



UNIVERSITE
JEAN LOROUGNON GUEDE

UFR ENVIRONNEMENT

REPUBLIQUE DE CÔTE D'IVOIRE

Union-Discipline-Travail

Ministère de l'Enseignement Supérieur et
de la Recherche Scientifique

ANNEE ACADEMIQUE :
2017-2018

N° D'ORDRE

0127/2019

MASTER

PHYSIQUE-CHIMIE APPLIQUEE

Option : Chimie environnementale

THEME :

**ETUDE CINETIQUE DE LA
PHOTODEGRADATION DU COLORANT
« RED 6 » EN SOLUTION AQUEUSE**

CANDIDAT

NOM : KOUASSI

PRENOMS : Yao Jaurès

JURY

Président : M. KONE Tidiani, Professeur Titulaire,
Université Jean Lorougnon Guédé

Directeur Scientifique : M. TRAORE Karim Sory, Professeur Titulaire,
Université Nangui Abrogoua

Encadreur Scientifique : M. DIARRA Moussa, Maître-Assistant,
Université Jean Lorougnon Guédé

Examineur : M. AKESSE Djamatchè Paul-Valéry, Maître-Assistant,
Université Jean Lorougnon Guédé

Soutenu publiquement

Le 18/05/ 2019

TABLE DES MATIERES	Pages
DEDICACE.....	IV
REMERCIEMENTS.....	V
SIGLES ET ABREVIATIONS	VII
LISTE DES TABLEAUX	VIII
LISTE DES FIGURES.....	IX
INTRODUCTION.....	1
PARTIE I : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE.....	4
1.1. GENERALITES SUR LES COLORANTS	5
1.1.1. Définitions et propriétés physico-chimiques.....	5
1.1.2. Classification des colorants	6
1.1.2.1. Classification chimique	6
1.1.2.2. Classification tinctoriale	9
1.1.3. Transfert et devenir des colorants dans les systèmes aquatiques	10
1.1.4. Impact environnemental	11
1.1.5. Contexte ivoirien	11
1.1.6. Présentation de la famille de la molécule étudiée : « Red 6 ».....	12
1.1.6.1. Structure et caractéristiques physico-chimiques	12
1.1.6.2. Toxicité des colorants azoïques	12
1.2. GENERALITES SUR LES PROCÉDES DE DEGRADATION	
PHOTOCIMIQUES.....	13
1.2.1. Principe de la photochimie	13
1.2.2. Quelques paramètres importants en photochimie	13
1.2.3. Photolyse	15
1.2.3.1. Photolyse directe.....	15
1.2.3.2. Photolyse indirecte ou photocatalyse	15
1.2.3.2.1. Photocatalyse en milieu homogène	16

1.2.3.2.2. Photocatalyse en milieu hétérogène : Système (UV/TiO ₂).....	16
1.2.4. Rayonnement solaire	18
1.2.5. Photolyse directe des colorants azoïques	19
PARTIE II : MATERIEL ET METHODES	20
2.1. APPROCHE METHODOLOGIQUE	21
2.1.1 Réactifs et solvants.....	21
2.1.2. Nettoyage de la verrerie	21
2.1.3. Dispositifs d'irradiation.....	22
2.1.3.1 Réacteur photochimique	22
2.1.3.2 Caractéristiques des sources lumineuses.....	22
2.1.4. Préparation des solutions à irradier	23
2.1.5. Expérience de la photolyse directe.....	24
2.1.6. Expérience de la photocatalyse	24
2.1.6.1. Adsorption du « Red 6 » sur le dioxyde de titane	25
2.1.6.2. Détermination du temps d'équilibre d'adsorption du « Red 6 » sur le TiO ₂	25
2.1.6.3 Influence de la concentration en TiO ₂	25
2.1.6.4. Influence de la concentration Initiale du colorant « Red 6 ».....	26
2.1.6.5. Influence du pH sur la photocatalyse	26
2.2. METHODES ANALYTIQUES	26
2.2.1. Spectrophotométrie UV/Visible	26
2.2.1.1. Principe de fonctionnement.....	26
2.2.1.2. Etalonnage de l'appareil.....	27
2.2.2 pH-métrie	28
2.2.3. Etude cinétique de la photolyse de dégradation du colorant « Red 6 ».....	28
PARTIE III : RESULTATS ET DISCUSSION	30
3.1. PHOTOLYSE DIRECTE DU COLORANT « RED 6 ».....	31
3.1.1. Courbe d'étalonnage	31

3.1.2. Spectre d'absorption du colorant « Red 6 »	31
3.1.3. Cinétique de la photolyse directe sous la lampe UV monochromatique.....	33
3.1.4. Cinétique de la photolyse directe sous la lampe UV polychromatique.....	33
3.1.5. Etude comparative des cinétiques de la photolyse sous les 2 lampes	34
3-2 PHOTOCATALYSE DU COLORANT « RED 6 » EN SOLUTON AQUEUSE...	35
3.2.1. Cinétique d'adsorption du « Red 6 » sur le dioxyde de titane	36
3.2.2. Cinétique de la photocatalyse du colorant « Red 6 »	36
3.2.3. Influence de la concentration initiale du colorant « Red 6 ».....	39
3.2.4. Influence du pH.....	41
CONCLUSION ET PERSPECTIVES	45
REFERENCES	46
RESUME	

DEDICACE

Je dédie le présent Mémoire à toute ma famille.

Mes pensées vont particulièrement à l'endroit de :

- *Mon père* **YAO KOUASSI LAZARE**
- *Ma mère* **KOUADIO N'GUESSAN ODETTE**
- *Ma tante* **KOUADIO ADJO BERNADETTE ;**
- *Mes frères et sœurs en témoignage de mon amour fraternel*

REMERCIEMENTS

Au terme de ce travail, il m'est très agréable d'exprimer mes sincères remerciements non seulement à tous ceux qui m'ont accompagné mais aussi à ceux qui ont contribué de près ou de loin à l'élaboration de ce mémoire.

Aux autorités de l'Université Jean Lorougnon Guédé de Daloa en général et en particulier Mme TIDOU Abida épouse Koné, Professeur titulaire et Présidente de ladite Université. Merci à vous de m'avoir offert l'opportunité de réaliser cette étude ;

A M. **KOUASSI Kouakou Lazare** Maître de conférence et Directeur de l'UFR Environnement pour avoir permis mon inscription dans ladite UFR ;

A M. **DIBI Brou**, Maître de conférence et Directeur du laboratoire des Science et Technique de l'Environnement (LSTE) pour avoir permis de réaliser ce mémoire dans les meilleures conditions.

A M. **TRAORE Karim Sory**, Professeur titulaire à l'Université Nangui Abrogoua, Directeur du Laboratoire des Sciences de l'Environnement (LSE) et Directeur scientifique de LANADA-LCAE pour avoir facilité mon intégration au sein de la structure comme stagiaire. Je lui adresse mes remerciements et ma profonde gratitude pour ses conseils et sa rigueur dans le travail. Je tiens encore à le remercier pour avoir accepté la direction scientifique de ce mémoire, et pour avoir permis la réalisation des manipulations ainsi que la préparation de ce mémoire dans les meilleures conditions.

A M. **KONE Tidiani**, Professeur Titulaire et Vice-Président de l'Université Jean Lorougnon Guédé pour avoir accepté de présider le jury de soutenance;

J'adresse mes plus vifs remerciements à M. **DIARRA Moussa**, Maître-Assistant à l'Université Jean Lorougnon Guédé de Daloa pour son dévouement et surtout d'avoir accepté l'encadrement de ce mémoire. Je lui suis reconnaissant pour tout ce qu'il m'a appris et pour l'aide apportée durant ce travail. J'ai trouvé auprès de lui compétence, rigueur et disponibilité. Je tiens à lui dire du fond du cœur, merci.

Je remercie particulièrement Docteur **SORO Danafologo Baba**, Maître-Assistant à l'Université Nangui Abrogoua pour ses conseils et encouragements qui ont conduit à la réalisation de ce travail et aussi pour son soutien indéfectible à la réalisation des expériences.

Je tiens à remercier les docteurs **ABOUA Kouassi Narcisse et KOSSONOU Roland** pour leurs conseils, la sympathie dont ils ont fait preuve de tout temps et pour l'intérêt bienveillant qu'ils ont toujours porté pour mes travaux.

Ce présent travail n'aurait pu se réaliser sans la contribution d'éminent enseignant qui n'a eu cesse de nous dispenser une formation de qualité, pour cela j'adresse mes sincères remerciements à tout le corps enseignant de l'université Jean Lorougnon Guédé de Daloa, pour leurs efforts inlassables et rigoureux.

Je dois toute ma gratitude à ma famille, particulièrement, mon père **YAO Kouassi Lazare**, ma mère **KOUADIO N'guéssan Odette**, mon grand frère **KOUASSI Yao Arnaud** et ma tante **KOUADIO Adjo Bernadette** pour leurs aides apportées.

De même, je dis merci à mes amis étudiants de l'UJLoG en particulier **KOUAME Konan Maurice, N'GUESSAN Jean Louis Lepetit, TRA Bi Tra Roméo, KOUADIO Kouamé Edouard, KOUASSI Koffi Christian** pour leurs soutiens et conseils.

Je voudrais dire enfin merci aux doctorants du Laboratoire des Sciences et Gestion de l'Environnement de l'Université Nangui Abrogoua, en particulier **KONAN Kouamé Gervais, SANOGO Djibiliour, COULIBALY Yaya, DIBI Kouadio, OUEDRAOGO Carine, ACHO Fulgence** ainsi qu'à mes condisciples de Master avec qui, j'ai eu des échanges très fructueux.

SIGLES ET ABREVIATIONS

Co : Concentration initiale

Ct : Concentration à l'instant t

Da : Dose d'adsorption optimale

DO : Densité Optique

IARC: International Agency for Research on Cancer

INERIS : Institut National de l'Environnement et des RISques

K_{app} : Constante apparente de vitesse

LANADA : Laboratoire National d'Appuis au Développement Agricole

LCAE : Laboratoire Central d'Agrochimie et d'Ecotoxicologie

LSE : Laboratoire des Sciences de l'Environnement

pH : Potentiel Hydrogène

pHa : Potentiel d' Hydrogène d'adsorption maximale

rpm : rotation par minute

T_{1/2} : Temps de demi-vie

TiO₂ : dioxyde de Titane

Tr : Temps de rétention

UV: Ultra-Violet

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I: caractéristiques physico-chimique du « Red 6 »	12
Tableau II: Constantes de vitesse et temps de demi-vie des cinétiques de dégradation du colorant « Red 6 »	35
Tableau III: Constantes de vitesse apparentes et temps de demi-vie de la photolyse en fonction des concentration du TiO ₂	38
Tableau IV: Constantes de vitesse et temps de demi-vie des cinétiques de dégradation du colorant « Red 6 »	40
Tableau V: Constantes de vitesse apparentes et temps de demi-vie de la photolyse en fonction du pH.....	42

LISTE DES FIGURES

Figure 1: Structures chimiques de quelques colorants (Kouakou, 2014).....	6
Figure 2: Structure moléculaire d'un colorant azoïque (Belaida,2015)	7
Figure 3 : Structure moléculaire d'un colorant anthraquinonique (Hammami, 2008).....	7
Figure 4: Structure moléculaire d'un colorant indigoïde (Hammami, 2008).....	7
Figure 5: Structure moléculaire d'un colorant xanthène (Guo <i>et al</i> , 2015).....	8
Figure 6: Structure moléculaire d'un colorant phtalocyanine (Moumenine, 2011).....	8
Figure 7: Structure moléculaire d'un colorant nitré et nitrosé (Aliouche, 2017).....	8
Figure 8: Structure moléculaire d'un colorant triphényméthane (Bouafia, 2010)	9
Figure 9: Mécanisme réactionnel à la surface de la particule d'un semi-conducteur (TiO ₂) Tiré de Chergui & Alloune (2007)	17
Figure 10: Distribution spectrale du rayonnement solaire au niveau du sol.	18
Figure 11: le dispositif expérimental.....	22
Figure 12: Spectre d'émission de la lampe polychromatique à $\lambda > 285$ nm	23
Figure 13: Spectrophotomètre (marque AQUA LYTIC 800 (AL 800)).....	27
Figure 14: pH-mètre HANNA.....	28
Figure 15: Courbe d'étalonnage du Red 6	31
Figure 16: Spectre du colorant « Red 6 » en solution aqueuse	32
Figure 17: Superposition du spectre d'émission de la lampe polychromatique avec le spectre d'absorption du colorant « Red 6 »	32
Figure 18: Cinétique de dégradation du Red 6 par photolyse directe en solution aqueuse sous lumière monochromatique ($\lambda=254$ nm).....	33
Figure 19: Cinétique de dégradation du Red 6 par photolyse directe en solution aqueuse sous lumière polychromatique ($\lambda > 285$ nm).....	34

Figure 20: Comparaison des cinétiques de dégradation en photolyse directe du « Red 6 » à $\lambda = 254 \text{ nm}$ et à $\lambda > 285 \text{ nm}$	34
Figure 21: Cinétique d'adsorption du « Red 6 » sur le TiO_2	36
Figure 22: Cinétique de photocatalyse du « Red 6 » en présence de TiO_2	37
Figure 23: Représentation semi-logarithmique de la cinétique de photolyse du « Red 6 » en présence de TiO_2	37
Figure 24: Influence de la concentration du colorant « Red 6 » sur la photocatalyse.....	39
Figure 25: Comparaison des cinétiques de photocatalyse directe du « Red 6 » en fonction de la concentration du colorant « Red 6 ».....	40
Figure 26: Influence de pH sur la photocatalyse du « Red 6 ».....	41
Figure 27: Représentation semi-logarithmique de la cinétique de photocatalyse du colorant « Red 6 » en fonction du pH	42
Figure 28: Comparaison des cinétiques de photolyse et de la photocatalyse du « Red 6 » en solution aqueuse	44

INTRODUCTION

INTRODUCTION

L'accès à l'eau potable dans le monde est un problème majeur, non résolu dans de nombreux pays, et souvent lié à la pauvreté. Malgré l'abondance de l'eau sur la planète, la quantité d'eau douce disponible en représente une infime proportion des réserves d'eau de la terre (Odoulami, 2009). En effet, les réserves d'eau de la Terre s'élèvent à environ 14107 m³. Les mers et les océans représentent 97,2 % et l'eau douce partie consommable ne représente que 2,8% (Bouanimba, 2009). Cette fraction d'eau douce fortement utilisée dans l'industrie textile (Bouafia, 2010), génère à travers ces activités, d'importantes quantités d'effluent qui contiennent des micropolluants notamment des colorants qui constituent un risque pour la santé de l'homme et de l'environnement (Bae & Freeman, 2007; Yeddou *et al.*, 2012).

Ainsi l'étude réalisée par El-Ghenymy *et al.* (2014), estime la production de colorants à 1 000 000 t par an. L'on note de ce fait, une fraction non négligeable de ces colorants (environ 140 000 t par an) est rejetée dans l'environnement au cours des étapes de synthèse et de teinture des tissus.

En Côte d'Ivoire, la situation est beaucoup plus préoccupante du fait de l'inexistence de systèmes d'épuration des effluents dans les teintureriers artisanales et du mauvais état de fonctionnement des réseaux de collecte des eaux usées (Ministère des eaux et forêts, 2008 ; Dalogo, 2015). Les effluents issus de ces teintureriers sont donc déversés à l'état brut dans l'environnement. La présence et le devenir des colorants dans l'environnement même de faibles concentrations suscitent alors des inquiétudes pour la communauté scientifique au regard du grand nombre de publications et d'écrits sur ces composés chimiques dits « polluants émergents » (Hammami, 2008). Selon (Trabelsi, 2014), la plupart des colorants sont conçus pour être récalcitrant aux conditions environnementales telles que la lumière, la température, l'attaque microbienne, ainsi que les agents oxydants. Leur très faible biodégradabilité et par ricochet, leur persistance dans l'environnement est donc réelle, surtout en raison de la présence dans leurs molécules de noyaux aromatiques (Guo *et al.*, 2015). Face à tous ces problèmes, il convient de prévenir le danger en proposant des voies et méthodes d'élimination de ces polluants avant leur rejet dans les milieux récepteurs. A cet effet, de nombreuses études se sont consacrées ces vingt (20) dernières années à l'émergence de nouveaux procédés de traitement des polluants organiques et minéraux parmi lesquels l'adsorption (Khalfaoui, 2012 ; Yeddou *et al.*, 2012 ; Koffi, 2013) et les procédés d'oxydation avancée (PAO) telle que la photocatalyse hétérogène (Kouadio, 2011; Lemlikchi, 2012 ; Soro, 2012; Diarra, 2013 ; Kouakou, 2014). Cependant, hormis les travaux de Dalogo (2015), les voies d'expérimentation de ces techniques

INTRODUCTION

dans le traitement des eaux résiduaires de teinture ont été moins explorées en Côte d'Ivoire. Par ailleurs, bien de molécules actives contenues dans les effluents ont été dégradées en appliquant ces procédés. Il s'agit du rouge d'alizarine S et de l'Orange G (Merouani, 2011), du 1-Naphtole (Mammeri, 2016), du Cristal violet et du Jaune d'alizarine (Aliouche, 2017), etc.

