre à énergie renouvelable. En effet, le soleil est une source d'énergie propre, abondante, inépuisable et gratuite. Ses potentialités sont considérables et fort diversifiés.

La grande quantité, le coût de photocatalyseur et la filtration des solutions pour un tel processus posent le problème de sa récupération, ce qui a poussé les chercheurs à trouver des alternatives en essayant de fixer le photocatalyseur sur des supports. Cependant, cette solution n'est pas dépourvue de problèmes qui doivent être résolus avant de passer à l'échelle industrielle.

D'autres perspectives sont mises sous la lumière : afin d'accroître les taux de dégradation dans les réacteurs fonctionnant avec l'énergie solaire, Des recherches intensives sont consacrées à l'élargissement de la gamme spectrale d'absorption du matériau vers le domaine du visible. Ceci est possible en le dopant avec d'autres éléments ou en le combinant avec des matériaux différents.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Revue des sciences de l'eau / Journal of Water Science Volume 24, numéro 3, 2011, p. 209-238
- [2] C. Guillard, J. Disdier, C. Monnet, J. Dussaud, S. Malato, J. Blanco, M.I. Maldonado, J-M. Herrmann, Appl. Catal. B : Environ., 2003, 46, 319.
- [3] BEN MANSOUR H., R. MOSRATI, D. CORROLER, D. BARILLER, K. GHEDIRA, D. BARILLER et L. CHEKIR-GHEDIRA (2009a) *In vitro* study of DNA damage induced by acid orange 52 and its biodegradation derivatives. *Environ. Toxicol. Chem.*, 28, 489-495.
- [4] PAGGA, U. et D. BROWN (1986). The degradation of dyestuffs part II: behaviour of dyestuffs in aerobic biodegradation tests. *Chemosphere*, 15, 479-491.
- [5] SEYEWETZ A. et P. SISLEY (1896). *Chimie des matières colorantes artificielles*. LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDICINE (Éditeur), Paris Masson, France
- [6] VENKATARAMAN K. (1901). *The analytical chemistry of synthetic dyes*. National Chemistry Laboratory, Poona, India ISBN 0-471-90575-5.).
- [7] BAUER C., P. JACQUES et A. KALT (2001). Photooxidation of an azo dye induced by visible light incident on the surface of TiO₂. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, 140, 87-92
- [8] GANESH R., G.D. BOARDMAN ET D. MICHELSON (1994). Fate of azo dyes in sludges. *Water Res.*, 28, 1367-1376
- [9] O'NEILL, C., F.R. HAWKES, D.L. HAWKES, N.D. LOURENCO, H.M. PINHEIRO et W. DELEE (1999). Colour in textile effluents – sources, measurement, discharge consents and simulation: a review. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 74, 10009–10018.;
- [10] PANDEY, B.V. et R.S. UPADHYAY (2006). Spectroscopic characterization and identification of *Pseudomonas fluorescens* mediated metabolic products of Acid Yellow-9. *Microbiol. Res.*, 161, 311-315

- [11] ZOLLINGER H. (1987). *Colour chemistry-synthesis, properties and applications of organic dyes and pigments*. VCH Publishers Inc., New York, NY, USA.).
- [12] GALINDO C. (1998). *Dégradation de colorants par la méthode d'oxydation avancée UV/H₂O₂*. Thèse de doctorat, n° 98 MULH 0520, Université de Mulhouse, France.
- [13] Zawlotzki guivarch. E, "Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée "Electro- Fenton". Application à la minéralisation des colorants synthétiques" , thèse doctorat ; Université de Marne-La-Vallée, (2004).
- [14] Bizani E., Fytianos K., Poullos I, Tsiroidis V. , "Photocatalytic decolorization and degradation of dye solutions and wastewaters in the presence of titanium dioxide", *J.Hazardous Materials* 136, 85–94, (2006).
- [15] Mahmoodi N.M, Arami Mokhtar; Nargess Y.L , Nooshin S.T, "Decolorization and aromatic ring degradation kinetics of Direct Red 80 by UV oxidation in the presence of hydrogen peroxide utilizing TiO₂ as a photocatalyst", *Chemical Engineering Journal* 112, 191–196, (2005)
- [16] Crepy M.N., "Dermatoses professionnelles aux colorants", Fiche d'allergologie-dermatologie professionnelle hôpital Cochin, (2004).).
- [17] R. Ganesh, Fate of azo dye in sludges. Th : Chim.: Virginia polytechnic institute and state university, (1992) p.193
- [18] M.A. Brown, S.C. Devito, Critical review in *Environ. Sc. Techn.* 12(3) (1993) 405-414.
- [19] S.J. Culp, F.A. Beland, R.H. Heflich, *Mutation research* (506/507) (2002) 55-63
- [20] Meinck F., H.Stooff ,H.Kohlschutter, "Les eaux résiduaires industrielles" traduction par André Gasser, préface de René Colas deuxième édition entièrement refondue, Masson, (1977)
- [21] S. Barclay, C. Buckley, *Waste minimization guide for the textile industry, a step towards cleaner production*, The pollution research group, University of Natal Durban, South Africa,
For the south African. Water Research Commission, 1 (2000).
- [22] T. Kurbus, Y.M. Slokar, A.M. Le Marechal, *Dyes Pigments* 54 (2002) 67-78.
- [23] Glaze, W., Chapin, D., "The chemistry of water treatment process involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation", *Ozone Sci. Eng.*, (1987), V. 9, 335-342.

