

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

Minister de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

المدرسة الوطنية العليا لعلوم البحر و تهيئة الساحل

Ecole Nationale Supérieure des Sciences de la Mer et de l'Aménagement du Littoral



MEMOIRE POUR L'OBTENTION DU DIPLOME DE MASTER EN SCIENCES DE LA MER

Sujet :

*Utilisation des diatomites modifiées par dioxyde de titane  
(TiO<sub>2</sub>) pour la dépollution de l'eau  
(Photocatalyse)*

Présenté par:

- Melle LAAMA Chahinez

Soutenu le 14 /10 /2012 à 10 h30 devant le jury suivant :

M<sup>me</sup>. BACHARI HOUMA.F

Président

Mr. HAMDI. B

Promoteur

Mr. REFES. W

Examineur

M<sup>me</sup> AIT AMEUR. N

Examinatrice

Promotion : 2011 / 2012

## **Remerciement**

## **Liste des figures**

## **Liste des tableaux**

## **Introduction ..... 1**

### **Chapitre I : Généralités**

I.Processus d'oxydation avancée (POA).....	3
II.Photocatalyse hétérogène.....	3
II.1. Définition.....	3
II.2. principe de la photocatalyse hétérogène.....	3
II.3. Choix du catalyseur.....	5
II.3.1.Photocatalyseur (dioxyde de Titane).....	6
II.3.2.Photocatalyseur (composite TiO <sub>2</sub> / Diatomite).....	7
III. Photodégradation des phénols.....	11
III.1.propriétés physiques et chimiques du phénol.....	11
III.2. Utilisation du phénol.....	12
III.3.Toxicité du phénol.....	12
IV.Application de la photocatalyse dans la dépollution.....	12

### **Chapitre II : Matériels et Méthodes**

I.Méthodologie expérimentale.....	14
I.1.Catalyseur utilisé.....	15
I.2. Dispositif expérimental.....	16
I.2.1. photoréacteur à lampe émergée.....	16
I.2.2.Photoréacteur à lampe immergée.....	17
II.Démarche expérimentale.....	19
III. Prélèvement.....	21
IV. Analyse par spectrophotomètre UV/Visible.....	22

### **Chapitre III : Résultats et Discussion**

I.Influence de la photocatalyse sur la température et le pH.....	24
II. Photocatalyse du phénol par photoréacteur à la lampe immergée.....	26

III. Photocatalyse du phénol par photoréacteur à la lampe émergée .....	27
<b>Conclusion</b> .....	31
<b>Références bibliographiques</b> .....	33
<b>Annexes</b>	

## **Remerciement**

*Tout d'abord, je voudrais exprimer mes sincères gratitudees à Monsieur le Professeur **HAMDI Boualem** le promoteur de ce mémoire, pour ses compétences scientifiques, sa disponibilité et ses qualités humaines, ses conseils et les fructueuses discussions.*

*Mes remerciements s'adressent aussi à **Mme HOUMA BACHARI .F** d'avoir acceptée de présider mon jury.*

*J'exprime ma profonde reconnaissance aux rapporteurs Mr **REFES.W** et Melle **AIT AMEUR.N** qui ont bien acceptés de juger mon travail.*

*Je remercie aussi **Mr MEKY, Mr MAATOUK Youcef** pour leur aide et leur soutien.*

*J'adresse mes plus sincères remerciements aux personnels de ENSSMAL surtout aux personnels da la bibliothèque, du bloc pédagogique et sans oublier les agents de sécurité.*

*Un grand Merci à l'ensemble de ma famille, pour tout ce qu'ils m'ont apporté durant mes années d'études, surtout mes parents qui m'ont soutenu depuis des années. Aucun remerciement ne suffira à exprimer tout ce que vous m'avez apporté.*

*Merci aussi à mes sœurs Ahlem et Radia et Mon unique frère Youcef.*

*En fin je remercie mes amis(es) surtout Djemaa,Sahra, Nabila ,Miloude*

# Liste des figures

## Chapitre I

Figure I.1: Schéma des principaux processus se déroulant à la surface d'une particule de semi-conducteur .....	4
Figure I.2 : Représentation de la création des porteurs excités dans une particule de semi-conducteur .....	5
Figure I.3 : Structure cristalline des trois formes les plus courantes de $\text{TiO}_2$ .....	6
Figure I.4 : Spectre de la lumière avec la zone d'action du $\text{TiO}_2$ .....	7
Figure I.5: Diatomite observée en microscope électronique à balayage .....	8
Figure I.6: Diatomée centrique.....	9
Figure I.7: Diatomée pennée .....	9

## Chapitre II

Figure II.1: Spectre d'absorption du phénol.....	14
Figure II.2: situation géographique de la région de Sig .....	15
Figure II.3: Tamisage et broyage de la diatomite.....	16
Figure II.4: Photoréacteur à lampe non immergée .....	17
Figure II.5 : Photoréacteur à lampe immergé.....	18
Figure II.6 : Réacteur .....	18
Figure II.7 : Lampe UV fixée au centre du couvercle.....	19
Figure II.8: Etapes suivies pour la photodégradation de phénol en utilisant le photoréacteur à la lampe non immergée .....	20
Figure II.9: Etapes suivies pour la photodégradation de phénol en utilisant le photoréacteur à la lampe immergée .....	21
Figure II.10 : Seringue munie d'un filtre .....	22
Figure II.11 : pH-mètre .....	22
Figure II.12 : Spectrophotomètre UV visible .....	23

## Chapitre III

Figure III.1: Variation de la température et du pH en fonction de la durée d'exposition aux UV avec $\text{TiO}_2$ comme catalyseur. ....	24
Figure III.2: Variation de la température et du pH en fonction de la durée d'exposition aux UV en utilisant composite $\text{TiO}_2$ / Diatomite. ....	25

## Liste des figures

Figure III.3 : Rendement d'élimination du phénol en utilisant le photoréacteur à la lampe immergée .....	26
Figure III.4 : Rendement d'élimination du phénol en utilisant le photoréacteur à la lampe émergée .....	27
Figure III.5 : Mécanisme de dégradation photocatalytique du phénol sur $\text{TiO}_2$ .....	28

## Annexes

**Figure 1** : Courbe d'étalonnage

**Figure 2**: Images de la diatomite avant et après enrobage avec  $\text{TiO}_2$

**Figure 3** : Images de la diatomite avant et après enrobage avec  $\text{TiO}_2$

**Figure 4** : Diffractogramme de la diatomite avant et après enrobage avec  $\text{TiO}_2$

# Liste des tableaux

## Chapitre I

Tableau I.1 : les propriétés physicochimiques de dioxyde de Titane des trois forme.....	8
Tableau I.2: Composition de la Diatomite Naturelle .....	11
Tableau I.3: Propriétés physico-chimiques du phénol .....	13

## Chapitre III

Tableau III.1: Caractéristiques de la solution de phénol après l'ajout des catalyseurs .....	24
--	----

## Annexes

Tableau 1: Les solutions standards pour l'élaboration de la courbe d'étalonnage.

Tableau 2 : Caractéristiques types des échantillons de diatomite.

Tableau 3 : Rendement obtenu après photocatalyse hétérogène en utilisant le photoréacteur à la lampe immergée.

Tableau 4: Rendement obtenu après photocatalyse hétérogène en utilisant le photoréacteur à la lampe émergée.

Tableau 5: Suivi des paramètres de la solution au cours de la photocatalyse en utilisant le  $\text{TiO}_2$ .

Tableau 6 : Suivi des paramètres de la solution au cours de la photocatalyse en utilisant Composite  $\text{TiO}_2$ /Diatomite.

# **Introduction**

## Introduction

L'organisation mondiale de la santé (OMS) considère que 80 % des maladies qui affectent la population mondiale sont directement véhiculées par l'eau : 400 millions de personnes sont atteintes en permanence de gastro-entérites, 160 millions de paludisme et 30 millions d'onchocercose (**Desjardins, 1997**).

De ce fait les contrôles de pollution sont plus rigoureux et la législation devient de plus en plus stricte et la recherche sur le traitement de l'eau s'est fortement intensifiée.