Aussi, dans l'optique de contribuer à ces recherches, avons-nous axé notre travail dont l'objectif général est d'étudier la photodégradation du colorant « Red 6 » en milieu aqueux. C'est une molécule beaucoup utilisée dans plusieurs secteurs (chimie, pharmacologie, médecine, biologie, textile...).

Spécifiquement, Il s'agira de :

- ❖ déterminer la cinétique de dégradation du colorant « Red 6 » par photolyse directe sous irradiation UV à l'aide d'une lampe monochromatique ($\lambda=254\text{nm}$) et d'une lampe polychromatique ($\lambda>285\text{ nm}$);
- ❖ déterminer la cinétique de la dégradation photocatalytique en lumière polychromatique du colorant « Red 6 » ;
- ❖ étudier les facteurs influençant la photolyse directe sous lampe polychromatique du colorant « Red 6 ».

Ainsi, le présent mémoire est composé de trois parties :

- La première partie consacrée à la synthèse bibliographique qui traite sur les généralités d'une part sur les colorants, particulièrement le colorant « Red 6 », et d'autre part, sur les procédés de dégradation photochimique et les processus photochimiques ;
- La deuxième partie présente le matériel et les méthodes utilisés pour mener cette étude ;
- La troisième partie présente les résultats de nos travaux d'étude suivis de discussion.

Le mémoire s'achève par une conclusion et des perspectives de recherche.

PARTIE I : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

1.1. GENERALITES SUR LES COLORANTS

1.1.1. Définitions et propriétés physico-chimiques des colorants

Les colorants sont des matières colorées, capables de se fixer sur un support. Ce sont des composés organiques insaturés et aromatiques dont les électrons très délocalisés peuvent absorber la lumière pour certaines longueurs d'ondes telles que celles du spectre visible de 380 à 750 nm (Amit *et al.*, 2011). Ils constituent un groupe très diversifié de composés ayant en commun la propriété de colorer d'une manière permanente les tissus textiles. Les propriétés colorantes de ces composés organiques dépendent de leur structure et composition chimique. En effet, ils ont dans leurs structures trois groupes essentiels :

Le chromophore, l'auxochrome et la matrice qui leur confèrent la couleur et permettent leur fixation. (Laurent *et al.*, 2010)

Selon Laurent *et al.* (2010), 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 chromophore. Ainsi, le chromophore permet une absorption importante de lumière dans le domaine du visible ou de l'ultraviolet. Il représente par conséquent, la portion responsable de la couleur du composé. Le chromophore est donc le site actif du colorant d'où la molécule colorante est le chromogène. En effet, le chromogène est l'arrangement complet d'atomes qui donne naissance à la couleur observée. Il est constitué de groupes d'atomes dont les plus classiques sont le nitro ($-\text{NO}_2$), le diazo ($-\text{N}=\text{N}-$), le nitroso ($-\text{N}=\text{O}$), le thiocarbonyl ($-\text{C}=\text{S}$), le carbonyl ($-\text{C}=\text{O}$), ainsi que les alcènes ($-\text{C}=\text{C}-$). D'autres groupes d'atomes du chromogène sous l'effet du chromophore peuvent fixer, intensifier ou changer la couleur : ce sont les groupes auxochromes qui sont des groupements à caractère acide comme $-\text{COOH}$, $-\text{SO}_3$, $-\text{OH}$ ou des groupements à caractère basique tels que $-\text{NH}_2$, $-\text{NHR}$, $-\text{NR}_2$. Le reste des atomes de la molécule correspond à la matrice assigné à la troisième partie du colorant (IARC, 2010). La **Figure 1** présente des structures chimiques de colorants composés des trois (3) groupes essentiels.

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

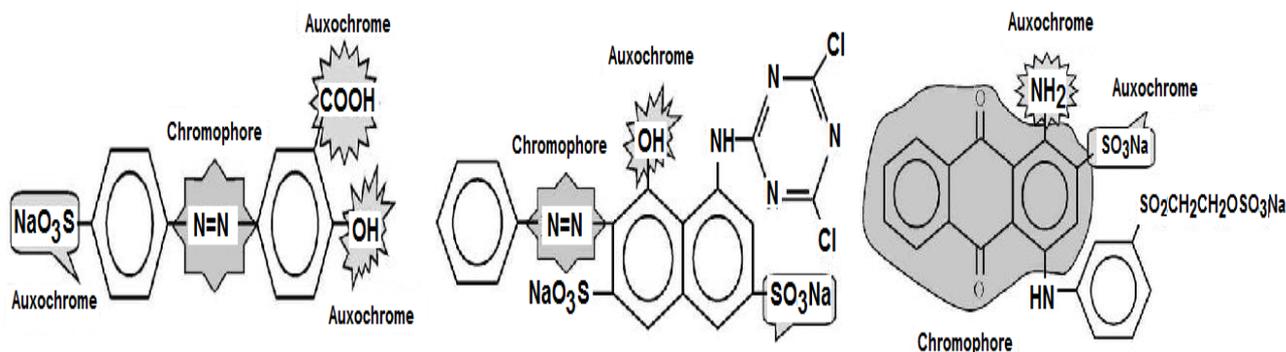


Figure 1: Structures chimiques de quelques colorants (Kouakou, 2014)

1.1.2. Classification des colorants

Il existe en général deux (2) modes de classification des colorants : la classification chimique et la Classification selon le domaine d'application (Classification tinctoriale) (Belaidi, 2015).

1.1.2.1. Classification chimique

Le classement des colorants selon leur structure chimique s'appuie principalement sur la nature du groupe chromophore qui constitue le squelette nécessaire à la coloration de la molécule. Ainsi, on distingue, du point de vue chimique, plusieurs familles de colorants à savoir les azoïques, les anthraquinoniques, les indigoïdes, les xanthènes, les phtalocyanines, les nitrés et nitrosés, les polyméthiniques et les triphénylméthanes. Cette classification est fonction de la structure chimique du colorant plus précisément de la nature de son groupe chromophore (Belaidi, 2015).

❖ Les colorants azoïques

Les colorants "azoïques" sont 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 (**Figure 2**) sont des systèmes aromatiques ou pseudo-aromatiques liés par un groupe chromophore azo (Belaidi, 2015).

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

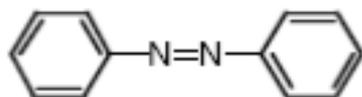


Figure 2: Structure moléculaire d'un colorant azoïque (Belaidi, 2015)

❖ Les colorants anthraquinoniques

D'un point de vue commercial, ces colorants sont les plus importants après les colorants azoïques. Leur formule générale dérivée de l'anthracène montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amines (Hammami, 2008).

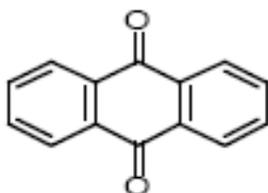


Figure 3 : Structure moléculaire d'un colorant anthraquinonique (Hammami, 2008)

❖ Les colorants indigoïdes

Ils 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 (Hammami, 2008).

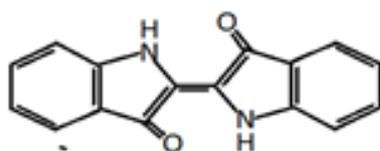


Figure 4: Structure moléculaire d'un colorant indigoïde (Hammami, 2008)

❖ Les colorants xanthènes

Ces colorants sont dotés d'une intense fluorescence. Le composé le plus connu est la fluorescéine. Peu utilisé en tant que teinture, leur faculté de marqueurs lors d'accident maritime où des traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines est malgré tout bien établie (Guo *et al.*, 2015).

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

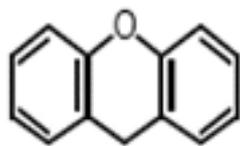


Figure 5: Structure moléculaire d'un colorant xanthène (Guo et al, 2015)

❖ 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.) (Moumenine, 2011).



Figure 6: Structure moléculaire d'un colorant phtalocyanine (Moumenine, 2011)

❖ Les colorants nitrés et nitrosés

Ces colorants forment une classe très limitée en nombre et relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés du fait de leur prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro (-NO₂) en position ortho d'un groupement électrodonneur (hydroxyle ou groupes aminés) (Aliouche, 2017).

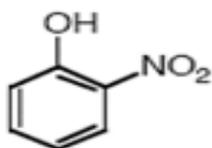


Figure 7: Structure moléculaire d'un colorant nitré et nitrosé (Aliouche, 2017)

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

❖ Les colorants triphénylméthanés

Les triphénylméthanés sont des dérivés du méthane pour lesquels les atomes d'hydrogène sont remplacés par des groupes phényles substitués dont au moins un est porteur d'un atome d'oxygène ou d'azote en para vis-à-vis du carbone méthanique. Le triphénylméthane et ses homologues constituent les hydrocarbures fondamentaux d'où dérivent toute une série de matières colorantes (Bouafia, 2010).

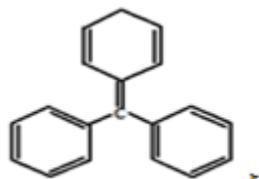


Figure 8: Structure moléculaire d'un colorant triphénylméthane (Bouafia, 2010)

1.1.2.2. Classification tinctoriale

Ces colorants sont classés selon le domaine d'application

❖ Colorant à mordant

Ce sont des colorants solubles dont la particularité est de former des complexes avec les ions métalliques, par exemple à l'intermédiaire de deux groupes hydroxy proches l'un de l'autre. La plupart des colorants à mordant sont azoïques ou triphénylméthane (Dalogo, 2015).

❖ Colorants acides ou anioniques

Ces colorants tirent leurs noms de leur capacité à teindre certaines fibres (fibre animale protéinique, polyamide, soie) en bain acide. Ils sont constitués d'un groupe chromophore (responsable de l'effet de coloration) et d'un ou plusieurs groupes sulfonates permettant leur solubilité dans l'eau (Aliouche, 2017).

❖ Colorants basiques ou cationiques

De même que les colorants acides, à mordant et directs qui sont des anions colorés, les colorants cationiques (ou basiques) sont des cations colorés. Ils sont utilisés pour la teinture des fibres à groupement acide telles que les fibres synthétiques acryliques (Aliouche, 2017).

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

❖ Colorants métallifères

Les colorants métallifères sont constitués en générale de colorants azoïques mais également de phtalocyanines. Ces colorants permettent de teindre la laine, la soie, le polyamide en nuances très solides (Dalogo, 2015).

❖ Colorants directs

Le premier colorant de cette série fut le Rouge Congo qui s'avéra capable de teindre directement le coton sans intervention d'aucun mordant. Les colorants directs sont des colorants solubles dans l'eau (grâce à la présence de groupes sulfonates). Les colorants directs sont des colorants acides qui peuvent teindre directement le coton, le lin, la viscose, la laine et la soie. Cette possibilité de teindre simultanément les fibres végétales et animales est précieuse car elle permet de les utiliser sur les tissus mixtes (Ouari, 2017). Ils se distinguent des colorants acides par leur affinité pour les fibres cellulosiques, affinité en partie due à leur forme linéaire et à la structure coplanaire des noyaux aromatiques entrant dans leur constitution.

❖ Colorants au soufre

Les colorants au soufre sont des colorants insolubles qui sont utilisés dans la teinturerie comme les colorants de cuve. Cependant, ils ne peuvent teindre les fibres que lorsqu'ils sont réduits en leuco-dérivé (Ouari, 2017).

❖ Colorants de cuve et leurs loco-dérivés

Les colorants de cuve sont des colorants insolubles dans l'eau, appliqués sur la fibre après transformation par réduction alcaline en leuco-dérivés (soluble dans l'eau). La teinture se termine par la réoxydation in situ du colorant sous sa forme insoluble initiale. Réputés pour leur bonne résistance aux agents de dégradation (lavage, rayons solaires), ils sont largement utilisés sur le coton, le lin, la rayonne et autres fibres cellulosiques, à l'image de l'indigo pour la teinture des articles jean ou denim) (Moumenine, 2011). Ces colorants appartiennent à la classe chimique des anthraquinones, des colorants au soufre, des phtalocyanines et à celle des indigoïdes.

1.1.3. Transfert et devenir des colorants dans les systèmes aquatiques

Les colorants après leur utilisation se retrouvent dans les eaux usées à de faibles concentrations ($C < 1\text{mg/L}$). Ils contribuent néanmoins aux problèmes de pollution liée à la

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

production de grandes quantités d'eaux usagées (Dalogo, 2015). Le rejet de ces eaux usagées dans l'environnement est une source majeure de pollution. En effet, différents ions peuvent être rejetés dans l'environnement tel que le phosphate utilisé comme détergent au cours des processus d'ennoblissement ou le nitrate libéré au cours de l'activité des micro-organismes sur les colorants (Kaushik *et al.*, 2010). Ces éléments nutritifs introduits en grande quantité dans l'eau peuvent devenir toxiques pour l'écosystème aquatique et altérer la production d'eau potable. Leur consommation par les plantes aquatiques accélère la pullulation anarchique de celles-ci. Ce qui conduit à l'appauvrissement en oxygène par inhibition de la photosynthèse dans les couches les plus profondes des cours d'eau et des eaux stagnantes (Guo *et al.*, 2015).

1.1.4. Impact environnemental

D'après les travaux d'INERIS (2010) sur la Teinture, on note que 10 à 50% des colorants utilisés pour la teinture ne sont pas fixés sur les fibres et se retrouvent dans les effluents industriels. Ces effluents colorés ont un impact sur l'esthétique du milieu et participent à l'eutrophisation des cours d'eau en augmentant la turbidité, générant des odeurs et diminuant le taux d'oxygène disponible pour l'écosystème aquatique. Les colorants synthétiques sont réputés pour être des composés toxiques et persistants dans l'environnement car les colorants sont conçus pour résister à la biodégradation afin de répondre aux exigences des consommateurs en termes de durabilité des couleurs. Ainsi, leur biodégradabilité est donc très faible en raison de la présence dans leurs molécules de noyaux aromatiques. Ceci implique de plus grandes difficultés de traitement des effluents colorés, qui demeurent résistants aux procédés classiques de traitement (Mammeri, 2016). La persistance des aromatiques augmente avec le nombre de substituants et les substituants halogènes augmentent plus la persistance des colorants que les groupements alkyles.

1.1.5. Contexte ivoirien

En Côte d'Ivoire, la forte demande de tissus colorés notamment les tissus « basins » implique une multiplicité d'industrie textile. Cette évolution de l'industrie textile ne se fait pas sans conséquence écologique. En effet, des pertes sont à noter non seulement au cours des processus de synthèse des colorants, mais aussi pendant leur application sur des tissus. Ainsi, les eaux de surface et souterraine en Côte d'Ivoire se retrouvent polluées d'une part, à cause des pertes de produit suscité et d'autres part, à cause de la défaillance voire l'inexistence des systèmes d'épuration (Ministère des eaux et forêt, 2008). Une étude menée par Dalogo (2015)

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

a montré que les effluents de teinture pouvaient atteindre des pics d'émission de l'ordre de 660 L/j à 4180 L/j.

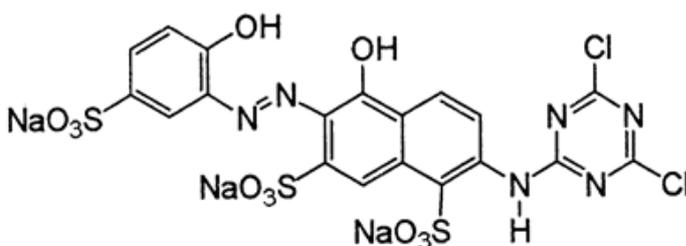
1.1.6. Présentation de la famille de la molécule étudiée : « Red 6 »

Le colorant « **Red 6** » est un colorant synthétique anionique (acide). Ce colorant tire son nom de sa capacité à teindre certaines fibres (fibro animale protéinique, polyamide, soie) en bain acide. Il est constitué d'un groupe chromophore (responsable de l'effet de coloration) et de trois (3) groupes sulfonates permettant sa solubilité dans l'eau. Il fait partie de la famille des colorants dispersés azoïques. Il est du domaine du visible avec une longueur d'onde d'absorption maximale de 520 nm. Le choix de ce colorant repose sur sa solubilité dans l'eau et sur sa capacité à être analysé par spectrophotomètre UV/visible.