- [24] <http://pcs.isiknowledge.com>.
- [25] R. Andreozzi, V. Caprio, A. Insola and R. Marotta, 'Advanced Oxidation Process (AOP) for Water Purification and Recovery', *Catalysis Today*, Vol. 53, pp. 51 – 59, 1999.
- [26] G. Scacchi, B. Bouchy, J.F. Foucaut, O. Zahraa, *Cinétique et catalyse*, Lavoisier Tec&Doc, Paris, (1996).
- [27] Serpone N., Pelizzetti E. (1989), *Photocatalysis : Fundamentals and Applications*, Eds. Jhon Wiley and Sons,.
- [28] Rideh L. (1997), *Etude de la dégradation photocatalytique d'une solution aqueuse de 2-chlorophénol en présence de particules d'oxyde de titane anatase*, *Thèse de doctorat*, INPL, Nancy (France).
- [29] J. Zhao, X. Yang, *Building and Environment* 2003, 38, 645.
- [30] Jie Li, *J RNAi Gene Silenc* (July 2006), 2(2), 195-204.
- [31] Le Roux H., Glasser L., *Journal of Materials Chemistry*, 7(5), 843-851, (1997).
- [32] Bursill L. A., Hyde B. G., *Prod. Solid Chem.*, 7, 177, (1972).
- [33] Piscopo A, " traitement de l'eau par photocatalyse ", thèse de doctorat., Chaplns Yannick, "Oxydation photocatalytique des composés organique volatils", thèse de doctorat Université de Montréal, (2000).
- [34] Ing. J. C. SIMON, Ir B. DAUBY 'Evaluation de l'efficacité de l'oxydation avancée par photocatalyse hétérogène UV/TiO₂ sur un effluent industriel contaminé par des composés organiques non biodégradables (colorants)' *Revue Scientifique des ISILF* n°22, 2008.
- [35] Yong Tao, Chang-Yu Wu *, David W. "Mazyck Removal of methanol from pulp and paper mills using combined activated carbon adsorption and photocatalytic regeneration", (2006).
- [36] Chantal *et al.*; Bizani E., Fytianos K., Poullos I, Tsiridis V. , "Photocatalytic decolorization and degradation of dye solutions and wastewaters in the presence of titanium dioxide", *J.Hazardous Materials* 136, 85–94, (2006).
- [37] A. Mittal, A. Malviya, D. Kaur, J. Mittal, L. Kurup, *Studies on the adsorption kinetics and isotherms for the removal and recovery of Methyl Orange from wastewaters using waste materials*, *J. Hazard. Mater.* 148 (2007) 229–240.