Selon **Simon et al (2008)**, Le traitement de l'eau est séparé en deux parties distinctes pour réduire les problèmes environnementaux croissants : (a) le traitement chimique de l'eau potable contaminée, de l'eau souterraine et de surface ; (b) le traitement chimique des eaux usées contenant des toxiques ou des composés non biodégradables.

Ces dernières années, des nouvelles techniques ont été mises en cause dans le domaine de traitement chimique des eaux telle que les procédés d'oxydation avancés (POAs) notamment la photocatalyse. Cette technique constitue une alternative très intéressante pour la dégradation de polluants organiques non biodégradables en milieu aqueux, grâce à l'application des méthodes catalytiques et photochimiques..

Dans la présente étude, La molécule cible retenue est le phénol. Ce choix n'a pas été fait hasard. Elle représente une molécule de base de la famille des composés phénoliques. Leur structure est relativement simple et comporte un cycle aromatique. Ce produit est utilisé comme matière première de base servant à la fabrication de beaucoup de pesticides. Il se trouve aussi dans les effluents de nombreuses industries, telles que les industries chimiques et pétrochimiques, celles des résines et des cokeries, du textile, du papier et même dans l'industrie pharmaceutique et beaucoup d'autres.

Très important, ce polluant organique non biodégradable pouvant alors se trouver dans beaucoup de matrices d'eau comme les rivières, les eaux marines et même les nappes phréatiques. Il entraîne la dégradation de la faune et de la flore ainsi les poissons.

Les études concernant la photodégradation du phénol sont nombreuses, nous citons : **Matos et al (1998)**, ont effectués une oxydation photocatalytique du phénol à l'aide d'une suspension de  $\text{TiO}_2$ .

## Introduction

**Rodriguez et al** (2002) ; **Tryba et al** (2006) , ont étudié la cinétique de décomposition du phénol par le peroxyde d'hydrogène sous rayonnement UV sur des catalyseurs à base de fer : Fe TiO<sub>2</sub> et Fe C TiO<sub>2</sub>.

En Algérie, peu d'étude sont consacrées à la photocatalyse hétérogène des polluants organiques en utilisant des catalyseurs à base des produits marins.

C'est dans ce contexte que nous proposons à travers des expérimentations, la photodégradation du phénol en testant deux catalyseurs .le dioxyde de titane seul et supporté sur un produit d'origine marine tel que la diatomite .Ceci rentre dans le cadre de la valorisation des produits inorganiques de la mer.

La diatomite est une roche généralement blanche presque exclusivement constituée de silice, elle possède un caractère abrasif, un pouvoir absorbant ainsi une structure poreuse.

La diatomite présente actuellement de nombreuses applications, et un intérêt commercial appréciable surtout dans le domaine de traitement des eaux telles que l'élimination des métaux lourds, filtration, etc...

L'objectif principal de ce travail est d'étudier la photodégradation du phénol par photocatalyse hétérogène, définir les performances de deux photoréacteurs (à la lampe immergée et celui non immergée) et déterminer les conditions optimales de dégradation photocatalytique en utilisant les deux catalyseurs.

Ce mémoire s'articule autour de trois chapitres :

Le premier chapitre est consacré à une synthèse bibliographique sur le procédé d'oxydation avancés par photocatalyse , leur application dans le traitement des eaux ainsi les caractéristiques physiques et chimiques de dioxyde de titane seul et supporté sur la diatomite .

Le second chapitre est consacré à la description du matériel de mesure et d'analyse chimique, et des méthodes expérimentales ayant permis la réalisation. Les catalyseurs et les réacteurs photocatalytiques utilisés y seront présentés.

Le troisième chapitre détaillera les résultats de la cinétique de photodégradation du phénol par dioxyde de titane seul et supporté sur la diatomite ainsi les facteurs influençant la photocatalyse seront présentés et discutés.

# **Chapitre I : Généralités**

# Chapitre I : Généralités

La photodégradation est une dégradation photochimique<sup>1</sup> susceptible en particulier de provoquer une décomposition d'une substance polluante des polluants organiques (**Ramade, 2000**). Ce processus est induit par l'adsorption dans la région UV ( $\lambda < 400$  nm).

La photodégradation constitue un processus assez fréquent de neutralisation de divers contaminants organiques tant en milieu terrestre que dans les eaux superficielles.

## I. Processus d'oxydation avancée (POA)

Le procédé d'oxydation avancée<sup>2</sup> repose sur la production efficace d'espèces oxydantes hautement réactives, principalement les radicaux hydroxyle HO•, à température et pression ambiante (**Legrini et al, 1993 ; Prados et al, 1995**). Le radical hydroxyle présente de nombreux avantages par rapport aux autres oxydants puissants susceptibles d'être appliqués à la dépollution des eaux comme l'ozonation (O<sub>3</sub>) et Peroxonation (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub>), car il répond à un ensemble de critères d'exigence en particulier la non sélectivité (**Haddou, 2010**).

## II. Photocatalyse hétérogène

### II.1. Définition

La photocatalyse fait partie des Procédés d'Oxydation Avancée, elle consiste à irradier un semi-conducteur, à l'aide d'un rayonnement ultraviolet (UV) produit naturellement via la lumière solaire ou artificiellement à l'aide d'une lampe UV (**Simon et al, 2008**).

La photocatalyse elle est hétérogène car les photons sont absorbés par un photocatalyseur, le plus souvent dans un milieu hétérogène liquide-solide ou gaz-solide (**Djaafer, 2011**).

### II.2. principe de la photocatalyse hétérogène

La photocatalyse hétérogène est un procédé complexe qui a fait l'objet de nombreuses études de recherche. Comme pour tout procédé incluant des réactions en phase hétérogène, le procédé photocatalytique peut être divisé en cinq étapes (**Sarantopoulos, 2007**) :

- Transfert des molécules de la phase liquide (ou gazeuse) vers la surface à travers la couche limite ;

---

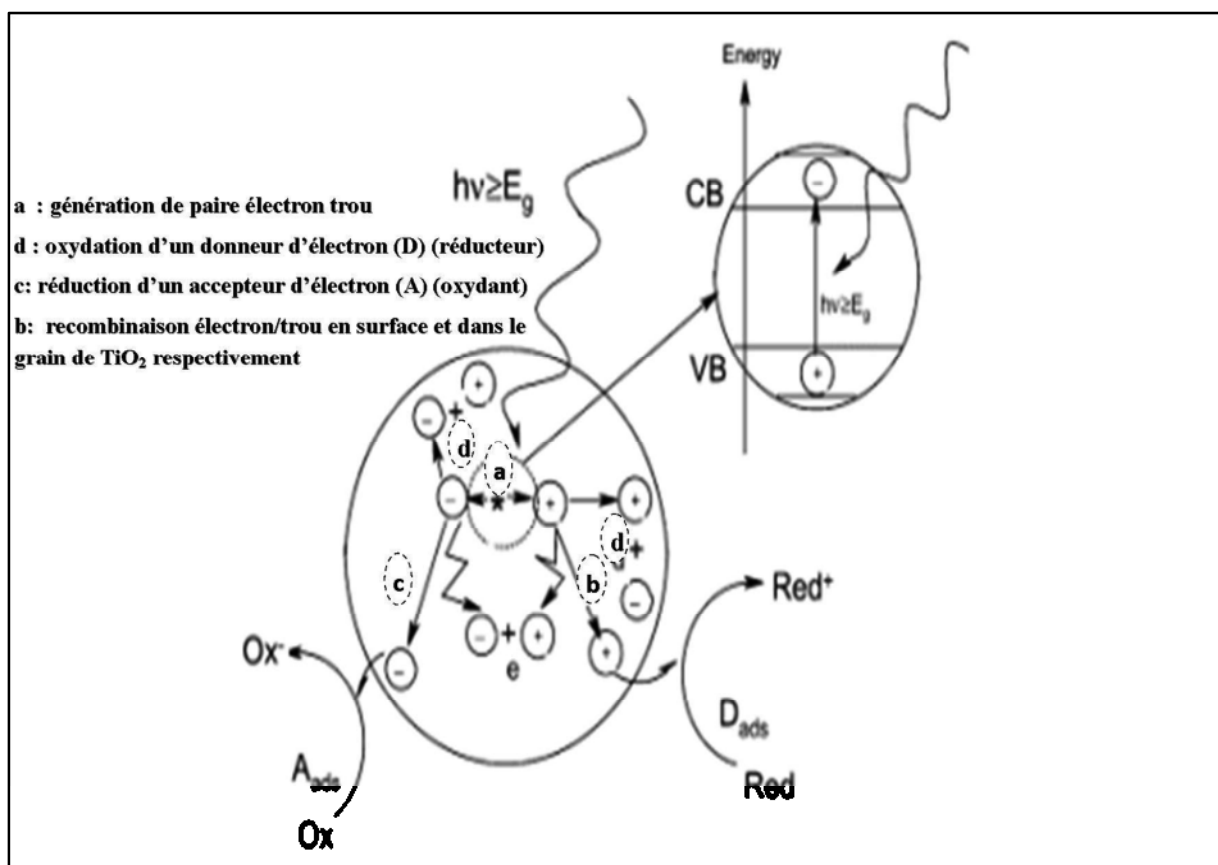
<sup>1</sup> La discipline qui traite de l'interaction rayonnement – substrat. C'est des réactions qui se font au niveau des corps simple ou des molécules produites par rayonnement lumineux, plus particulièrement dans le visible et l'ultraviolet (**Ramade, 2000**)