1.1.6.1. Structure et caractéristiques physico-chimiques

L'aptitude à se dégrader d'un composé est fonction de ses caractéristiques physico-chimiques. La connaissance de ceux-ci s'avère nécessaire pour la mise en œuvre de la photolyse et des analyses de la molécule. Les informations concernant les propriétés physico-chimiques du « Red 6 » sont récapitulées dans le **tableau I**.

Tableau I: Caractéristiques physico-chimiques du « Red 6 »

<p>Formule semi-développée :</p> 	Formule brute	$C_{19}H_9Cl_2N_6Na_3O_{11}S_3$
	Charge	négative
	Masse molaire	733,38 g/mol
	solubilité	50 à 100 mg / mL
	Famille	Colorant acide anionique

1.1.6.2. Toxicité des colorants azoïques

Les colorants azoïques sont reconnus comme étant des colorants toxiques. L'étude sur toxicité des colorants a fait l'objet de plusieurs travaux de recherche aussi bien sur des organismes aquatiques que sur les mammifères. Cette toxicité peut avoir des effets mutagéniques et cancérigènes, voire mortels. De façon spécifique, des chercheurs ont observé

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

des irritations de la peau et des dermites avec production d'eczéma et d'ulcération chez les ouvriers d'usine de fabrication des colorants de la série des dérivés azoïques (Guiza & Bagane, 2012). Les travaux d'Abdelwahab & Helaly (2017) ont également montré les effets toxiques et/ou carcinogéniques des colorants plus particulièrement des colorants acides anioniques. Leur toxicité est due à la teneur en groupements cancérigènes tels que les aromatiques, phthalogènes, cyanurés, sel de baryum et de plomb.

1.2. GENERALITES SUR LES PROCEDES DE DEGRADATION PHOTOCHIMIQUES

1.2.1. Principe de la photochimie

La réaction photochimique a lieu à la suite de l'absorption d'une radiation électromagnétique par une molécule de longueur d'onde appropriée. Ceci conduit à la création d'un état excité de la molécule qui va alors subir des transformations chimiques ou physiques. Le domaine de longueurs d'ondes utilisé pour une telle excitation se situe entre 200 nm et 700 nm (ultraviolet et visible) correspondant à des énergies entre $600\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ et $170\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (Helali, 2012). Dans une réaction photochimique, on distingue trois étapes. La première est l'étape d'absorption de la lumière, c'est-à-dire l'excitation. La seconde étape est constituée par les processus photophysiques primaires. Ce sont les processus qui mettent en jeu les états électroniques excités (fluorescence, phosphorescence, transferts d'énergie etc). La troisième étape est constituée par les processus secondaires (il s'agit de l'ensemble des réactions qui ont lieu à partir des intermédiaires réactionnels formés).

1.2.2. Quelques paramètres importants en photochimie

Nous en retiendrons trois (3): le flux photonique, le rendement quantique et la source lumineuse.

❖ Le flux photonique

Quand le milieu réactionnel reçoit une radiation, une partie du flux incident (I_0) est absorbée (I_a), une partie est réfléchi (I_r) et une partie est transmise (I). Selon (Kouadio, 2011) Il se traduit par :

$$I_0 = I_a + I_r + I$$

Le rapport du flux absorbé au flux incident est appelé facteur d'absorption (α) :

$$\alpha = \frac{I_a}{I_0} = 1 - 10^{-D_{o\lambda}} \quad \text{avec}$$

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

$D_{0\lambda} = \varepsilon_{\lambda} l [C]$ (loi de Beer-Lambert) est la densité optique à la longueur d'onde λ

ε_{λ} = coefficient d'absorption molaire ($L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$)

$[C]$ = concentration de l'espèce qui absorbe ($mol \cdot L^{-1}$)

l = trajet optique de la solution traversée par la lumière (cm)

La puissance de la source lumineuse est caractérisée par le flux photonique incident qui doit être mesuré dans les conditions expérimentales afin de prendre en compte tous les effets du milieu sur le rayonnement. Cette mesure se fait par actinométrie.

❖ Le rendement quantique

La cinétique d'une réaction photochimique dépend de la vitesse d'absorption de la lumière par la molécule. L'efficacité d'une réaction photochimique ; c'est-à-dire la faculté d'un photon de longueur d'onde λ à provoquer une modification physique ou chimique d'un composé est quantifier par le rendement quantique (Φ). Celui-ci est défini comme le rapport du nombre de moles de réactif consommé ou de produit formé (Δn) pendant un temps d'irradiation t à la longueur d'onde λ , au nombre de moles de photons absorbés (N_a) pendant le même temps (Kouadio, 2011).

$$\Phi = \frac{\Delta n}{N_a}$$

La connaissance du rendement quantique est très importante pour comprendre les mécanismes des réactions photochimiques:

- lorsque chaque photon absorbé produit une transformation moléculaire, $\Phi = 1$;
- si d'autres processus de désactivation ou d'autres réactions entrent en compétition avec la réaction photochimique étudiée, $\Phi < 1$;
- si une réaction en chaîne est initiée par un produit primaire (radical), $\Phi > 1$.

❖ La source lumineuse

Les sources lumineuses sont caractérisées par des spectres d'émission qui diffèrent par leur bande spectrale (ultraviolet, visible, infrarouge).

Par ailleurs, en vue de simuler le mécanisme d'évolution du « Red 6 » dans le milieu naturel sous rayonnement solaire, nous nous intéresserons dans cette étude qu'aux radiations dans l'ultraviolet et le visible. Les longueurs d'ondes correspondantes aux radiations ultraviolet et

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

visible sont comprises entre 100 et 800 nm. Ainsi le choix des sources lumineuses sera fonction de ce domaine de longueur d'onde (Marinho *et al*, 2017).

1.2.3. Photolyse

1.2.3.1. Photolyse directe

La photolyse directe requiert l'absorption de la lumière solaire par le colorant, qui est alors transformé. En milieu aquatique, beaucoup de colorants résistant à la biodégradation et drainés par les eaux usées vont être plus sensibles aux processus de photolyse. C'est-à-dire que les liaisons chimiques entre les atomes qui les constituent, peuvent être détruits par les rayons ultraviolets et visibles du spectre solaire. Pour cela il faut que la molécule absorbe une radiation de longueur d'onde appropriée (Helali, 2012). Cette absorption la conduit à différents états excités. Les énergies mises en jeu par ces excitations, variant entre 300 et 600 kJ peuvent engendrer la rupture des liaisons telles que : -C — H (412 kJ.mol^{-1}) ; C — C (345 kJ. mol^{-1}) ; C — Cl (338 kJ. mol^{-1}) ; C — S (272 kJ. mol^{-1}) (Aloui, 2010). Cette action du rayonnement UV et visible sur les composés organiques a fait l'objet de nombreux travaux sur les composés aliphatiques en général chlorés et bromés ; sur les composés aromatiques non substitués (benzène) et les substitués halogénés sur les phénols et sur le Cristal violet et Jaune d'alizarine (Aliouche, 2017). Les composés absorbant dans le domaine de l'ultraviolet (UV) ou du visible vont généralement subir une transformation plus ou moins rapide sous irradiation solaire et cette dégradation peut être accélérée en présence de sensibilisateur (Aloui, 2010).

1.2.3.2. Photolyse indirecte ou photocatalyse

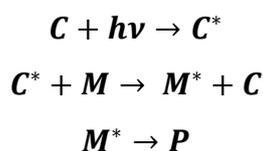
La photolyse indirecte ou induite provient de l'absorption de la lumière par une molécule autre que le composé cible. Celle-ci peut alors, soit transmettre l'énergie reçue au polluant et provoquer sa transformation, soit réagir avec lui, soit encore former par oxydation des espèces réactives qui réagissent avec la molécule à dégrader.

Généralement, les mécanismes de photolyse indirecte passent par la formation de radicaux hydroxyles (HO°) et mettent en jeu différents types de catalyseurs comme le dioxyde de titane (TiO_2), l'oxyde de zinc (ZnO), le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) et l'ozone (O_3). On parle alors de procédés d'oxydation avancée (POA) qui peuvent se faire en milieu homogène ou hétérogène (Soro, 2012).

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

1.2.3.2.1. Photocatalyse en milieu homogène

Dans le cas du processus de la photocatalyse homogène, le catalyseur (C) est excité (C*) après absorption de la lumière. Celui-ci interagit avec la molécule (M) à dégrader qui conduit à son activation (M*). On obtient après un processus de transformation des produits finaux (P) (molécule dégradée).



La photocatalyse homogène renferme plusieurs procédés tels que la combinaison de l’ozone, du peroxyde d’hydrogène et des radiations $UV(H_2O_2/UV, O_3/UV, O_3/H_2O_2)$

Dans le milieu naturel, les radicaux peuvent être formés par excitation du fer (III), des ions nitrates ou bien de la matière organique naturelle en solution aqueuse.

1.2.3.2.2. Photocatalyse en milieu hétérogène : Système (UV/TiO₂)

Dans le souci d’augmenter le processus de dégradation de la molécule par la création de plus de radicaux libres dans le milieu réactionnel on peut ajouter du dioxyde de titane. On est donc en présence d’une photocatalyse hétérogène. C’est une technologie basée sur l’irradiation d’un catalyseur, en général un semi-conducteur (ex : TiO₂), qui peut être photo-excité pour former des sites donneurs ou accepteurs d’électrons et ainsi induire des réactions d’oxydoréduction (Bouziane, 2007). L’irradiation peut être faite naturellement par le soleil ou artificiellement avec une lampe UV (**Figure 9**).

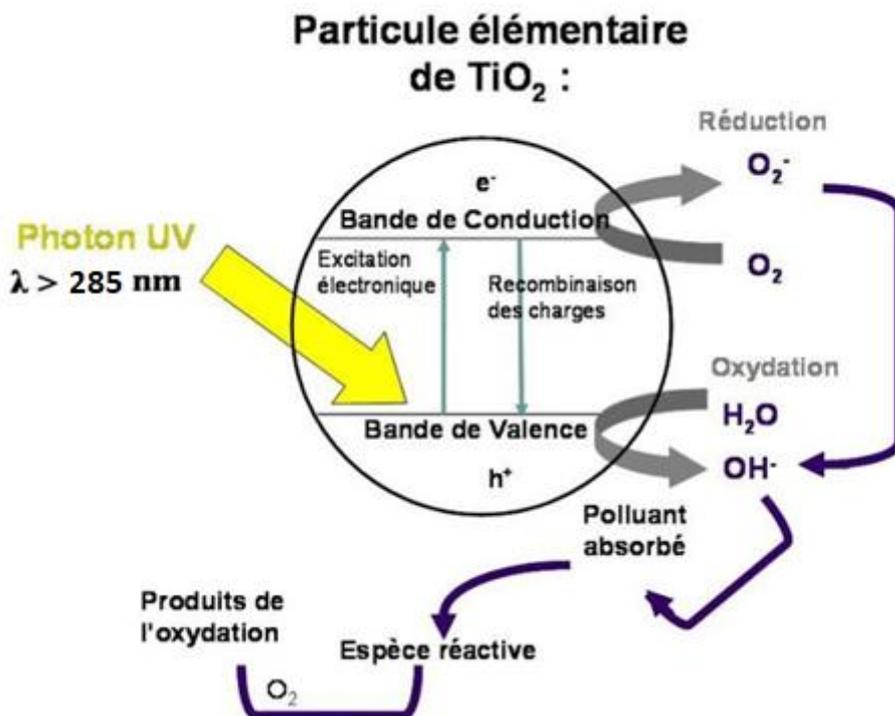
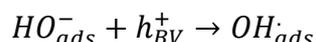


Figure 9: Mécanisme réactionnel à la surface de la particule d'un semi-conducteur (TiO₂)

Tiré de Chergui & Alloune (2007)

Si les photons absorbés par le semi-conducteur possèdent une énergie supérieure au gap d'énergie entre la bande de valence et la bande de conduction, des paires d'électron-trou se créent dans le semi-conducteur (des trous dans la bande BV et des électrons dans la bande BC). Le semi-conducteur irradié subit en effet une excitation qui permet à un électron de la bande de valence (BV) d'être éjecté dans la bande de conduction (BC) suivant la réaction ci-dessous :



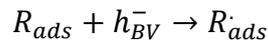
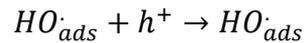
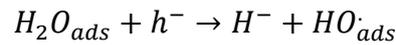
Le trou h⁺ formé peut réagir avec un groupement hydroxyle adsorbé (ads) à la surface du semi-conducteur pour former des radicaux OH[•] très oxydants. Le semi-conducteur généralement utilisé est le dioxyde de titane (TiO₂) sous sa forme cristalline. Différentes formes allotropiques de TiO₂ existent (Aliouche, 2017).

Le processus photocatalytique repose sur l'excitation du TiO₂ par un rayonnement lumineux de longueur d'onde inférieure à 400 nm (Marinho *et al*, 2017). Un électron passe de

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

la bande de valence à la bande de conduction, créant un site d'oxydation (un trou h^+) et un site de réduction (un électron e^-): $TiO_2 \rightarrow TiO_2 + h_{BV}^+ + e^-$

Les trous h^+ réagissent avec les donneurs d'électrons tels que l'eau, les anions HO^- adsorbés et les produits organiques R adsorbés à la surface du semi-conducteur en formant des radicaux hydroxyles et R^\bullet .



1.2.4. Rayonnement solaire

Bien que le spectre d'émission solaire soit étendu, la couche d'ozone présente dans la haute atmosphère, du fait de la photolyse de l'oxygène, absorbe les rayons UV de courtes longueurs d'onde ($\lambda < 290$ nm) comme le schématise la **Figure 10**.

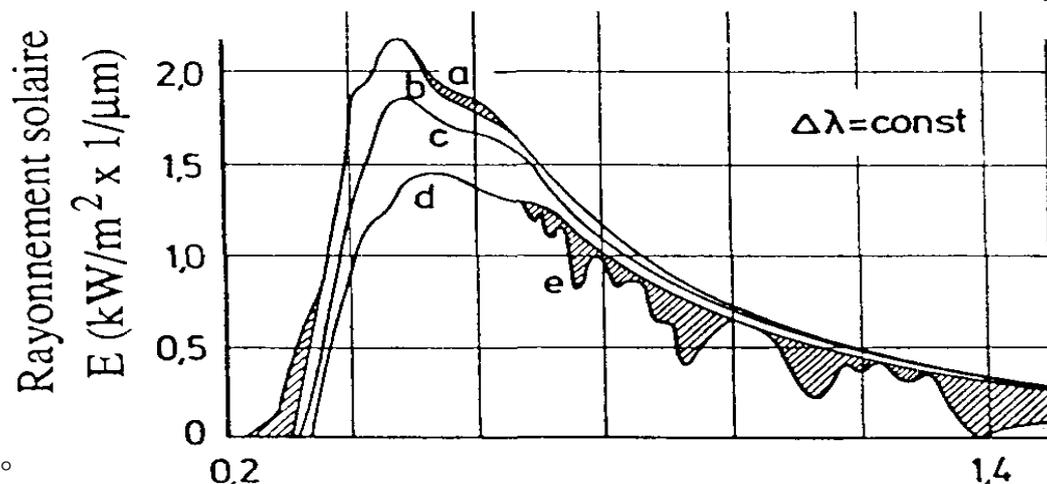


Figure 10: Distribution spectrale du rayonnement solaire au niveau du sol.

(Source : Commission Internationale de l'Eclairage, 2002)

a : rayonnement solaire extraterrestre

b : après absorption par l'ozone

c : après diffusion de Rayleigh

d : après absorption et diffusion par l'aérosol

e : après absorption par la vapeur d'eau et l'oxygène

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

1.2.5. Photolyse directe des colorants azoïques

La dégradation photochimique du méthyle orange a été mise en évidence par Tianwen *et al.*, (2008) avec une lampe monochromatique émettant à une longueur d'onde de 254 nm. Ces auteurs ont démontré que le méthyle orange était difficilement dégradé par la lumière. En effet, après une (1) heure d'irradiation, ils ont constaté un taux d'élimination inférieur à 1%. Par ailleurs, l'expérience de photolyse directe du méthyle orange avec une lampe monochromatique émettant à une longueur d'onde de 254 nm a été réalisée par Zhong (2013). Les résultats de ses travaux ont prouvé que seulement 2 % du colorant ont été éliminés après une (1) heure d'irradiation. De plus, Han *et al.*, (2015), suite à l'irradiation d'une solution de méthyle orange de concentration 10^{-4} mol/L avec une lampe monochromatique ($\lambda=365$ nm), ont constaté un taux de dégradation de 4,4% après 6 heures.