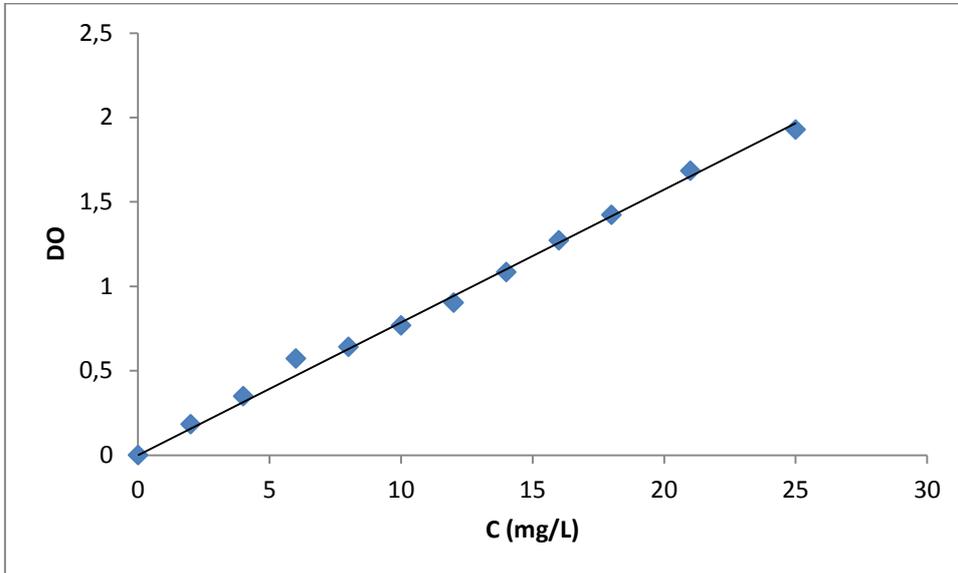
[38] Philippe TRIBOULET, NOTIONS DE BASES SUR LES PLANS D'EXPERIENCES
(Lycée Niepce – Chalon sur Saône) 2008

[39] G.V.Buxton et all., J.Phys.Chem, 17, 12,513-886 , 1988.

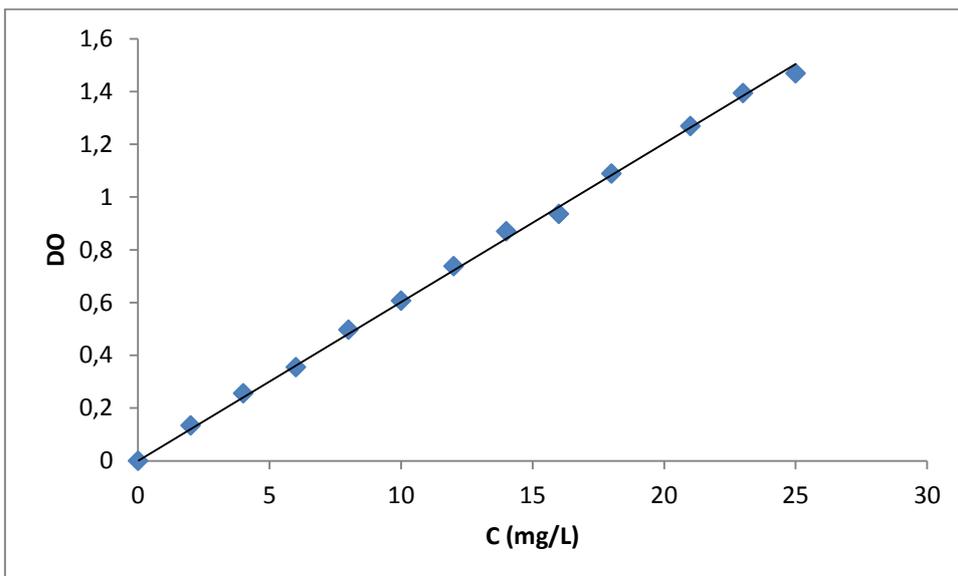
[40] Ghanem.ZAYANI, Latifa.BOUSSELMI, Ahmed.GHRABI et Khemissa.GHOZZI
Proceedings of International Symposium on Environmental Pollution Control and Waste
Management 7-10 January 2002, Tunis (EPCOWM'2002), p.838-845.

[41] Pierre Bessemoulin(1) et Jean Olivieri(2) LE RAYONNEMENT SOLAIRE ET SA
COMPOSANTE ULTRAVIOLETTE La Météorologie 8^e 42 série - n° 31 – septembre
2000

ANNEXES



Annexe 1 : courbe d'étalonnage du méthyle orange donné par le spectrophotomètre de laboratoire



Annexe 2 : courbe d'étalonnage du méthyle orange donné par le spectrophotomètre a l'échelle pilote