<sup>2</sup> Pour l'amélioration des performances de l'oxydation chimique sont aujourd'hui développés des procédés d'oxydation avancée capable de produire des rendements de dégradation poussés pour les polluants organiques dans l'eau (**Chaussade et Mestrallet, 2005**).

## Chapitre I : Généralités

- Adsorption en surface du catalyseur ;
- Réaction de la molécule adsorbée ;
- Désorption des produits de réaction ;
- Transfert de produits de la couche limite vers la solution.

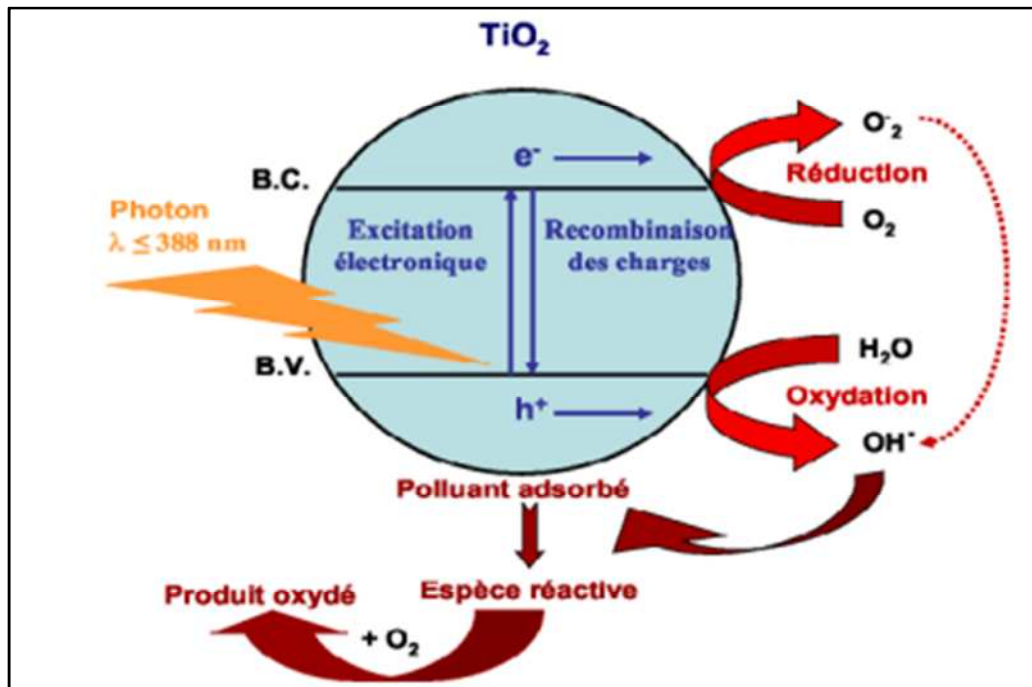
La réaction photocatalytique se produit lors de l'étape 3. Quand un catalyseur semi-conducteur est exposé par des photons d'énergie égale ou supérieure à la largeur de bande interdite  $E_g$  ( $h\nu \geq E_g$ ), il y a absorption de ces photons et création, dans la masse du solide, de paires électron-trou qui se dissocient en photoélectrons libres dans la bande de conduction et en photo-trous dans la bande de valence (figure I.1).



**Figure I.1:** Schéma des principaux processus se déroulant à la surface d'une particule de semi-conducteur (Huchon, 2006)

# Chapitre I : Généralités

Une réaction de photocatalyse hétérogène peut être globalement assimilée à une réaction d'oxydoréduction se produisant à la surface d'un semi-conducteur. Ce dernier est excité par des photons caractérisés par une énergie qui varie d'un semi-conducteur à l'autre (Barka , 2008) (figure I.2) .



**Figure I.2 :** Représentation de la création des porteurs excités dans une particule de semi-conducteur (Malati ,1995 ; Fujishima et al , 2001 in Bouanimba,2009).

## II.3. Choix du catalyseur

Un catalyseur est un solide qui a la propriété d'accélérer la vitesse de réaction d'une transformation chimique thermodynamiquement possible. Le catalyseur se retrouve inaltéré à la fin de la réaction.

Le choix du catalyseur se porte généralement sur le dioxyde de titane. Il permet de dégrader un grand nombre de molécules polluantes (Barka , 2008) du fait de sa forte activité photocatalytique, de sa stabilité dans les conditions expérimentales, de son insolubilité, de sa non toxicité et enfin de son coût modéré par rapport à celui des autres semi-conducteurs (Huchon , 2006 ; Sarantopoulos ,2007) . Ce solide photo-actif est utilisé soit sous forme de poudre soit en couche mince déposée sur différents matériaux.

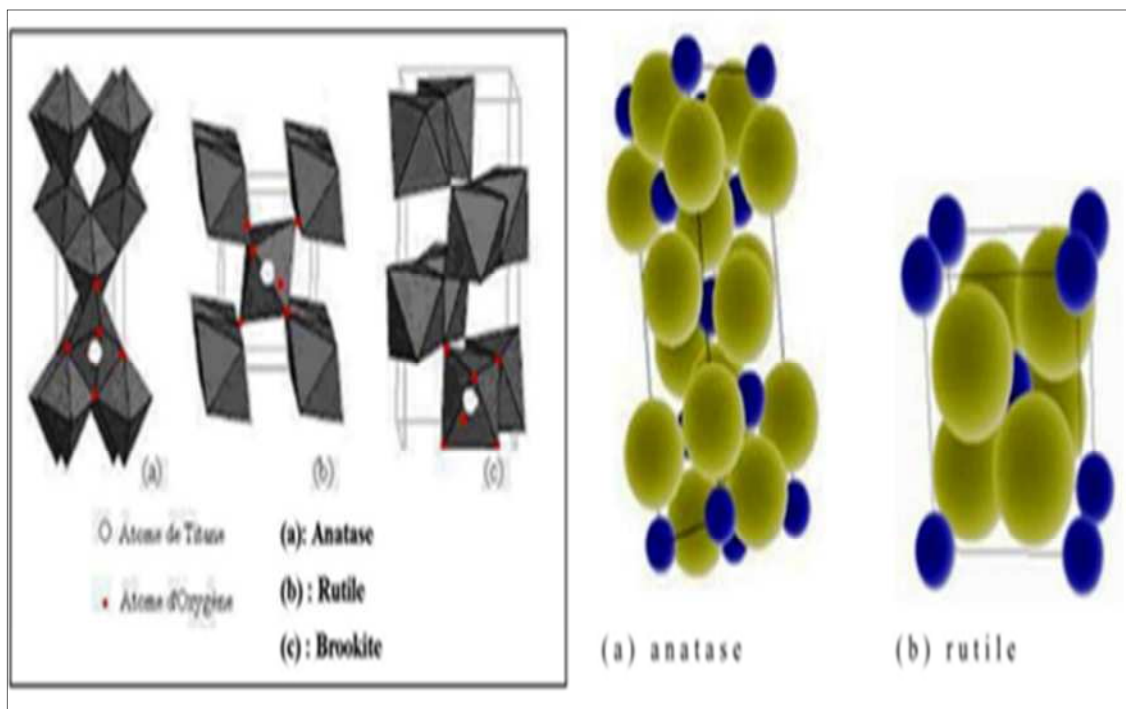
## Chapitre I : Généralités

Le  $\text{TiO}_2$  est de loin le plus utilisé pour la purification de l'eau, grâce aux avantages considérables que présente ce dernier (Parra cardona , 2001 ; Sarantopoulos , 2007):

- Stable, peu onéreux, non toxique;
- Le photocatalyseur le plus efficace ;
- Favorise la photodégradation d'une large gamme de polluants à température ambiante ;
- L'utilisation d'additifs n'est pas nécessaire.