PARTIE II : MATERIEL ET METHODES

MATERIEL ET METHODES

2.1. APPROCHE METHODOLOGIQUE

2.1.1 Réactifs et solvants

L'eau utilisée pour la préparation des diverses solutions est une eau ultra-pure déionisée. Cette eau a été produite par une unité Millipore (Milli-RO et Milli Q) ; elle présente une résistivité de 18 106 Ω .cm et une teneur en carbone organique dissous (C.O.D.) inférieure ou égale à 100 J.g.L⁻¹.

- ✓ Le colorant « Red 6 » de pureté 100% et utilisé dans toutes les techniques analytiques pour les préparations des solutions de substances chimiques provient de la société PanreacQuimicaSau (Espagne).
- ✓ L'acide chlorhydrique (HCl) de pureté 98% ;
- ✓ L'hydroxyde de sodium de pureté 100 % est fournis par la société «par PanreacQuimicaSau (Espagne) » ;
- ✓ L'acétone de pureté Acétone (CH₃COCH₃) pureté de 99,5 % est commercialisée par AnolarNamapur VWR prolabochemicals (France) ;
- ✓ Le dioxyde de titane "Degussa P-25" : Sa surface spécifique est de 54 m²/g et sa structure cristalline est constituée de 98% d'anatase et 2% de rutile. Le TiO₂ provient de la société « Prolabo ». Une fois dans l'eau, les colorants peuvent subir plusieurs transformations entraînant ainsi leur dégradation. Ces transformations sont parfois fonction des propriétés physicochimiques du milieu. La transformation d'un colorant dans l'eau est également provoquée par la présence de dioxyde de titane (TiO₂) provenant des eaux usées issues des activités industrielles et ménagères (eaux savonneuses, détergents...). C'est l'une des raisons qui nous a amené à utiliser le dioxyde de titane (TiO₂) comme catalyseurs dans cette étude.

L'ensemble des produits chimiques utilisés est de qualité analytique (pureté de 99,5 % en moyenne) et des contrôles réguliers sont effectués afin de s'assurer de l'absence d'impuretés susceptibles d'interférer sur les résultats analytiques.

2.1.2. Nettoyage de la verrerie

Toute la verrerie utilisée a été lavée d'abord à l'eau courant, ensuite rincée successivement à l'acétone et à l'eau distillée puis séchée à l'étuve à 110°C pendant 12 à 24 heures. Avant l'utilisation, un rinçage soigneux à l'eau distillée est pratiqué.

MATERIEL ET METHODES

2.1.3. Dispositifs d'irradiation

2.1.3.1 Réacteur photochimique

C'est un réacteur cylindrique de 500 mL en verre borosilicaté qui a été utilisé. Il a un diamètre intérieur de 7,5 cm et une longueur de 12 cm. L'ensemble du dispositif est entouré d'un film plastique noir pendant l'expérience pour isoler le réacteur de la lumière. Le dispositif est équipé d'une lampe UV monochromatique ou d'une lampe présentant une répartition spectrale polychromatique. La lampe est placée horizontalement à une distance de 12cm de la solution (**figure 11**) et allumée 30 minutes avant la mise en contact avec la solution. Les solutions homogénéisées à l'aide d'un agitateur magnétique sont exposées aux radiations UV.

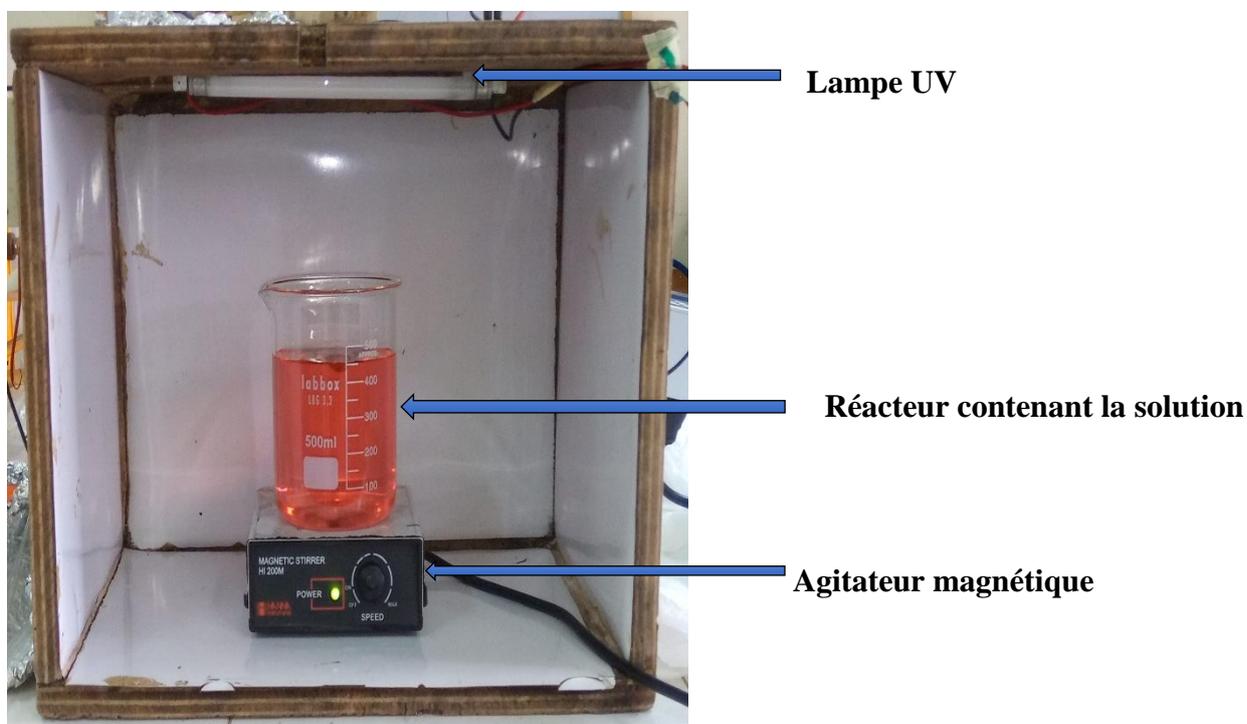


Figure 11: le dispositif expérimental

2.1.3.2 Caractéristiques des sources lumineuses

La source de lumière est d'une importance capitale dans la conception du réacteur photochimique. Plusieurs lampes permettent la génération des radiations pour différentes plages de longueur d'onde. Le choix d'une lampe se fait suivant l'énergie de réaction requise dans le processus. Pour notre part, nous avons utilisé deux types de sources lumineuses :

- ❖ **Source lumineuse monochromatique à $\lambda = 254 \text{ nm}$**

MATERIEL ET METHODES

Les irradiations en lumière monochromatique ont été réalisées avec une lampe VILBERT-LOURMAT T-6L à vapeur de mercure basse pression avec une puissance électrique de 6 W. La lampe est allumée 30 minutes avant sa mise en contact avec le réacteur cylindrique.

❖ Source lumineuse polychromatique à $\lambda > 285$ nm

Le réacteur cylindrique était équipé d'une lampe de type TM6 d'une puissance électrique de 6 W. C'est un tube constitué d'une lampe à vapeur de mercure basse pression recouvert d'une poudre fluorescente. Son spectre d'émission mesuré à l'aide d'un spectrofluorimètre Fluoromax-2 est représenté sur la **figure 12**. L'émission de cette source commence à 285 nm, ce qui peut être rapproché de la lumière solaire reçue à la surface de la Terre (Zamy, 2004).

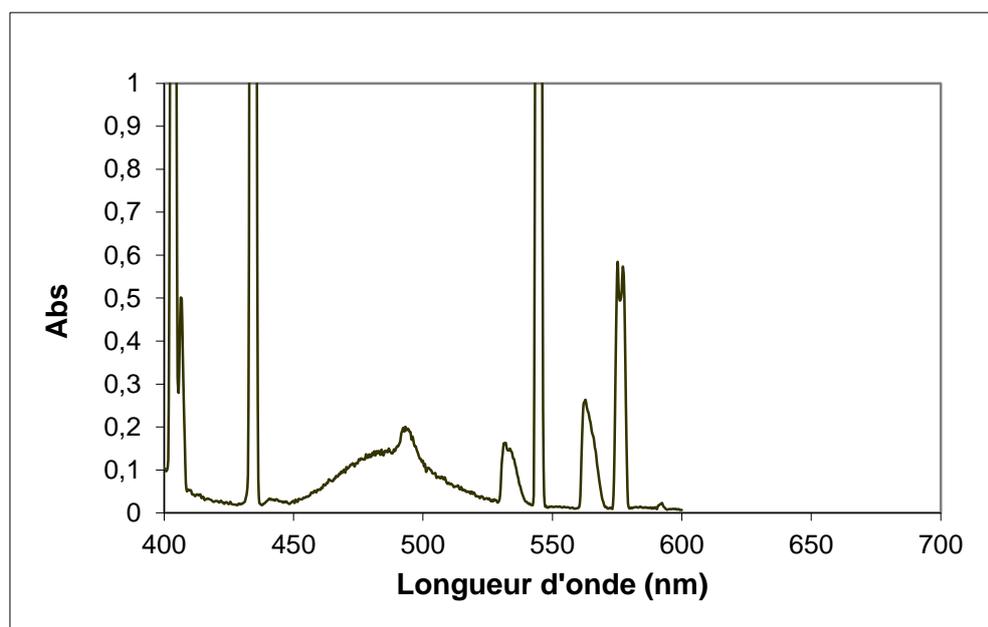


Figure 12: Spectre d'émission de la lampe polychromatique à $\lambda > 285$ nm

2.1.4. Préparation des solutions à irradier

Le « Red 6 » est un produit très soluble dans l'eau. Pour sa mise en solution aqueuse, 0,5g du produit sont mis dans une fiole bouchée de 1 litre contenant de l'eau ultrapure préalablement chauffée à 75°C. La fiole contenant la solution préparée (681,776 $\mu\text{mol/L}$) est entourée de papier aluminium et conservée à l'abri de la lumière.

MATERIEL ET METHODES

❖ Pour la photolyse directe

On prépare 500mL d'une solution du colorant de concentration $6\mu\text{mol/L}$ en prélevant 4,5mL de la solution initiale du colorant « Red 6 » de concentration $681,776\mu\text{mol/L}$ avec une pipette. Le réacteur contenant la solution préparée est placé sur une plaque à agitation magnétique. Le réacteur contenant la solution est ensuite exposé soit sous lampe monochromatique soit sous lampe polychromatique. Des prélèvements d'échantillons ont été effectués à l'aide de pipette pasteur par intervalle de 30mn durant 3 h dans un premier temps et dans un second temps par intervalle d'une heure (1h) pendant deux heures (2 h). Les échantillons contenus dans des petites fioles et étiquetés sont conservés au frais à l'abri de la lumière solaire.

❖ Pour la photocatalyse

Pour préparer 500mL d'une solution du colorant de concentration $6\mu\text{mol/L}$ on prélève 4,5mL de la solution initiale du colorant « Red 6 » après avoir ajouté 0,2 g/L de TiO_2 . Ensuite la solution est laissée sous agitation (à l'abri de la lumière), en contact avec les particules du semi-conducteur pendant 30 minutes (équilibre d'adsorption atteint). Suite à cette période de contact un échantillon est prélevé pour être analysé (temps initial), le mélange contenu dans le réacteur (500mL) est placé sous la lampe polychromatique ($\lambda > 285\text{nm}$).

2.1.5. Expérience de la photolyse directe

La première partie de ces expériences a été menée par exposition direct aux irradiations monochromatiques à la longueur d'onde $\lambda = 254\text{ nm}$. La seconde partie a été faite sous irradiation UV émise par la lampe polychromatique ($\lambda > 285\text{ nm}$).

2.1.6. Expérience de la photocatalyse

Le TiO_2 a des affinités d'adsorption plus ou moins importantes vis à vis de certains colorants, d'où une compétition entre adsorption et la photodégradation. L'étude de la dégradation photocatalytique doit passer par une étude préalable d'adsorption des solutions de colorants sur le TiO_2 .

MATERIEL ET METHODES

2.1.6.1. Adsorption du « Red 6 » sur le dioxyde de titane

L'expérience de l'adsorption sur les particules du TiO₂ a été réalisée à l'obscurité dans un photoréacteur. Pour cela on a introduit 0,2g du dioxyde de titane (TiO₂) dans 500mL de solution du « Red 6 » de concentration 6μM. La suspension ainsi obtenue est agitée et homogénéisée sur une plaque d'agitation magnétique. Au premier contact de la solution colorante et du TiO₂, le chronomètre est déclenché, le suivi du phénomène d'adsorption au cours du temps est effectué par des prélèvements réguliers de 8 mL, à l'aide d'une pipette pasteur. Chaque échantillon prélevé et centrifugé est soumis à une lecture spectrophotométrique UV-Visible.

2.1.6.2. Détermination du temps d'équilibre d'adsorption du « Red 6 » sur le TiO₂

L'étude du phénomène d'adsorption d'un colorant dans une solution aqueuse passe inévitablement par la détermination du temps d'équilibre qui n'est que la durée qu'il faut attendre pour que le polluant ait atteint son équilibre d'adsorption sur les particules du solide avant d'irradier la suspension du TiO₂. Pour mieux élucider ce comportement, un calcul nous a permis d'obtenir des quantités de produit fixé. La quantité de produit adsorbée exprimée en μg ou mg de soluté par gramme de solide adsorbant est donnée par la relation suivante :

$$q_{ads} = (C_o - C_t) * \frac{V}{m}$$

q_{ads} : quantité du substrat par unité de masse de l'adsorbant (mg/g)

C_o : concentration initiale de l'adsorbat (mg/L)

C_t : concentration résiduelle de l'adsorbat à l'instant t (mg/L)

V : volume de la solution de l'adsorbat (L)

m : masse de l'adsorbant (g)

2.1.6.3 Influence de la concentration en TiO₂

L'étude a été faite sous une lampe polychromatique ($\lambda > 285\text{nm}$) en présence de catalyseur. On a ajouté à la solution du colorant « Red 6 » de concentration 6 μM contenue dans le réacteur de 500mL, une masse variable du TiO₂ (0,1g ; 0,2g ; 0,3g). L'ensemble a été agité pendant 30min avant l'irradiation.

MATERIEL ET METHODES

2.1.6.4. Influence de la concentration Initiale du colorant « Red 6 »

Pour déterminer l'influence de la concentration initiale du colorant « Red 6 » sur la photocatalyse, on met en contact dans un erlenmeyer, la dose d'adsorption optimale ($D_a=0,4$ g/L) du TiO_2 obtenue précédemment avec différentes concentrations allant de $4\mu\text{mol/L}$ à $15\mu\text{mol/L}$. On maintient le pH à **6,33** à la température de 25°C . Le mélange est agité à l'aide d'un agitateur magnétique à la vitesse de 150 rpm pendant le temps **Tr**. La suspension obtenue après centrifugation est analysée pour déterminer la concentration résiduelle à l'aide d'un Spectrophotomètre UV-Visible.

2.1.6.5. Influence du pH sur la photocatalyse

Dans un bécher, on met en contact la dose d'adsorption optimale ($D_a=0,4\text{g/L}$) du catalyseur et 500 mL de la solution du colorant rouge d'une concentration $4\mu\text{mol/L}$. La température de la solution est à la température de 25°C et on fait varier le pH de 6 à 9.

La solution est agitée pendant le temps de réaction à l'aide d'un agitateur magnétique à la vitesse de 150 rpm. L'acidification et l'alcalinisation des solutions sont effectuées en additionnant des solutions d'acide fort (acide chloridrique) ou de base forte (soude) concentrée (0,1N). La suspension obtenue est analysée pour déterminer les concentrations résiduelles à l'aide du spectrophotomètre UV-Visible. Soit, **pHa**, le pH correspondant à l'adsorption maximale déterminé.

2.2. METHODES ANALYTIQUES

2.2.1. Spectrophotométrie UV/Visible

2.2.1.1. Principe de fonctionnement

La technique de spectrophotométrie se fonde sur la propriété de la matière, en particulier de certains ions, atomes et molécules d'absorber certaines radiations. Un spectrophotomètre mesure l'absorbance d'une solution à une longueur d'onde donnée suivant un principe schématisé. Un dispositif monochromateur permet de générer, à partir d'une source de lumière visible ou ultraviolette, une lumière monochromatique dont la longueur d'onde est choisie par l'utilisateur selon le colorant étudié. La lumière monochromatique incidence d'intensité I_0 traverse une cuve contenant la solution étudiée, et l'appareil mesure l'intensité I de la lumière transmise. La valeur affichée par le spectrophotomètre est l'absorbance à la longueur d'onde

MATERIEL ET METHODES

étudiée (Aboua, 2013). La loi qui permet de relier l'intensité d'absorption à la concentration est celle de Beer-Lambert :

$$A = \frac{I_0}{I} = \epsilon \cdot l \cdot c$$

Avec:

A= absorbance ou densité optique (Do) à une longueur d'onde

I₀=intensité du faisceau lumineux monochromatique incident

I=intensité du faisceau lumineux émergent

ε : Coefficient d'extinction spécifique du soluté,

l : Epaisseur de la cellule optique,

c : La concentration du soluté,

2.2.1.2. Etalonnage de l'appareil

Une série d'échantillon de la solution du colorant « Red 6 » a été préparée à différentes concentrations à partir de la solution mère de concentration 681,776 μmol/L. Ces solutions ont été analysés à la même longueur d'onde de 550 nm. Des cuves en quartz de 1cm de trajet optique sont utilisées pour l'analyse par absorption UV-visible.



Figure 13: Spectrophotomètre (marque AQUA LYTIC 800 (AL 800))

MATERIEL ET METHODES

Les données obtenues nous ont permis de réaliser la courbe d'étalonnage.

2.2.2 pH-métrie

Les mesures de pH ont été effectuées à l'aide d'un pH-mètre HANNA muni d'une électrode préalablement étalonné. L'étalonnage de l'appareil a été effectué de façon journalière en deux points avec des tampons à pH 7,1 et pH 4,1



Figure 14: pH-mètre HANNA

2.2.3. Etude cinétique de la photolyse de dégradation du colorant « Red 6 »

La cinétique de décoloration a été déterminée en utilisant la spectrophotométrie d'absorption moléculaire à la longueur d'onde 520nm qui est dans la partie visible du spectre électromagnétique. La cinétique de dégradation du « Red 6 » a été déterminée en utilisant les mesures des absorbances à la longueur d'onde 520nm. Ces cinétiques impliquaient la détermination de la constante de vitesse k , nécessaire à la détermination de l'ordre de la réaction. Les paramètres agissant sur la vitesse d'évolution d'un système chimique appelés facteurs cinétiques dépendent de la concentration des réactifs, de la température du milieu, de l'éclairement et de la présence de substances autres que les réactifs. Toutes les expériences ont été effectuées à la température ambiante du laboratoire.

MATERIEL ET METHODES

L'équation bilan de décoloration du « Red 6 » s'écrit :



Pour une cinétique d'ordre 1 :

$$V = - \frac{d[\text{Red 6}]}{dt} = k * C$$

On obtient par intégration (avec $C=C_0$ à $t=0$) que pour une cinétique d'ordre 1 :

$$\ln \frac{C}{C_0} = -k * t$$

k est déterminé graphiquement car c 'est la pente de la droite et s'exprime en inverse de l'unité de temps.

Le temps de demi-vie est obtenu par la formule :

$$t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{k}$$

Lors de la dégradation du colorant « Red 6 », on suppose que l'ordre est égal à un (1) si le coefficient de corrélation de la droite est très proche de 1. On note que t est obtenu graphiquement sur le tracé de la courbe :

$$\frac{[\text{colorant}]_t}{[\text{colorant}]_o} = -kt$$

Pour le calcul des rendements ou taux de dégradation du colorant « Red 6 », nous avons utilisé la formule ci-dessous:

$$\text{Taux (\%)} = \frac{[\text{Red 6}]_{\text{initiale}} - [\text{Red 6}]_{\text{finale}}}{[\text{Red 6}]_{\text{initiale}}} * 100$$

PARTIE III : RESULTATS ET DISCUSSION

RESULTATS ET DISCUSSION

3.1. PHOTOLYSE DIRECTE DU COLORANT « RED 6 »

Elle est réalisée après avoir établi une courbe d'étalonnage permettant la calibration de l'appareil (spectrophotomètre).

3.1.1. Courbe d'étalonnage

Cette courbe (**figure 15**) a été obtenue en faisant passer une gamme de solutions à des concentrations en soluté variant de $6\mu\text{mol/L}$ à $39,15\mu\text{mol/L}$ au spectrophotomètre. Elle a permis d'avoir les absorbances des solutions aqueuses du « Red 6 » à la longueur d'onde de 520 nm. A partir des valeurs des absorbances en fonction des concentrations, la droite d'étalonnage du colorant « Red 6 » a été tracée. Le coefficient de corrélation de 99,88 % confirme une corrélation satisfaisante entre la concentration de la solution injectée au spectrophotomètre et les absorbances obtenues.

L'équation de la droite d'étalonnage est : $y = 0,0083x$

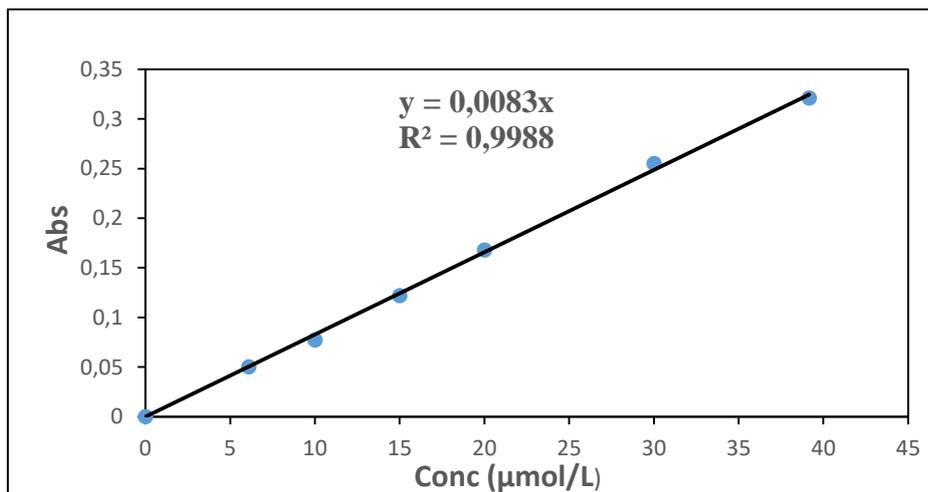


Figure 15: Courbe d'étalonnage du Red 6

3.1.2. Spectre d'absorption du colorant « Red 6 »

Le spectre d'absorption est une plage de longueur d'onde sur laquelle la molécule est capable d'absorber tous les rayonnements lumineux. Pour ce faire, l'absorbance d'une solution de $20\mu\text{mol/L}$ du « Red 6 » a été lue au spectrophotomètre sous différentes longueur d'onde. La **figure 16** rapporte le spectre d'absorption dans le visible du colorant « Red 6 » en solution aqueuse. Ce spectre montre une seule bande d'absorption de 330nm à 630nm sur laquelle le polluant présente un maximum d'absorption à la longueur d'onde de 520 nm.

RESULTATS ET DISCUSSION

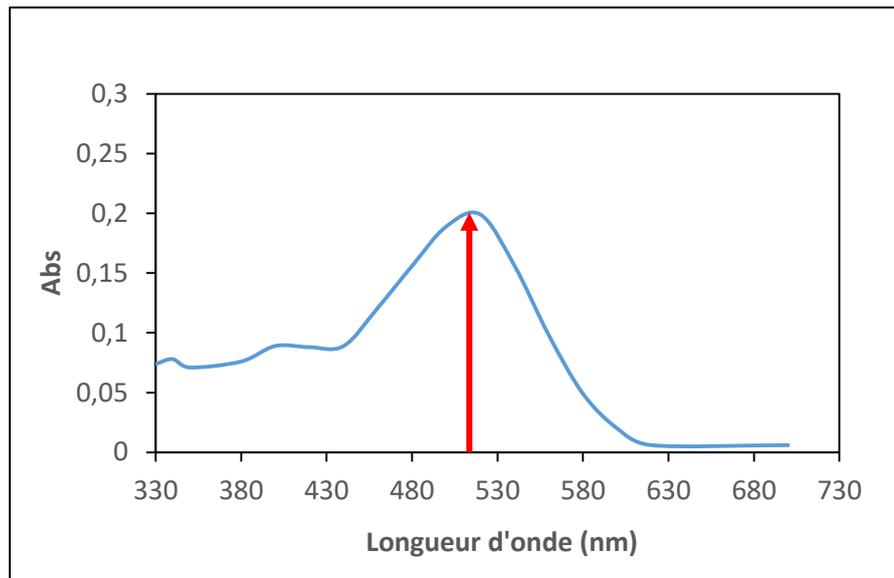


Figure 16: Spectre du colorant « Red 6 » en solution aqueuse

La **figure 17** présente la superposition du spectre d'émission de la lampe polychromatique ($\lambda > 285$ nm) avec le spectre d'absorption du « Red 6 ».

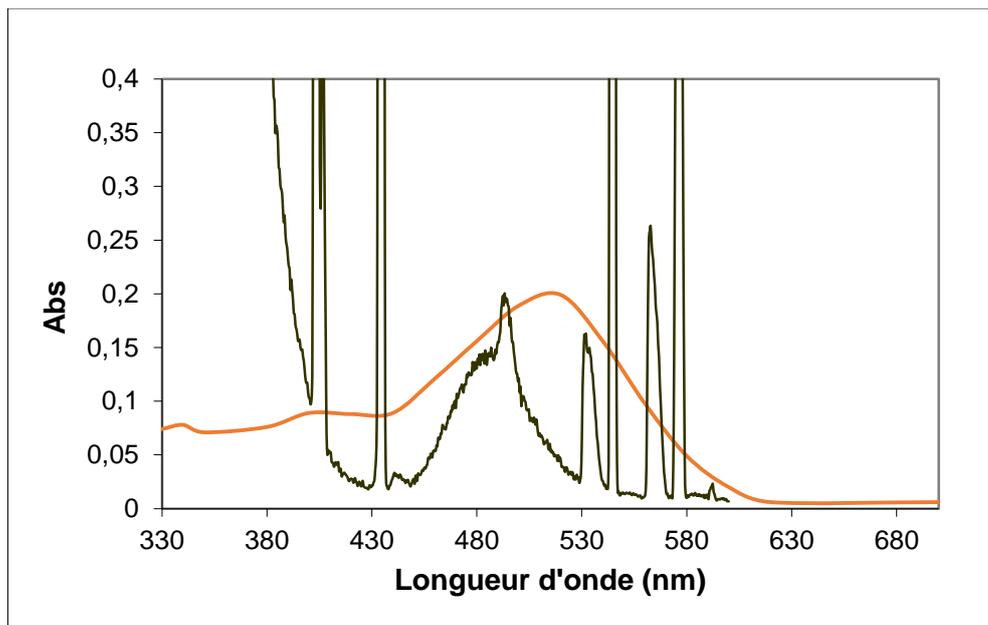


Figure 17: Superposition du spectre d'émission de la lampe polychromatique avec le spectre d'absorption du colorant « Red 6 »

Sur cette figure nous notons une zone de recouvrement sur la plage de longueur d'onde 400 à 600 nm ; par conséquent la photolyse du colorant « Red 6 » sous la lampe polychromatique simulant le rayonnement solaire est possible.

3.1.3. Cinétique de la photolyse directe sous la lampe UV monochromatique

La **Figure 18** présente la cinétique de la photolyse de dégradation du colorant « Red 6 » en solution aqueuse sous irradiation monochromatique ($\lambda = 254$ nm). On observe au bout de 5 heures soit 300 min d'irradiation que 38,77 % du colorant ont été dégradés. Ce résultat montre que cette molécule se dégrade difficilement par photolyse directe sous lampe monochromatique.

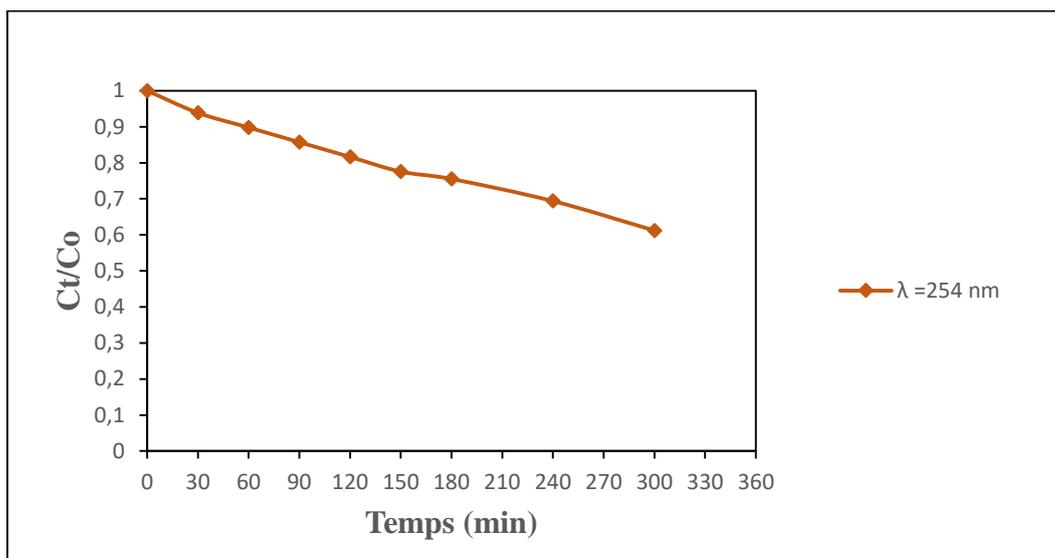


Figure 18: Cinétique de dégradation du Red 6 par photolyse directe en solution aqueuse sous lumière monochromatique ($\lambda=254$ nm)

3.1.4. Cinétique de la photolyse directe sous la lampe UV polychromatique

L'étude cinétique a été faite dans les mêmes conditions que précédemment avec la lampe UV polychromatique (**Figure 19**). Le résultat montre seulement que 24,49 % du produit initial a été dégradé après 300 min (soit 5 heures) d'irradiation. Il reste donc à la fin de l'expérience 75,51 % de « Red 6 » qui persiste dans la solution. Ceci montre également que cette molécule se dégrade difficilement par photolyse directe sous lampe polychromatique.

RESULTATS ET DISCUSSION

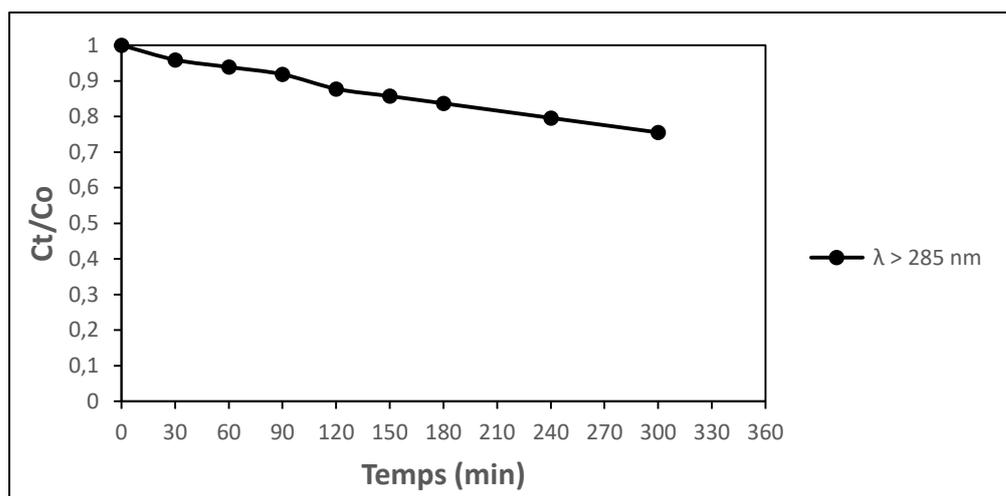


Figure 19: Cinétique de dégradation du Red 6 par photolyse directe en solution aqueuse sous lumière polychromatique ($\lambda > 285 \text{ nm}$).

3.1.5. Etude comparative des cinétiques de la photolyse sous les 2 lampes

L'étude comparative des cinétiques de disparition du colorant par irradiation monochromatique et par irradiation polychromatique est représentée par la courbe semi-logarithmique (Figure 20).