### II.3.1.Photocatalyseur (dioxyde de Titane)

Le  $\text{TiO}_2$  existe sous plusieurs formes allotropiques selon la température de prétraitement et dont les principales sont l'anatase, brookite et rutile (figure I.3)



**Figure I.3:** Structure cristalline des trois formes les plus courantes de  $\text{TiO}_2$

(<http://apiscopo.free.fr>)

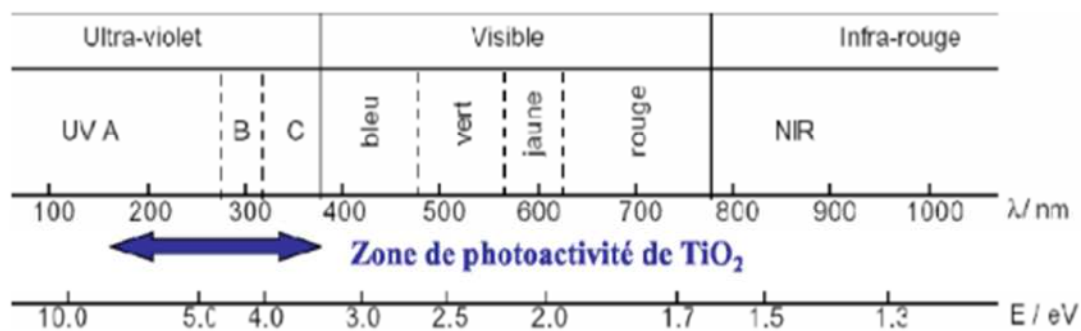
Le tableau ci-dessous représente les propriétés physicochimiques de  $\text{TiO}_2$ .

# Chapitre I : Généralités

**Tableau I.1** : les propriétés physicochimiques de dioxyde de Titane des trois forme (Sarantopoulos , 2007)

<b>Nom</b>	Dioxyde de Titane, Oxyde de Titane, Titania		
<b>Formule chimique</b>	TiO <sub>2</sub>		
<b>Masse molaire (g/mol)</b>	78,89		
<b>Apparence</b>	Solide blanc		
<b>Phase Cristalline</b>	<b>Rutile</b>	<b>Antase</b>	<b>Brookite</b>
<b>Système cristallin</b>	Quadratique	quadratique	Orthorhombique
<b>Groupe</b>	P4 <sub>2</sub> /mm	I41/amd	Pbca
<b>a (Å)</b>	4,5845	3,7842	9,184
<b>b (Å)</b>	-	-	5,447
<b>c (Å)</b>	2,9533	9,5146	5,145
<b>Densité (A<sup>°3</sup>)</b>	4,27	3,89	4,12
<b>Volume d'espace par unité TiO<sub>2</sub></b>	31	34,1	32,2

La lumière utilisable pour les réactions photocatalytiques avec TiO<sub>2</sub>, est limitée à des longueurs d'ondes inférieures à 400 nm, c'est-à-dire dans l'ultraviolet (UV) (figure I.4).



**Figure I.4** : Spectre de la lumière avec la zone d'action du TiO<sub>2</sub> (Bouanimba , 2009)

## II.3.2. Photocatalyseur (composite TiO<sub>2</sub>/ Diatomite)

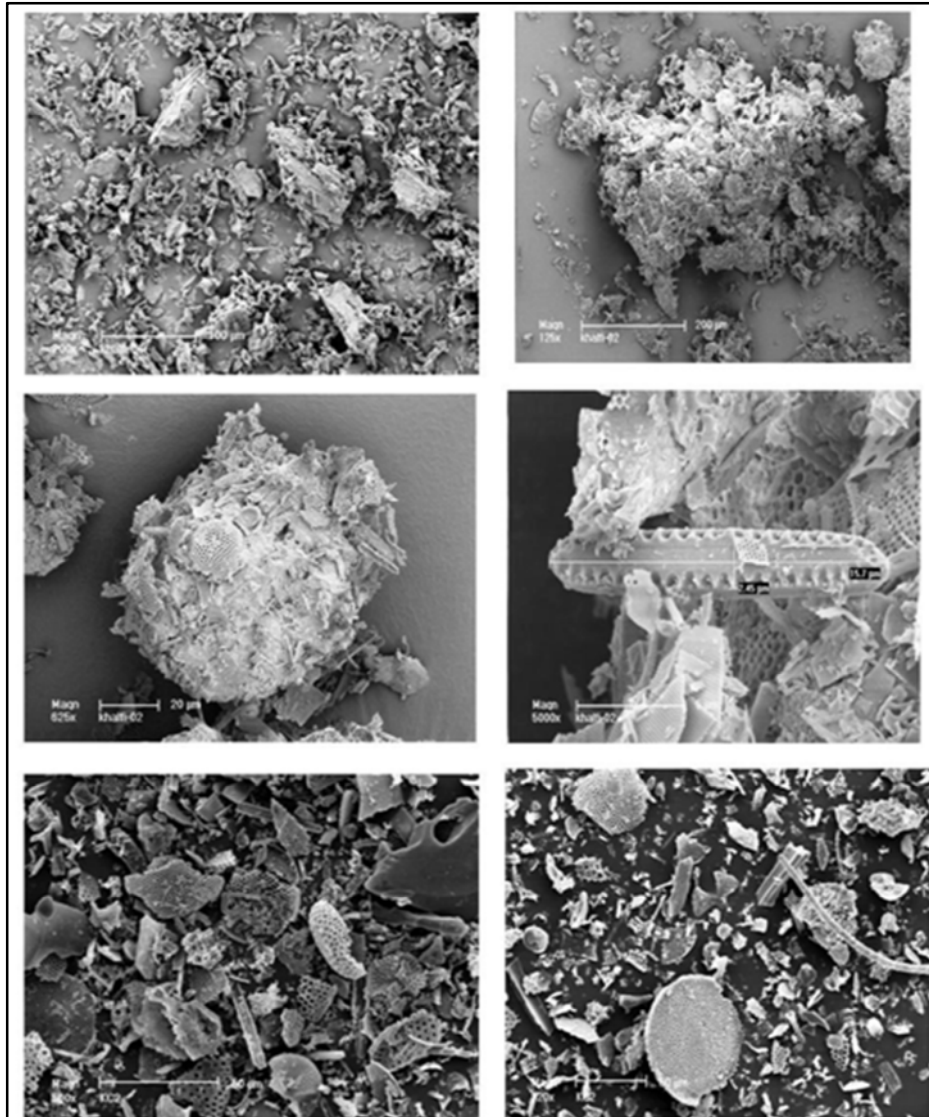
### a) Définition

La diatomite ou Kieselgur, est une roche poreuse et légère, terreuse ou lâchement cimentée d'origine sédimentaire composée par une accumulation, au cours des temps géologiques, de carapaces ou frustules de silice amorphe hydratée, sécrétée par les diatomées

## Chapitre I : Généralités

(Calvert, 1930). Les composants principaux de l'armure siliceuse (squelettes) sont des hydrates de silice d'un degré différent de teneur en eau (opales) ( $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) (Nakkade, 2005).