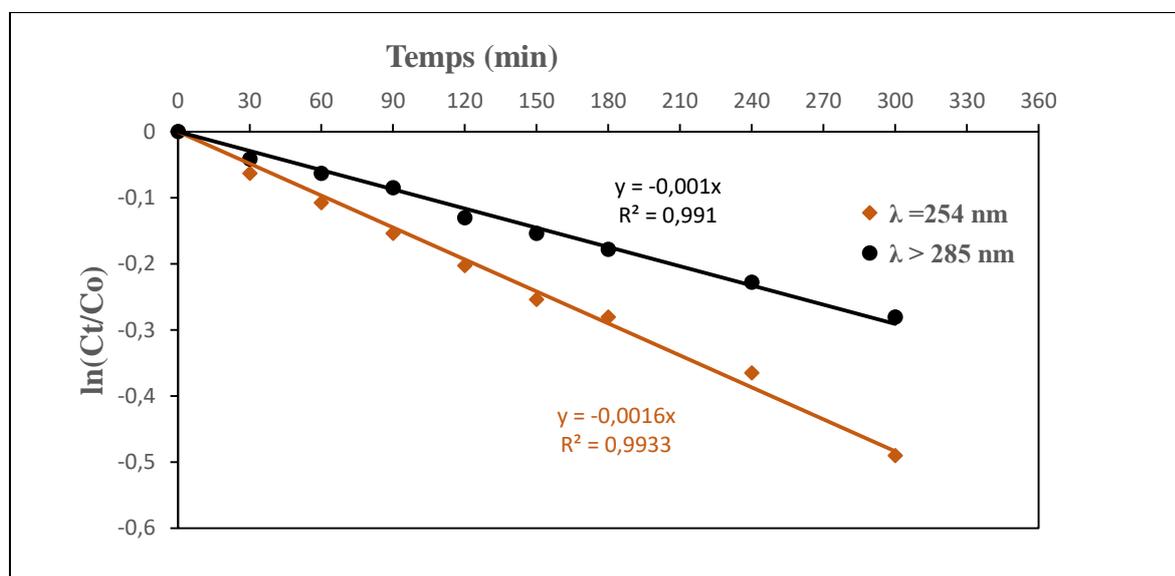


Figure 20: Comparaison des cinétiques de dégradation en photolyse directe du « Red 6 » à $\lambda = 254 \text{ nm}$ et à $\lambda > 285 \text{ nm}$.

Il ressort de cette étude que le colorant « Red 6 » se dégrade difficilement aussi bien sous irradiation monochromatique que sous irradiation polychromatique. Toutefois, la dégradation sous l'irradiation monochromatique ($\lambda = 254 \text{ nm}$) est plus rapide. Ces résultats sont semblables avec ceux obtenus par Chenini (2007) au cours de l'étude de la dégradation par

RESULTATS ET DISCUSSION

voie photochimique du colorant « **Orange G** » en solution aqueuse. Ces études ont montré que seulement 9,1% de la concentration initiale du colorant « **Orange G** » était éliminé après 5 heures d'irradiation avec la lampe monochromatique ($\lambda = 254$ nm) contre 5% avec la lampe polychromatique ($\lambda > 285$ nm).

Ces résultats peuvent s'expliquer par la différence d'énergie des flux photoniques entre les deux lampes utilisées. En effet, les radiations de la longueur d'onde $\lambda = 254$ nm correspondant aux UV de haute énergie, libèrent une importante quantité de photons par rapport aux radiations de la longueur d'onde $\lambda > 285$ nm (Diarra, 2013). Cela se traduit par les temps de demi-vie ($t_{1/2}$) et les constantes de vitesse (**k**) présentés dans le **tableau II**.

Tableau II: Constantes de vitesse, et temps de demi-vie des cinétiques de dégradation du colorant « Red 6 »

	Constante de vitesse apparente k (min⁻¹)	Temps de demi-vie $t_{1/2}$ (min)
Lampe monochromatique $\lambda = 254$ nm	0,0016	433,22
Lampe polychromatique $\lambda > 285$ nm	0,001	693,15

Conclusion partielle

L'étude cinétique de la photolyse directe du colorant « Red 6 » a montré que cette molécule peut subir une dégradation avec les lampes (monochromatique et polychromatique). Mais, le très faible taux de dégradation obtenu indique que la photodégradation de ce composé pourrait nécessiter la présence d'un catalyseur. Aussi pour comprendre le comportement du colorant « Red 6 » dans le milieu naturel nous avons utilisé la lampe polychromatique dont les rayonnements sont assimilables aux rayonnements solaires.

3-2 PHOTOCATALYSE DU COLORANT « RED 6 » EN SOLUTION AQUEUSE

En vue d'améliorer le taux de dégradation du colorant « Red 6 », la photolyse du « Red 6 » en présence du dioxyde de titane (TiO₂) a été envisagée. Ainsi, l'adsorption à la surface du catalyseur a été d'abord étudiée, ensuite l'influence de la concentration en catalyseur TiO₂,

RESULTATS ET DISCUSSION

puis, l'influence de la concentration initiale du « Red 6 » sur la photo dégradation en présence du catalyseur TiO_2 et enfin, l'effet du pH sur la photocatalyse.

3.2.1. Cinétique d'adsorption du « Red 6 » sur le dioxyde de titane

La Cinétique d'adsorption du « Red 6 » sur le TiO_2 est représentée par la **Figure 21**.

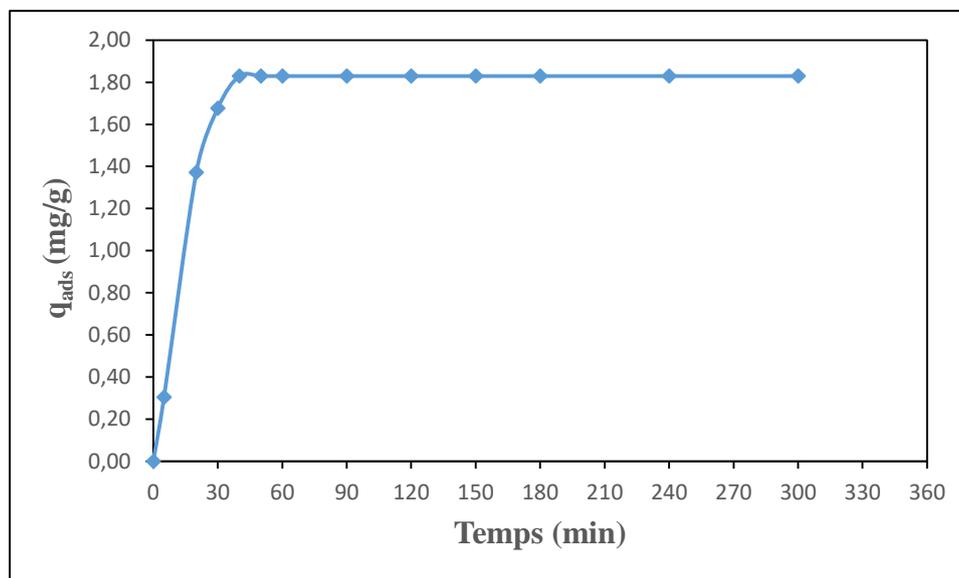


Figure 21: Cinétique d'adsorption du « Red 6 » sur le TiO_2

L'analyse de la courbe montre que la quantité adsorbée du colorant « Red 6 » augmente avec le temps d'agitation pour atteindre un palier au bout de 30 minutes. Ce temps indique que l'équilibre d'adsorption est atteint. Ces résultats sont conformes à ceux des auteurs Mérouani (2011), Mahmoodi *et al.* (2006) qui attribuent ce comportement par la saturation des sites responsables de la fixation des molécules par les particules du TiO_2 . Il est donc nécessaire de laisser l'agitation de la solution du colorant « Red 6 » au moins pendant 30 minutes avant de procéder à l'irradiation.

3.2.2. Cinétique de la photocatalyse du colorant « Red 6 »

L'étude cinétique de la dégradation photocatalytique dans le système (TiO_2/UV) est réalisée à 25°C et à pH 6,33 avec une solution du « Red 6 » de concentration $6\mu\text{mol/L}$. Nous avons fait varier la concentration de TiO_2 de 0,2 g/L à 0,6 g/L. L'influence de la concentration en TiO_2 sur la cinétique de dégradation a été suivie par Spectroscopie UV/VIS. Les résultats obtenus sont présentés dans la **Figure 22**.

RESULTATS ET DISCUSSION

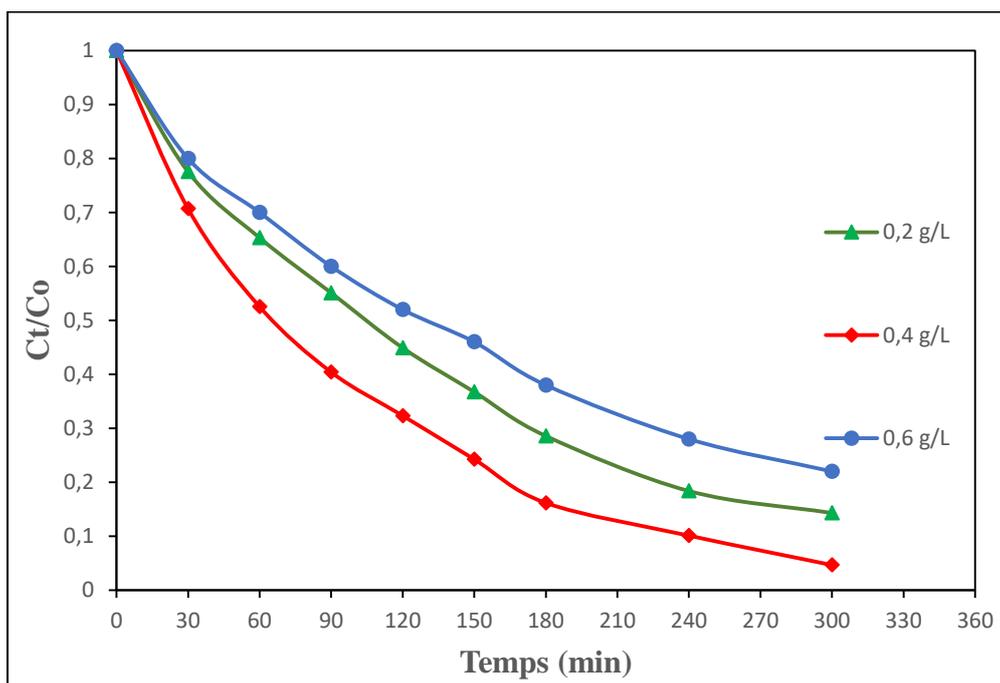


Figure 22: Cinétique de photocatalyse du « Red 6 » en présence de TiO_2

Une augmentation de la cinétique de dégradation du colorant s'observe avec l'augmentation de la concentration du TiO_2 . Mais, au-delà d'une concentration en TiO_2 de 0,4g/L, la vitesse de dégradation diminue.

Le tracé des courbes semi-logarithmiques superposées a donné la **Figure 23**.

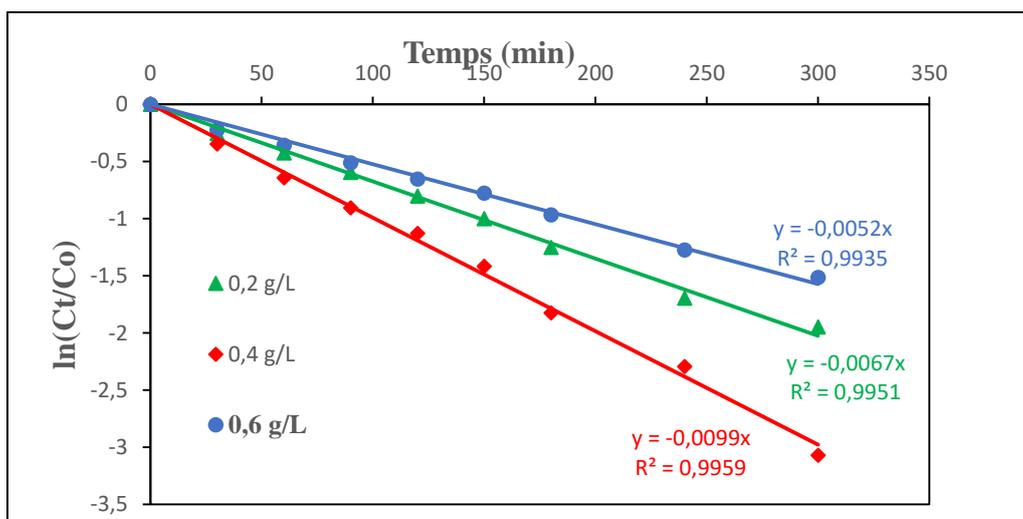


Figure 23: Représentation semi-logarithmique de la cinétique de photolyse du « Red 6 » en présence de TiO_2

RESULTATS ET DISCUSSION

Les droites obtenues montrent que la cinétique de photocatalyse dans le système UV/TiO₂ est d'ordre 1 apparent. Les constantes de vitesse de la dégradation et les temps de demi-vie pour les différentes concentrations en TiO₂ sont résumés dans le **tableau III**.

Tableau III: Constantes de vitesse apparentes et temps de demi-vie de la photolyse en fonction des concentrations TiO₂

Concentration en TiO ₂ (g/L)	Constante de vitesse apparente k (min ⁻¹)	Temps de demi-vie t _{1/2} (min)
0,2	6,7.10 ⁻³	133,30
0,4	9,9.10⁻³	70,014
0,6	5,2.10 ⁻³	103,45

Il ressort de ce tableau que, la constante de vitesse apparente augmente avec la concentration en dioxyde de titane jusqu'à 0,4g/L (concentration optimale). Au-delà de cette valeur la constante de vitesse diminue. L'augmentation de la constante de vitesse pourrait s'expliquer par le fait que le nombre de particules du semi-conducteur exposées à la lumière augmente lorsque la concentration augmente. Par suite, le nombre de paires trou-électron augmente. Ainsi, les radicaux hydroxyles générés sont en grand nombre pour réagir avec la molécule du colorant « Red 6 ». Des études réalisées par Alahiane *et al.* (2013) sur la photodégradation du colorant indigo carmine en milieu aqueux en présence de TiO₂/UV ont donné des résultats similaires.

Par contre, pour une concentration en TiO₂ supérieure à 0,4g/L, La constante de vitesse diminue. Ce résultat pourrait être dû à un phénomène d'inhibition partielle du processus de photodégradation. En effet, plus la concentration augmente, plus la surface des particules de TiO₂ exposées à la lumière diminuent. Il en résulte alors une faible quantité de paires trou-électrons ; par conséquent un nombre insuffisant de radicaux hydroxyles et de superoxydes pour réagir avec le colorant Chenini (2007).

Alahiane *et al.* (2013) sont parvenus à un résultat similaire en étudiant l'élimination indigo carmine par voie photochimique. Ainsi Djérada & Arab (2017) expliquent la baisse de l'activité photocatalytique du TiO₂ à forte concentration par l'agrégation des particules de ce catalyseur. Aussi, selon Crittenden *et al.* (1996), les intermédiaires réactionnels formés contribueraient à l'encrassement du catalyseur.

3.2.3. Influence de la concentration initiale du colorant « Red 6 »

La **Figure 24** rapporte respectivement les résultats de la dégradation photocatalytique en solution aqueuse sous irradiation polychromatique ($\lambda > 285$ nm) du colorant « Red 6 » de la concentration ($4\mu\text{M}$; $6\mu\text{M}$; $15\mu\text{M}$).

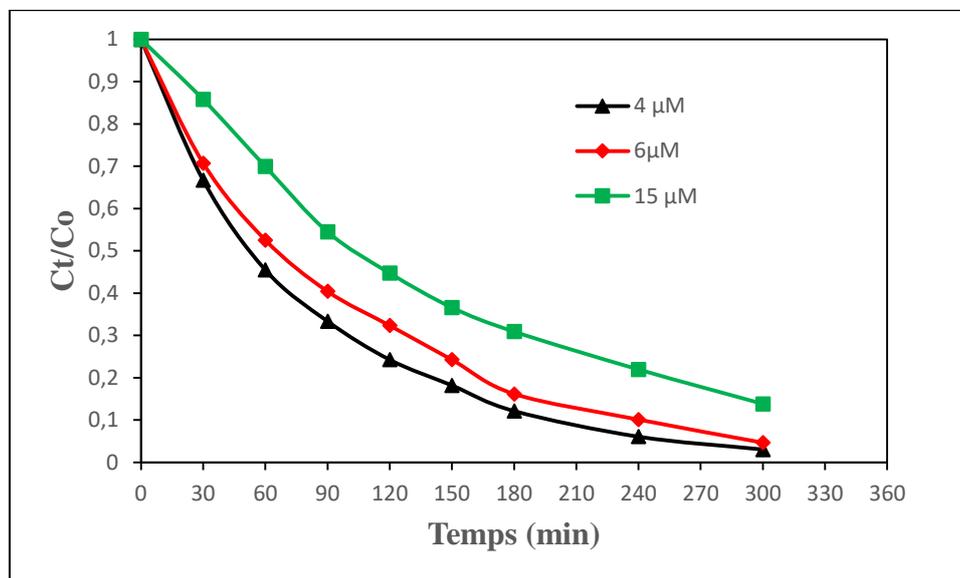


Figure 24: Influence de la concentration du colorant « Red 6 » sur la photocatalyse

Ces résultats ont montré que l'élimination du colorant « Red 6 » par photocatalyse dépend de sa concentration initiale. En effet, plus la concentration initiale est élevée, plus la vitesse de dégradation est faible. Cette influence de la concentration initiale sur la cinétique est due au fait que la longueur du chemin du champ photonique traversant la solution diminue par effet d'écran quand la concentration du colorant « Red 6 » augmente. Il ressort de cette analyse que la dégradation maximale est obtenue pour une concentration en colorant de $4\mu\text{mol/L}$ correspondant à un rendement de 96,97 % au bout de 300 minutes. La **Figure 25** présente la cinétique de dégradation en fonction de la concentration initiale du colorant « Red 6 ».