La figure I.5 représente des photographies des sédiments riches en diatomée (diatomite)



**Figure I.5:** Diatomite observée en microscope électronique à balayage (Bensalem, 2010)

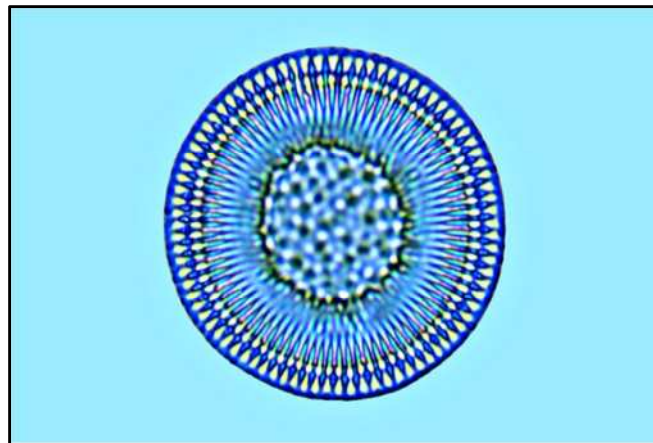
Cette roche peut former des épaisseurs de près de 1000 m pour des superficies de plusieurs  $\text{km}^2$  (AFNOR, 1996). La structure des diatomites est relativement insoluble et non compressible. Elle forme une matrice poreuse de grande porosité permettant le passage du liquide et piégeant les particules en suspension (Bensalem, 2010).

## Chapitre I : Généralités

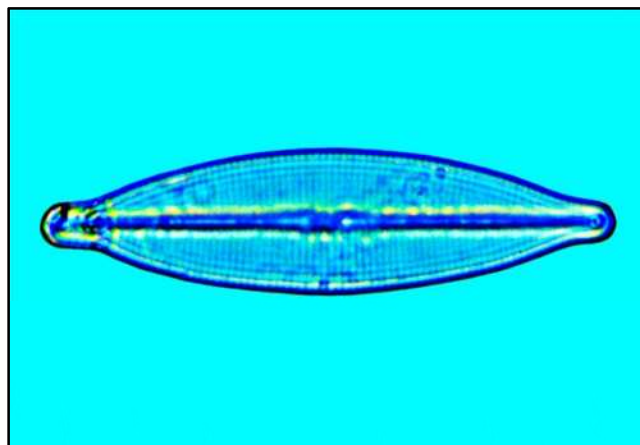
Les diatomites sont des adsorbant macroporeux, leurs surfaces spécifiques varient de 1 à quelques dizaine de  $\text{m}^2/\text{g}$  avec une porosité de l'ordre de 70% (Shekov et al, 2007) .la dimension des macropores avoisine  $1\mu\text{m}$  (Hassan et al, 1999 in Bensalem, 2010).

**Les diatomées** ou Bacillariophycées sont des algues brunes, microscopiques et unicellulaires appartenant à l'embranchement des Chromophytes. La membrane cellulosique de leur cellule, la frustules, capte la silice dissoute dans l'eau et s'en imprègne. Leur taille varie de quelques micromètres ( $\mu\text{m}$ ) à plus de  $500\mu\text{m}$ . Apparues dès le Jurassique il y a environ 200 millions d'années, le nombre d'espèces actuellement connu est proche de 11.000. Deux ordres sont distingués (AFNOR, 1990):

- **les Centriques**, à symétrie radiale, rassemblent les espèces rondes et cylindriques (figure I.6).
- **les Pennées**, à symétrie bilatérale, regroupent les autres espèces (figure I.7).



**Figure I.6:** Diatomée centrique (www.fossilum.html)



**Figure I.7:** Diatomée pennée (www.fossilum.html)

## Chapitre I : Généralités

Elles occupent des milieux variés tels que les eaux douces, salées et saumâtres, courantes et stagnantes, parementes et temporaires ainsi que des sols, parois ou substrats humides (murs, roches, terre...).

### b) Composition chimique de diatomite naturelle

La composition chimique établie par diverses analyses de cette matière première est donnée par le tableau I.2. Il ressort de la composition chimique que de la diatomite naturelle est composée essentiellement de silice avec impuretés de type CaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Le CaO se distingue par une teneur élevée de l'ordre de 11%. Ce taux en CaO révèle une forte présence de carbonate de calcium qui contamine la surface et rend délicate l'utilisation de cette matière première dans certains domaines, en particulier la filtration des produits alimentaires.

**Tableau I.2:** Composition de la Diatomite Naturelle (**Hamdi ,2012**)

Constituants	SiO <sub>2</sub>	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>
Composition Chimique (%)	74,41	11,09	2,48	1,29	1,34	0,62	0,59	0,21

### c) Utilisation de la diatomite

La diatomite a des applications diverses en raison de sa structure poreuse particulière. Elle est répandue dans le monde entier comme matériel, adsorbant pour le traitement des eaux à savoir l'élimination de l'uranium (**Ayta et al ,1998 in Bensalem, 2010**) et la filtration de l'eau.

La diatomite tamisée est utilisée en cosmétologie pour son caractère abrasif ainsi que son pouvoir absorbant, mais aussi et surtout en milieu industriel, en raison de sa résistance aux hautes températures, de son inertie aux acides et aux bases, et de son pouvoir absorbant.

La diatomite est ainsi utilisée dans la fabrication de peintures, du papier, du béton, de vernis, de pneus, d'allumettes.... Elle peut être utilisée comme filtre, isolant ou encore comme stabilisant (**AFNOR ,1990**).

## III. Photodégradation des phénols

### III.1. propriétés physiques et chimiques du phénol

Le terme « phénol » regroupe un ensemble de molécules benzéniques hydroxylées (**belhadj, 2011**). Appartenant aux composés aromatiques, qui représentent la deuxième classe de composés organiques les plus abondants dans la nature (**Boll, 2002**). On peut séparer du goudron de houille d'importantes quantités de phénol (**Marjorie, 1977**).

Le phénol pur est un solide à 20°C qui se présente sous forme d'une masse cristalline. En présence d'impuretés ou sous l'influence de l'humidité, de la lumière, de l'air et de certains catalyseurs comme le cuivre et le fer, ce produit peut se teinter en jaune ou en rouge (**Rodier et al, 2009**).

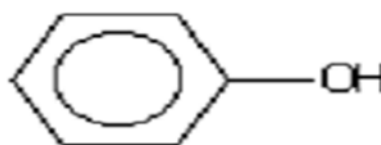
La solubilité du phénol dans l'eau est de 90 g/L à 20°C. Il est également très soluble dans de nombreux solvants organiques usuels, notamment l'éthanol, l'éther et l'oxyde de diéthyle (**Rodier et al, 2009**).

Le tableau I.2 représente quelques propriétés physico-chimiques du phénol

**Tableau I.3:** Propriétés physico-chimiques du phénol  
(**Verschueren, 1983 ; Dean, 1985 ; Blackman, 1955 in Belhadj, 2011**)

Propriété	Grandeur
Point de fusion (°C)	41
Point d'ébullition (°C)	181
Tension de vapeur (Pa)	47
PKa	9,9
Solubilité dans l'eau (mg/l)	88 360

La Structure chimique de phénol est la suivante.



### III.2. Utilisation du phénol

Le phénol est un produit majeur de la grande industrie, en servant de précurseur pour la fabrication d'une variété de résines (phénolique, époxy, polycarbonate et polyamide) (**Agarry et al ,2008 in Limam et al ,2010**). Le phénol et ses dérivés sont généralement trouvés dans les rejets d'eaux industrielles provenant des industries de produits chimiques, pesticides, conversion du charbon, papiers, raffinage du pétrole , etc... (**Limam et al ,2010**).

### III.3.Toxicité du phénol

Il pénètre rapidement dans l'organisme par toutes les voies. Les intoxications industrielles résultent de contact cutanés et d'exposition aux vapeurs, qui pénètrent dans l'organisme non seulement par voie pulmonaire mais également à travers la peau intacte (**Rodier et al ,2009**). Le phénol, est éliminé rapidement, essentiellement dans l'urine, sous forme de dérivé sulfoconjugué. La conjugaison intervient dans le foie et dans le tractus gastro-intestinal.

Les projections sur l'œil de phénol ou de solutions concentrées provoquent une irritation sévère qui peut aller jusqu'à la destruction de la cornée s'il n'y a pas de décontamination immédiate (**Rodier et al ,2009**).

L'intoxication chronique se caractérise par des troubles digestifs (vomissements, difficulté à avaler, diarrhée), des troubles nerveux (maux de tête, vertiges) et des troubles cutanés (eczémas). Ces symptômes sont connus sous le nom de marasme phénique. Dans les cas sévères, on note une atteinte hépatique et rénale (**Gilbin, 2001**).

### III. Application de la photocatalyse dans la dépollution

Les applications de la photocatalyse pour le traitement de l'eau et de l'air sont nombreuses, elles couvrent principalement :

- Application dans le revêtement autonettoyant de surfaces (verre, métaux, bétons, ciments,...) ;
- purification et potabilisation de l'eau ;
- élimination des odeurs ;
- détoxification des eaux de rinçage du matériel agricole ou industriel ;

## Chapitre I : Généralités

- décoloration d'effluents aqueux colorés (industries textiles) ;
- stérilisation, déodorant et anti-salissant ;
- l'élimination des polluants inorganiques et organiques.
- La désinfection (de l'eau ou de l'air) (élimination de micro-organismes tels que bactéries, virus, champignons) ;
- pour l'air, l'élimination des oxydes d'azote  $\text{NO}_x$  en extérieur par des matériaux photocatalytiques de type béton, ciments, céramiques et peintures.

## **Chapitre II : Matériels et Méthodes**

## Chapitre II : Matériels et Méthodes

Dans le présent chapitre, nous proposons les réactifs et les matériels, ainsi que le protocole expérimental et analytique, propres à la dégradation du phénol par photocatalyse hétérogène.

Il est important de signaler que cette partie expérimentale a été réalisée au laboratoire de chimie et pollution de l'école nationale supérieure des sciences de la mer et de l'aménagement du littoral (ENSSMAL) dans un temps imparti extrêmement court du 04 au 28 septembre 2012 ce qui nous a privés de la répétabilité et de la reproductibilité de nos résultats.

### I. Méthodologie expérimentale

Dans notre étude, le phénol utilisé est en cristaux isolés, sa pureté est de 99,5%, la masse molaire est de 94,11 g / mol. Il a été choisi comme polluant organique non biodégradable modèle car il contient un cycle aromatique et une fonction –OH comme de nombreux polluants organiques des eaux ,il possède aussi une structure relativement simple.

Le phénol absorbe dans l'ultraviolet. Ses solutions sont incolores. La déprotonation et le passage à l'ion phénolate provoquent un effet bathochrome (déplacement de la bande d'absorption vers les grandes longueurs d'onde) et hyperchrome (renforcement de l'intensité de l'absorption). il possède une bande d'absorption centrée à 270 nm.

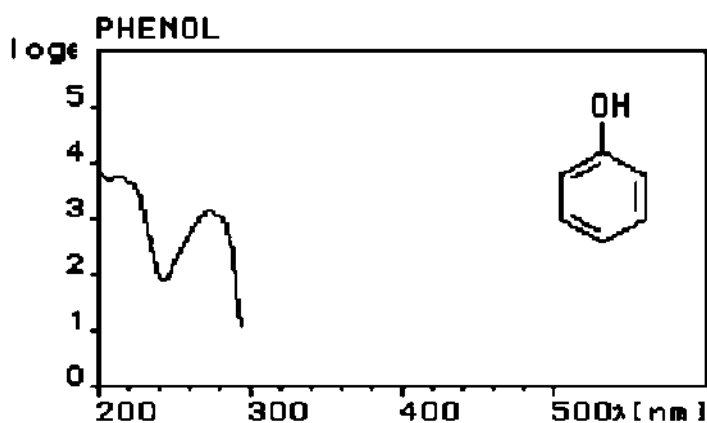


Figure II.1: Spectre d'absorption du phénol

La solution mère de phénol (1g/l) a été préparée par dissolution de 1 g dans 1L d'eau distillée dans une fiole, cette dernière a été couverte totalement par l'aluminium car le phénol est sensible à la lumière. La solution a été conservée à l'abri de la lumière à température ambiante.

## Chapitre II : Matériels et Méthodes

Les solutions filles devant servir à l'analyse, ont été obtenues par des dilutions successives jusqu'aux concentrations désirées (Annexe 1). La courbe d'étalonnage du phénol a été établie pour déterminer les concentrations résiduelles (annexe1).

### I.1.Catalyseur utilisé

Dans le but de suivre la cinétique de dégradation du phénol, deux catalyseurs ont été utilisés à base de  $TiO_2$  afin de déterminer les conditions optimales de dégradation du phénol:

#### - Le dioxyde de Titane $TiO_2$

Lors de cette étude, nous avons utilisé du dioxyde de titane commercialisé par (Riedel-Haën), de structure cristalline de type Anatase sous forme de poudre dispersée dans la solution de phénol.

#### - Composites Diatomite / Oxyde de titane

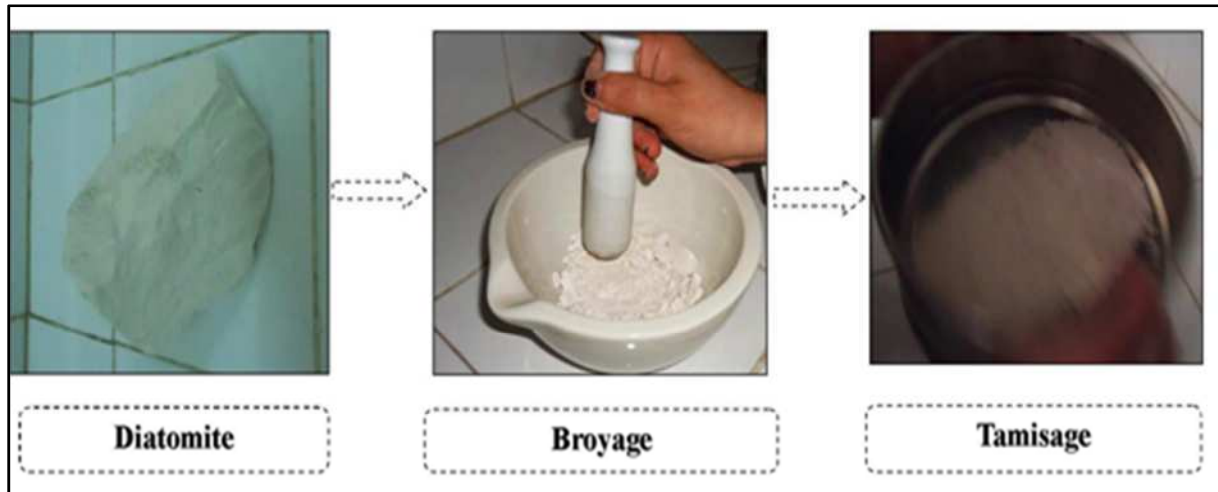
La diatomite utilisée dans cette étude provient de la région de Sig, située à 50 km de la ville d'Oran et à 40 Km de la ville de Mascara (Algérie) (figure II.2).



Figure II.2: situation géographique de la région de Sig

## Chapitre II : Matériels et Méthodes

Diatomite se présente sous forme de blocs blancs très friables. Ces blocs subissent un traitement (broyage- tamisage) à fin d'obtenir la diatomite brute dont la fraction varie entre 100 et 200 $\mu\text{m}$  (figure II.3).



**Figure II.3:** Tamisage et broyage de la diatomite

Dans la présente étude, le dioxyde de titane a été fixé sur le support de diatomite selon le protocole décrit dans l'annexe 2.