RESULTATS ET DISCUSSION

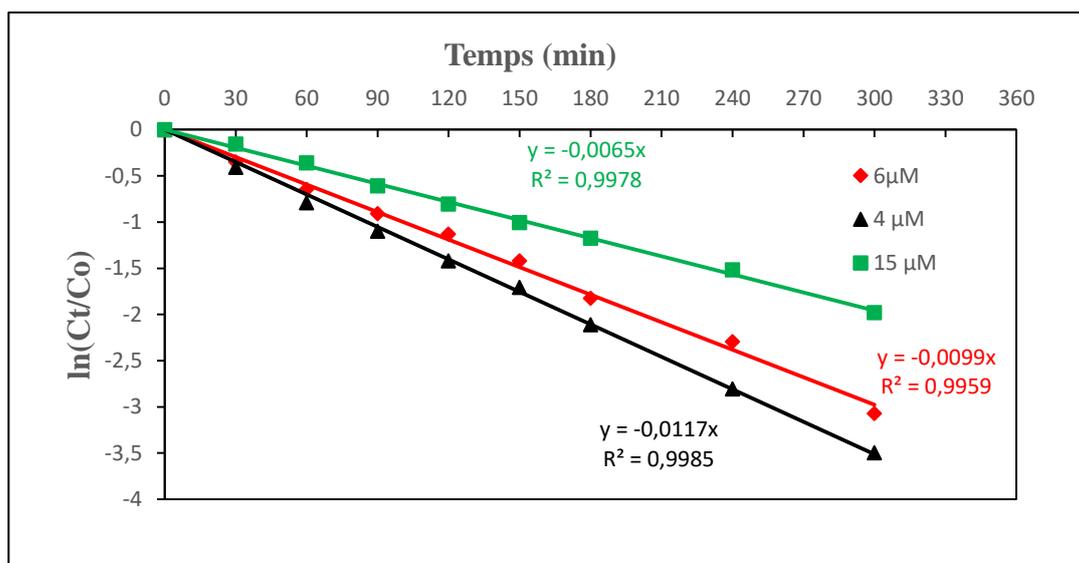


Figure 25: Comparaison des cinétiques de photocatalyse directe du « Red 6 » en fonction de la Concentration du colorant « Red 6 »

Le tracé de la courbe $\ln(C_t/C_0) = f(t)$ (**Figure 25**) qui illustre la cinétique de dégradation photochimique nous a permis de déduire la constante de vitesse k et le temps de demi-vie. Ils sont respectivement présents dans le **tableau IV**.

Tableau IV: Constantes de vitesse et temps de demi-vie des cinétiques de dégradation du colorant « Red 6 »

Concentrations en colorant ($\mu\text{mol/L}$)	Constantes de vitesse apparente k (min^{-1})	Temps de demi-vie $t_{1/2}$ (min)
4	$11,17 \cdot 10^{-3}$	59,24
6	$9,9 \cdot 10^{-3}$	70,01
15	$6,5 \cdot 10^{-3}$	106,64

Les valeurs du **tableau IV** révèlent l'influence de ce paramètre sur la dégradation du colorant « Red 6 ». En effet, les résultats obtenus montrent que l'efficacité de dégradation du colorant diminue avec l'augmentation de la concentration initiale. Des résultats similaires ont été trouvés par Al-Qaradawi & Salman (2002). Selon ces auteurs, Cette observation peut être expliquée par la disponibilité des sites actifs sur la surface du TiO_2 et la possibilité de la pénétration de la lumière UV dans toute la surface du catalyseur dans la solution causant une augmentation du nombre des radicaux $\text{OH}\cdot$ qui peuvent participer à la dégradation du « Red 6 » pour les faibles concentrations. La cinétique de dégradation est fortement diminuée à des

RESULTATS ET DISCUSSION

concentrations élevées. Cette dernière est généralement interprétée en termes de l'importance croissante de l'effet écran du colorant rendant les photons indisponibles pour le TiO_2 ou par une forte adsorption du colorant qui couvre alors une partie considérable des sites actifs et réduit la vitesse de formation des radicaux hydroxydes.

3.2.4. Influence du pH

Afin de déterminer le milieu aqueux le plus favorable à la dégradation, la cinétique de dégradation a été réalisée à différents pH : 6 ; 7 ; 9. Pour cette étude, la solution du « Red 6 » est toujours à la concentration $4\mu\text{mol/L}$ et à la température de 25°C . A la solution de pH fixé, du dioxyde de titane de 0.4 g/L étant la concentration optimale en catalyseur est ajoutée. La **Figure 26** présente la cinétique de photocatalyse en fonction du pH de la solution.

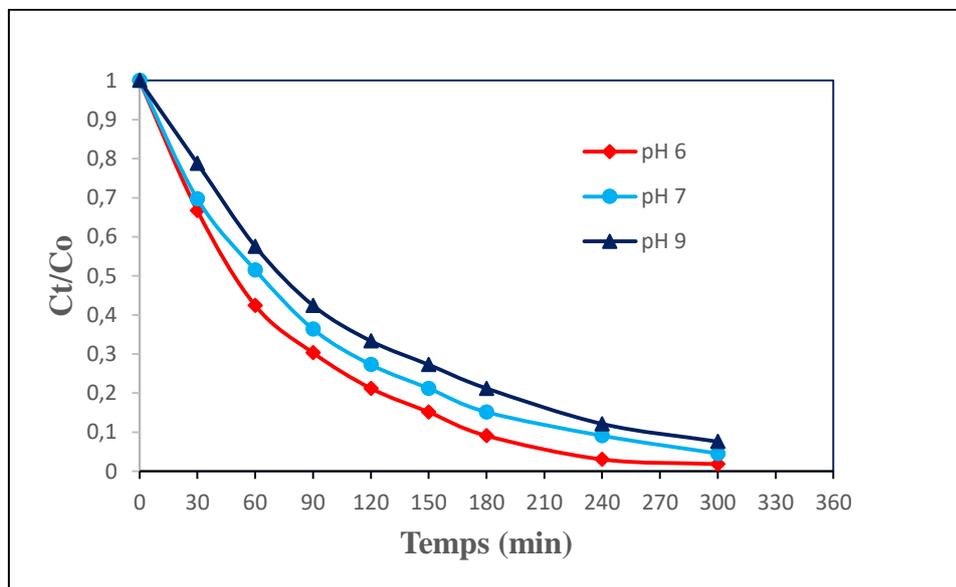


Figure 26: Influence de pH sur la photocatalyse du « Red 6 »

Les résultats représentés sur la **Figure 26** montrent que le taux de dégradation de la photocatalyse augmente avec la diminution du pH. La photodégradation maximale du colorant « Red 6 » est observée en milieu acide ($\text{pH} = 6$) avec un taux de dégradation de 98,18% après 300 min d'irradiation.

Les courbes semi-logarithmiques représentées dans la **Figure 27** montrent que la vitesse de disparition du colorant « Red 6 » aux différents pH obéit à une loi cinétique d'ordre 1.

RESULTATS ET DISCUSSION

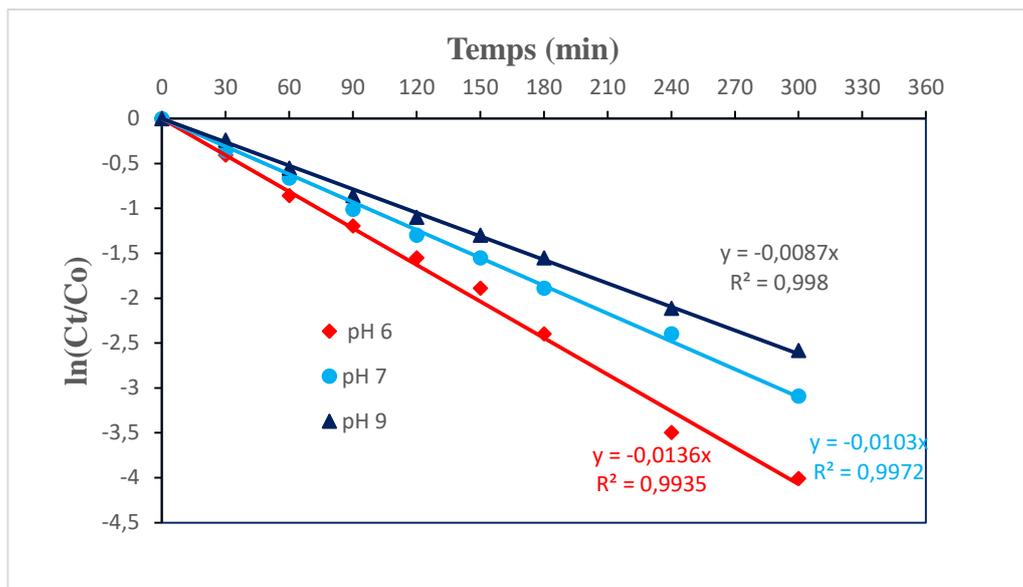


Figure 27: Représentation semi-logarithmique de la cinétique de photocatalyse du colorant « Red 6 » en fonction du pH

Les constantes de vitesse apparentes et les temps de demi-vie sont consignés dans le tableau V ci-dessous.

Tableau V: Constantes de vitesse apparentes et temps de demi-vie de la photolyse en fonction du pH

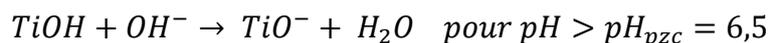
Valeurs du pH du milieu	Constante de vitesse apparente k (min ⁻¹)	Temps de demi-vie t _{1/2} (min)
6	$13,6 \cdot 10^{-3}$	50,97
7	$10,3 \cdot 10^{-3}$	67,3
9	$8,7 \cdot 10^{-3}$	79,67

Il ressort de l'analyse **du tableau V** que le pH a une grande influence sur la cinétique de dégradation photocatalytique du colorant « Red 6 » en solution aqueuse. En effet, la valeur 6,5 représente le pH pour lequel la charge de surface de TiO₂ est nulle (point de charge zéro (pH_{PZC})). Ainsi pour un pH donné, La surface de l'oxyde est chargée soit positivement soit négativement selon le milieu acide ou basique.

Les réactions de surface photocatalytique présentées ci-dessous:



RESULTATS ET DISCUSSION



montrent que la surface du TiO_2 est chargée positivement en milieu acide est liée à la fixation des protons. Par contre, la surface du TiO_2 chargée négativement en milieu basique est due à leur perte (Bouzaida *et al.*, 2004). Ainsi en fonction du milieu réactionnel, la charge de la surface va ainsi influencer l'adsorption du colorant et par conséquent soit favoriser la dégradation soit la limiter. L'adsorption des molécules chargées négativement comme le « Red 6 » sera difficile en milieu basique par contre elle sera très favorable en milieu acide.

En milieu acide à $pH=6$, la base conjuguée de la molécule c'est-à-dire sa forme anionique est majoritaire devant sa forme moléculaire ($pH > pKa$), Il y a une attraction électrostatique entre la forme anionique et cette surface. Elle s'adsorbe et réagit beaucoup plus vite avec les trous. Aussi, pour un milieu acide les radicaux hydroxyles HO^\bullet sont majoritaires devant O^\bullet . Par la suite, la dégradation de la molécule intervient par attaque électrophile. Un mécanisme de transfert d'électron entre la molécule et les radicaux HO^\bullet peut aussi conduire à sa dégradation.

En milieu alcalin fort, la surface du catalyseur est chargée négativement (Bouzaida *et al.*, 2004) puisque $pH > pH_{pzc}$. Les forces électrostatiques de répulsion entre cette surface et la base conjuguée du colorant « Red 6 » défavoriserait l'adsorption. D'où une cinétique de dégradation plus faible. Les études de Bamba (2007) ont abouti à la même conclusion lors de la photocatalyse solaire d'un polluant en présence du TiO_2 . Selon lui, l'efficacité de la dégradation photocatalytique du polluant dépend du pH initial de la solution à irradier. Plusieurs auteurs interprètent l'effet du pH sur la photodégradation par une modification du spectre d'absorption ou de la cinétique d'hydrolyse (Zhong, 2013). La variation du pH modifie la double couche électrique à l'interface solide-solution; ce qui affecte les processus adsorption-désorption et les paires photogénérées (h^+/e^-) à la surface de la particule du semi-conducteur (Sleiman *et al.*, 2007).

Ces résultats comparés à ceux obtenus par la photolyse directe dans les mêmes conditions utilisant la lampe polychromatique montrent que la présence du TiO_2 a un effet très significatif sur la photodégradation du « Red 6 » (**Figure 28**).

RESULTATS ET DISCUSSION

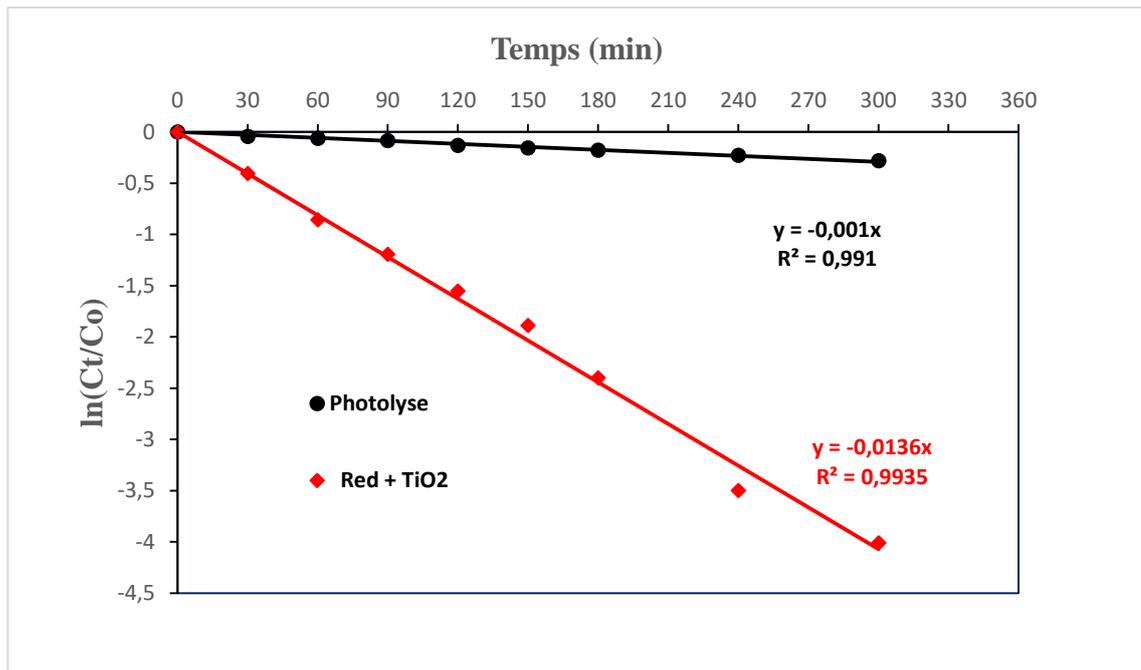


Figure 28: Comparaison des cinétiques de photolyse et de la photocatalyse du « Red 6 » en solution aqueuse.

En effet, sous la lampe polychromatique et pour une même durée d'irradiation (300 min) nous avons un taux de dégradation maximale de 98,18 % au niveau de la photocatalyse contre 24,49 % pour la photolyse directe. Les vitesses de dégradation du colorant « Red 6 » ont été suivies par la mesure des constantes de dégradation (k). Les résultats obtenus ont montré que la cinétique de dégradation de la photolyse directe et de la photocatalyse sous lampe polychromatique est de premier ordre. En milieu acide et à des faibles concentrations du colorant la présence du catalyseur TiO₂ accélère la dégradation du colorant « Red 6 »

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Dans le souci de traiter les eaux usagées riches en colorant, nous avons effectué une étude sur le comportement de ces polluants dans le milieu aqueux sous différents types de lumières. Ainsi cette étude a eu pour objectif général la photodégradation du colorant « Red 6 » en milieu aqueux.

Le travail s'est déroulé suivant deux axes ; à savoir la photolyse directe et la photocatalyse.

Les résultats de l'étude de la photolyse directe du colorant « Red 6 » sous lumière monochromatique ($\lambda = 254 \text{ nm}$) et sous lumière polychromatique ($\lambda > 285 \text{ nm}$) ont mis en évidence l'influence de la nature de la source lumineuse. Il ressort de cette étude que le colorant « Red 6 » se dégrade de façon plus rapide avec la lampe monochromatique à 254nm (38,77 % dégradé en 300min) qu'avec la lampe polychromatique à $\lambda > 285 \text{ nm}$ (24,49 % dégradé en 300 min). Dans les deux cas, la molécule se dégrade difficilement. Toutefois la cinétique de photolyse est d'ordre 1.