Le  $\text{TiO}_2$  seul et supporté sont des semi-conducteurs activés par les rayons dont le contenu énergétique est supérieur à 3.2 eV, correspondant à des longueurs d'ondes inférieures à 390 nm.

Le solide photocatalytique  $\text{TiO}_2$  et  $\text{TiO}_2$  supporté (10 %) sur une diatomite, il est introduit à l'intérieur du réacteur sous forme de poudre de masse déterminée (1g) dispersé dans la solution polluante tout en utilisant un barreau magnétique et un agitateur afin d'augmenter les chances de contacts entre le polluant organique et le catalyseur.

### I.2. Dispositif expérimental

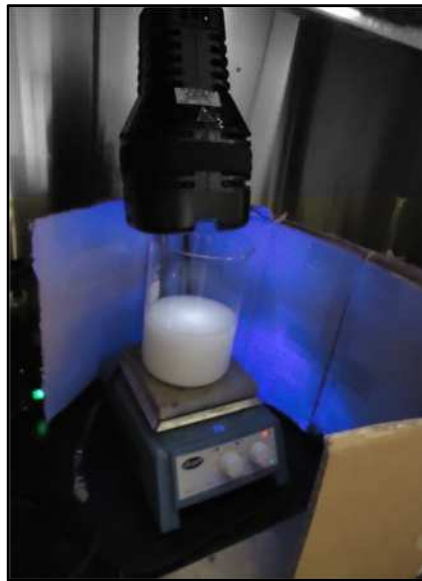
Les expériences de photodégradation ont été réalisées en testant deux photoréacteurs à fin d'atteindre l'objectif envisagé qui est l'évaluation du rendement de dégradation du phénol par les UV artificiels en utilisant deux positions différentes de lampe (lampe immergée dans la solution et une autre émergée).

## Chapitre II : Matériels et Méthodes

### I.2.1. photoréacteur à lampe émergée

Le photoréacteur est ouvert (figure II.4) formé essentiellement d'un:

- Réacteur qui est un bécher en verre borosilicaté de 2L de capacité;
- Barreau magnétique ;
- Agitateur réglé à une vitesse de rotation moyenne ;
- Lampe UV avec une longueur d'onde de 365 nm, de vapeur de mercure en quartz de marque **Philips**. L'émission de cette lampe est caractérisée par un rayonnement monochromatique.



**Figure II.4:** Photoréacteur à lampe non immergée

### I.2.2. Photoréacteur à lampe immergée

La figure II.5 présente le schéma de l'installation expérimentale confectionné par **Boualem HAMDI** au laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux Appliqués à l'Environnement de l'université des sciences technologiques Houari Boumediene (USTHB).

## Chapitre II : Matériels et Méthodes

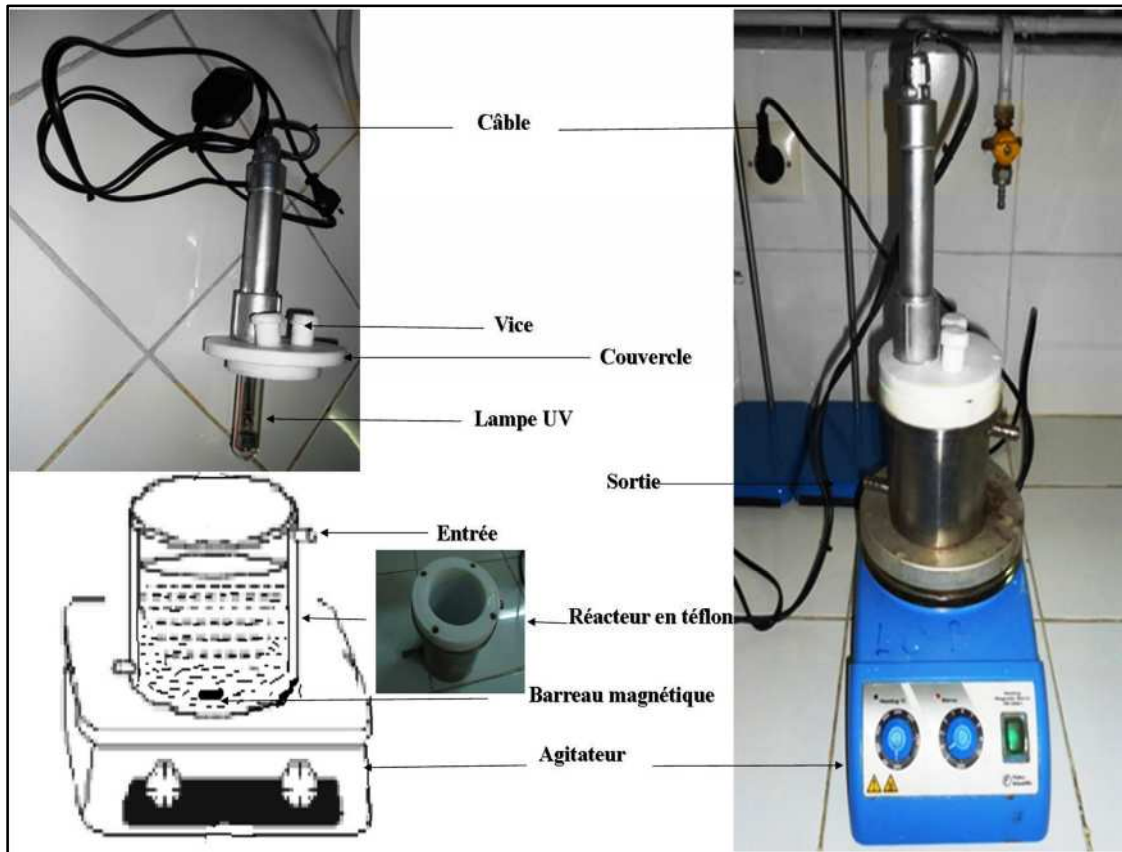


Figure II.5 : Photoreacteur à lampe immergée

Le photoreacteur est fermé essentiellement de deux compartiments :

- **Un réacteur** formé en double paroi rigide en inox permettant la libre circulation d'eau de refroidissement à travers des deux ouvertures qui se trouvent aux extrémités (figure II.6).



Figure II.6 : Réacteur

- **Un couvercle** en téflon formé de plusieurs ouvertures permettant d'introduire des capteurs électrochimiques et aussi de suivre la cinétique de photodégradation par des prélèvements réguliers avec une pipette à des fins analytiques.

## Chapitre II : Matériels et Méthodes

D'autre part, la lampe UV est fixée au centre du couvercle pour que l'immersion dans la solution provoque une irradiation uniforme et homogène (Figure II.7).

L'irradiation UV de la solution est effectuée par une lampe centrée sur la longueur d'onde de 365 nm et immergée totalement dans la solution afin que l'irradiation soit totale et quasi-uniforme.