L'étude de la photocatalyse a montré l'effet du catalyseur TiO_2 sur la dégradation du colorant « Red 6 ». En effet, Le taux de dégradation du produit initial en présence du dioxyde de titane (TiO_2) et au bout de 300 min, a été de 98,18%. On observe que dans tous les cas la réaction de photolyse est d'ordre 1. Ces résultats ont permis de montrer que le procédé utilisant le dioxyde de titane donne des rendements plus satisfaisants dans les processus de dégradation abiotiques naturels du colorant « Red 6 ». Les résultats ont aussi montré que les paramètres (le pH du milieu, la concentration initiale du colorant et celle du catalyseur TiO_2) ont une influence sur la photolyse du colorant « Red 6 ».

Cette étude ouvre la voie vers d'autres recherches au niveau de la photodégradation du colorant « Red 6 » à savoir :

- l'étude de la photolyse dans différents milieux aqueux ;
- l'emploi d'autres procédés d'oxydation avancée ;
- l'étude de l'identification et de la toxicité des produits de dégradation.
- l'étude du couplage photolyse/ Adsorption sur charbon actif.

REFERENCES

REFERENCES

- Abdelwahab N.A. & Helaly F.M. (2017). Simulated visible light photocatalytic degradation of Congo red by TiO₂ coated magnetic polyacrylamide grafted carboxymethylated chitosan. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 50:162-171.
- Aboua K. N. (2013). Optimisation par le plan Factoriel complet des conditions de production de charbon actif et son utilisation pour l'élimination de colorants et de Métaux lourds en solution aqueuses, Thèse de Doctorat, Université Félix Houphouët Boigny d'Abidjan, Côte d'Ivoire, 164p.
- Alahiane S., Qourzal S., El Ouardi M., Belmouden M., Assabbane A. & Ait-Ichou Y. (2013). Adsorption and photocatalytic degradation of indigo carmine dye in aqueous solutions using (TiO₂/UV/O₂). *Journal of Materials and Environmental Science*, 4 (2) :239-250.
- Aliouche S. (2017). Etude de l'élimination de deux colorants (Cristal violet et Jaune d'alizarine) par des procédés photochimiques en milieu homogène (lumière artificielle et solaire) et en milieu hétérogène (TiO₂/UV et ZnO/UV). Cas de la transformation photocatalytique du Jaune d'alizarine sur un support transformé : ZnO-Bi₂O₃/UV. Thèse de Doctorat en chimie, université des frères mentouri constantine, Algérie, 211p.
- Aloui A. (2010). Etude de la photodécomposition de colorants industriels par le TiO₂ en solution aqueuse. Mémoire d'ingénierie, Université Mentouri de Constantine, Algérie, 99 p.
- Al-Qaradawi S. & Salman S.R. (2002). Photocatalytic degradation of methyl orange as a model compound, 148:161-168.
- Amit B., Devi, S.S. & Chakrabarti T. (2011). Azo Dyes: Past, Present and the Future, *Environmental Reviews*, 19:350-370.
- Bae J.S. & Freeman H.S. (2007). Aquatic toxicity evaluation of copper-complexed direct dyes to the *Daphnia magna*. *J. Dyes and Pigments*, 73: 126-132.
- Bamba D. (2007). Elimination du diuron des eaux par des techniques utilisant les ressources naturelles de la Côte d'Ivoire : photocatalyse solaire et charbon actif de coques de noix de coco. Thèse de doctorat. Université de Cocody, Abidjan Cote d'Ivoire, 193p.

REFERENCES

- Belaidi S. (2015). Dégradation des Diméthylphénols (Xylenols) par des chromophores photoinducteurs en solution aqueuse, Thèse de doctorat en science, Université de Constantine 1, Algérie, 189 p.
- Bouafia S. (2010). Dégradation des colorants textiles par procédés d'oxydation avancée basée sur la réaction de Fenton. Application à la de pollution des rejets industriels. Thèse de Doctorat de l'université Paris-Est et Saâd Dahlab, 160 p.
- Bouanimba N. (2009). Modélisation et optimisation de la cinétique de dégradation photocatalytique de polluants organiques en solution aqueuse. Mémoire de master, Université mentouri-Constantine, Algérie, 195 p.
- Bouzaida I., Ferronato C., Chovelon J.M., Rammah M.E. & Hermann J.M. (2004). Heterogeneous photocatalytic degradation of the anthraquinone dye, Acide Blue 25 (AB25): a kinetic approach. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 168: 23-30.
- Bouziane N. (2007). Elimination du 2-mercaptobenzothiazole par voie photochimique et par adsorption sur la bentonite et le charbon actif en poudre. Mémoire de Magister en chimie. Université Mentouri de Constantine, Constantine, 205p
- Chenini H. (2007). Etude de la dégradation par voie photochimique de polluant organique « orange G » en milieu aqueux homogène et hétérogène. Thèse de Doctorat. Université Mentouri Constantine, Algérie, 176 p.
- Chergui – Bouafia S. et Alloune R., 2007. Procédé d'oxydation avancée pour le traitement des eaux usées: Principe et applications. *Revue des Energies Renouvelables ICRES-07 Tlemcen*, 163-170.
- Commission Internationale d'Eclairage, (2002)- tiré des recommandations concernant l'éclairage énergétique et la répartition spectrale du rayonnement solaire en vue de sa reproduction artificielle pour essais, publication CIE, (1972) ; (20) (TC-2.2.)
- Crittenden J.C., Zhang Y., Hand D.W., Perram D.L. & Marchand E. G. (1996). Solar detoxification of fuel-contaminated groundwater using fixed-bed photocatalysts. *Water Environment Research*, 68: 270-278.

REFERENCES

- Dalogo K.A.P. (2015). Caractérisation et décontamination des eaux contenant les colorants par les procédés d'adsorption et d'oxydation avancée: cas des effluents de teinture artisanale dans le district d'Abidjan. Thèse de doctorat, Université Nangui Abrogoua, Côte d'Ivoire, 190 p.
- Diarra M. (2008). Photodégradation du diméthoate en milieu aqueux : aspects cinétiques. Diplôme d'Etude Approfondi. Université Nangui Abrogoua, Côte d'Ivoire, 66 p.
- Diarra M. (2013). Traitement photochimique des effluents phytosanitaires issus du rinçage des fonds de cuve et des pulvérisateurs. Thèse de Doctorat, Université Nangui Abrogoua, Côte d'Ivoire, 170 p.
- Djerada N. & Arab L. (2017). Photodégradation d'un colorant textile en milieu aqueux par la poudre de TiO₂. Mémoire de Master, Université A. MIRA – Bejaïa, Algérie, 87 p.
- El-Ghenemy, Centellas F., Garrido J.A., Rodríguez R.M., Sirés I., Cabot P.L. & Brillas E. (2014). Decolorization and mineralization of Orange G azo dye solutions by anodic oxidation with a boron-doped diamond anode in divided and undivided tank reactors, *Electrochim. Acta*, 130 : 568-576.
- Guiza S. & Bagane M. (2012). Processus de transport de matière interne au cours de l'adsorption du bleu de méthylène sur argile naturelle, *Revue de génie industriel*, 7:3-11.
- Guo J., Chen X., Shi Y., Lan Y. & Qin C. (2015). Rapid Photodegradation of Methyl Orange (MO) assisted with Cu (II) and tartaric acid. *Plos one* 10 (8): doi: 10.1371.
- Hammami S. (2008). Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels». Thèse du doctorat, Université Paris-Est et Tunis El Manar, 209p.
- Han B., Dong Q., Chen J., Wei Feng W., Liu S. & Wang H.L. (2015). Photocatalytic degradation of methyl orange over Y³⁺ doped TiO₂ pillared montmorillonite. *Journal of Advanced Oxidation Technologies*, 18, (1). 7p.
- Helali S. (2012). Application de la photocatalyse pour la dégradation des polluants chimiques et bactériologiques dans l'eau en utilisant des catalyseurs irradiés par des photons de lumière naturelle ou artificielle (UV-A/UV-B). Thèse de doctorat. Université de Lyon, 200p.

REFERENCES

- International Agency for Research on Cancer (IARC). (2010). IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans. Monograph 99. Some Aromatic Amines, Organic Dyes, and Related Exposures. IARC. Consulté le 12 Mars 2019; disponible sur <http://monographs.iarc.fr/ENG/Monographs/vol99/mono99.pdf>.
- Institut National de l'Environnement et des RISques (INERIS). (2010). Disponible sur http://www.ineris.fr/ippc/sites/default/interactive/bref_text/breftext/francais/bref/c_hap_02_07.htm. Consulté le 28 février 2019
- Kaushik G., Gopal M. & Thakur I.S. (2010). Evaluation of performance and community dynamics of microorganisms during treatment of distillery spent wash in a three stage bioreactor, *Bioresour. Technol.*, 101: 4296-4305.
- Khalifaoui A.D. (2012). Etude expérimentale de l'élimination de polluants organiques et inorganiques par adsorption sur des matériaux naturels: application aux peaux d'orange et de banane. Thèse de Doctorat, Université Mentouri. Constantine, Algérie, 143 p.
- Koffi A.L.C. (2013). Etude des propriétés de biosorption de la sciure de Triplochiton scleroxylon : Application au traitement d'effluents métalliques synthétiques. Thèse de Doctorat, Université Nangui Abrogoua- Institut National Polytechnique Houphouët-Boigny, Côte d'Ivoire, 155 p.
- Kouadio D.L. (2011). Contamination des eaux par quelques antibiotiques et antiinflammatoires non-stéroïdiens et traitement photochimique : cas de la commune de Yopougon. Thèse de doctorat, Université d'Abobo Adjamé, Côte d'Ivoire, 152 p.
- Kouakou K. (2014). Réhabilitation des effluents phytosanitaires issus du rinçage des pulvérisateurs: cas de quatre molécules de la famille des urées substituées (le chlorotoluron, l'isoproturon, le linuron et le métobromuron). Thèse de doctorat, Université d'Abobo Adjamé, Côte d'Ivoire, 118 p
- Laurent A.D, Whathelet V., Bouhy M., Jacquemin D. & Perpète E. (2010). Simulation de la perception des couleurs de colorants organiques. *Techniques de l'Ingénieur*, 1:3- 4.

REFERENCES

- Lemlikchi W. (2012). Elimination de la pollution des eaux industrielles par différents procédés d'oxydation et de Co-précipitation. Thèse de doctorat, Université Mouloud Tizi-Ouzou, 177p.
- Mahmoodi A.K., Arami M., Limaee N.Y. & Tabrizi N.S. (2006). Kinetics of heterogeneous photocatalytic degradation of reactive dyes in an immobilized TiO₂ photocatalytic reactor, *Journal of Colloid and interface science*, 295: 159-164.
- Mammeri L. (2016). Dégradation photocatalytique du 1-Naphtole en présence d'oxyde de fer naturel chromophore et de TiO₂ en solution aqueuse. Thèse de doctorat en science, Université de Constantine, Algérie, 232p.
- Marinho B.A., Djellabi R., Cristóvão R.O., Loureiro J.M., Boaventura R.A., Dias M.M., Lopes J.C.B. & Vilar V.J. (2017). Intensification of heterogeneous TiO₂ photocatalysis using an innovative micro-meso-structured-reactor for Cr (VI) reduction under simulated solar light, *Chemical Engineering Journal*, 318: 76-88.
- Merouani D.R. (2011). Traitement de colorant azoïque et anthraquinonique par procédés d'oxydation avancée. Thèse de Doctorat en chimie, université de Lille1 (France), 202p.
- Ministère de l'Environnement et des Eaux et Forêts (2008). Réglementation des rejets et Emissions des installations classées pour la protection de l'Environnement. *Arrêté N°01164/ CIAPOL/SDIC*, 15p.
- Moumenine S. (2011). Elimination de polluants des eaux d'usines par adsorption sur charbon de chêne en combinaison avec un désinfectant. Mémoire d'ingénierie, Université Abou Bekr Belkaid Tlemcen, Algérie, 57 p.
- Odoulami L. (2009). La problématique de l'eau potable et la santé humaine dans la ville de Cotonou. Thèse de Doctorat, Université d'Abomey-Calavi, République du Bénin. 230 p.
- Ouari W. (2017). Oxydation des colorants par POAs sur catalyseurs à base d'argile commerciale K10 modifiée. Mémoire de Master en chimie, Faculté des sciences, l'Université de Tlemcen, Algérie, 47 p.

REFERENCES

- Sleiman M., Vildoza D., Ferronato C. & Chovelon J.M. (2007). Photocatalytic degradation of azo dye Metanil Yellow: Optimization and kinetic modeling using a chemometric approach, *Applied Catalysis B, Environmental*, 77:1-11.
- Soro D.B. (2012). Photodégradation en milieu aqueux de trois pesticides : thiabendazole, diméthoate et diazinon. Thèse de Doctorat, Université d'Abobo Adjamé(Abidjan, Côte d'Ivoire), 172 p.
- Tianwen C., Yuanhui Z., Jin-Ming L. & Guonan C. (2008). Study on the Photocatalytic Degradation of Methyl Orange in Water Using Ag/ZnO as Catalyst by Liquid Chromatography Electrospray Ionization Ion-Trap Mass Spectrometry, *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, 19: 997-1003.
- Trabelsi H. (2014). Etude de la dégradabilité et de la toxicité des colorants par ozonation et photocatalyse. Thèse de doctorat, Université de Monastir, Tunisie, 159 p.
- Yeddou M.N., Bensaadi Z., Lagha H. & Bensmaili A. (2012). Etude de l'adsorption d'une mixture de composés biorécalcitrants en milieu aqueux, *Larhyss Journal*, 11: 7-16.
- Zamy C. (2004). Contribution à l'étude de l'hydrolyse et de la photolyse de quelques pesticides organophosphorés et de type carbamate en milieu aqueux. Thèse de doctorat, Université de Poitiers, France, 156 p.
- Zhong J.B. (2013). Photocatalytic Decolorization of Methyl Orange Solution with Phosphotungstic Acid. *Iranian Journal Chemistry and Chemical Engineering*, 32 (1) : 57-65.

RESUME

La photolyse du colorant « Red 6 » en solution aqueuse a été faite avec une concentration de $6\mu\text{M}$ à pH 6,33 et à 25°C respectivement sous lampe monochromatique ($\lambda = 254\text{ nm}$) et sous lampe polychromatique ($\lambda > 285\text{ nm}$). Au cours de cette étude, deux aspects ont été abordés: la photolyse directe et la photocatalyse. Au niveau de la photolyse directe du colorant « Red 6 » en solution aqueuse, la source lumineuse a une influence sur la cinétique de dégradation de la molécule. En effet, les résultats ont montré que le taux de dégradation sous la lampe monochromatique à $\lambda = 254\text{ nm}$ est plus important (38,77 %) que celui obtenu sous la lampe polychromatique à $\lambda > 285\text{ nm}$ (24,49 %) au bout de 5 heures. En ce qui concerne la photocatalyse, elle a été étudiée en solution aqueuse avec la même concentration du colorant « Red 6 » et utilisant le dioxyde de titane comme catalyseur. Il ressort de cette étude que le TiO_2 accélère la vitesse de dégradation de la molécule. En effet, l'utilisation de TiO_2 au bout de 5 heures, donne un résultat très satisfaisant (98,18% de la solution initiale a été dégradée).

Mots clés : Photolyse, photocatalyse, colorant « Red 6 », dioxyde de titane.

ABSTRACT

The photolysis of the « Red 6 » dye in aqueous solution was carried out with a concentration of $6\mu\text{M}$ at pH 6.33 and at 25°C . respectively under a monochromatic lamp ($\lambda = 254\text{ nm}$) and under a polychromatic lamp ($\lambda > 285\text{ nm}$). In this study, two aspects were discussed: direct photolysis and photocatalysis. At the level of the direct photolysis of the « Red 6 » dye in aqueous solution, the light source has an influence on the kinetics of degradation of the molecule. Indeed, the results showed that the degradation rate under the monochromatic lamp at $\lambda = 254\text{ nm}$ is greater (38.77%) than that obtained under the polychromatic lamp at $\lambda > 285\text{ nm}$ (24.49%) at the end. of 5 hours. With regard to photocatalysis, it was studied in aqueous solution with the same concentration of the dye "Red 6" and using titanium dioxide as a catalyst. This study shows that TiO_2 accelerates the rate of degradation of the molecule. Indeed, the use of TiO_2 after 5 hours, gives a very satisfactory result (98.18% of the initial solution was degraded).

Key words: Photolysis, photocatalysis, « Red 6 » dye, titanium dioxide.