**Figure II.7 :** Lampe UV fixée au centre du couvercle

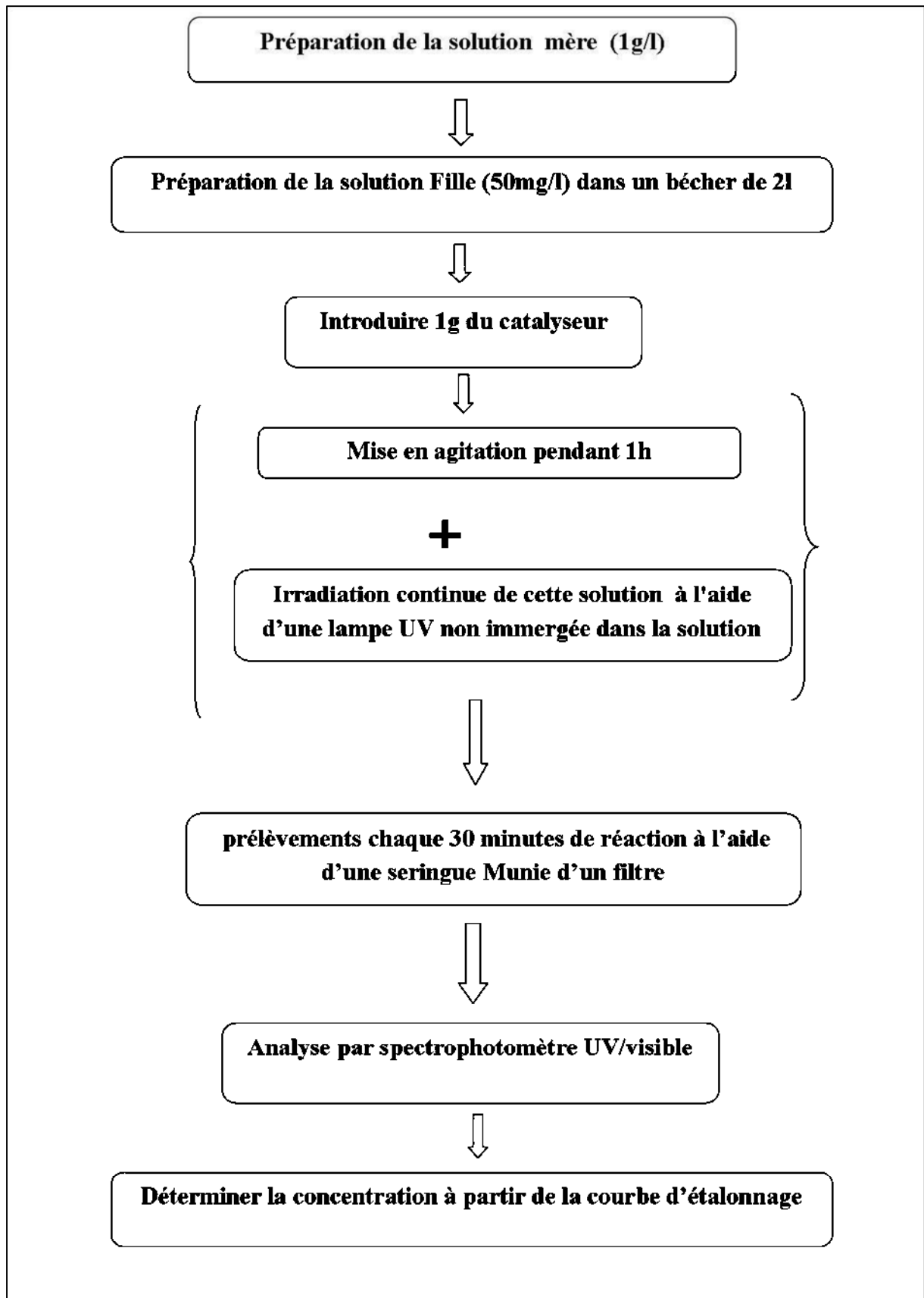
Il a noté que durant toutes les expériences, la vitesse d'agitation est maintenue constante.

### II. Démarche expérimentale

Les étapes suivies à fin d'assurer la dégradation de phénol par photocatalyse hétérogène sont schématisées dans les figures suivantes.

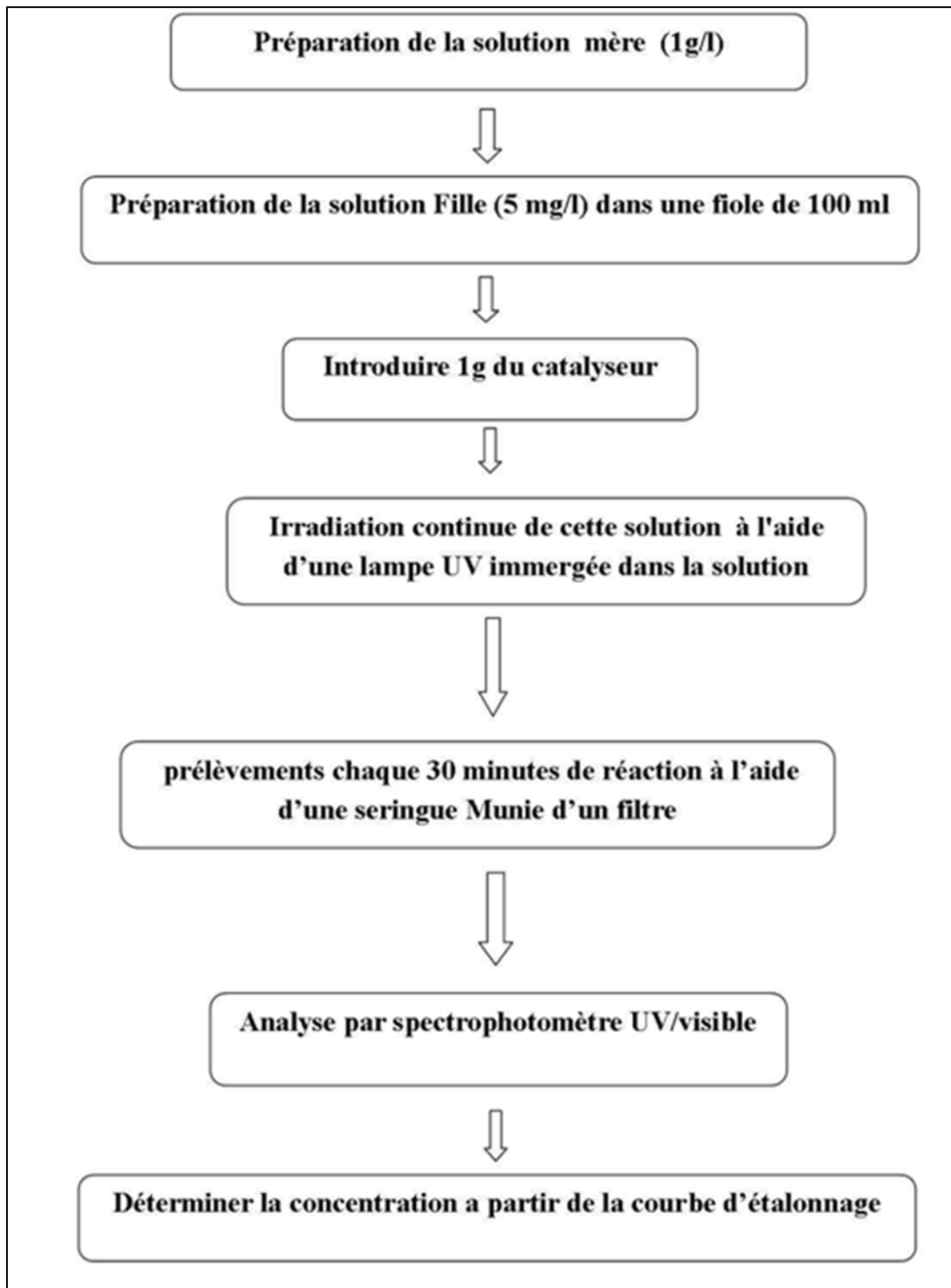
Afin de suivre la cinétique de photodégradation du phénol, on a fait varier la charge polluante initiale dans laquelle les concentrations initiales adoptées sont 5 mg/l et 50 mg/l respectivement dans le cas de photoréacteur à la lampe immergée et celui de la lampe non immergée.

## Chapitre II : Matériels et Méthodes



**Figure II.8** : Etapes suivies pour la photodégradation de phénol en utilisant le photoréacteur à la lampe non immergée

## Chapitre II : Matériels et Méthodes



**Figure II.9:** Etapes suivies pour la photodégradation de phénol en utilisant le photoréacteur à la lampe immergée

### III. Prélèvement

A des intervalles de temps réguliers, des prélèvements ont été effectués à l'aide d'une seringue munie d'un filtre avec une porosité de  $0,45 \mu\text{m}$  (figure II.10) afin de suivre la cinétique de dégradation du phénol en évaluant sa concentration résiduelle.

## Chapitre II : Matériels et Méthodes



Figure II.10 : Seringue munie d'un filtre

Les volumes des prises ont variés entre 2 et 5 ml. Le pas de temps entre les prises a été 30 minutes. La durée des expériences a été fixée à 3 heures pour les deux photoréacteurs.

Des mesures du pH et de température des différentes solutions du phénol ainsi phénol additionné au catalyseur ont été réalisées *in situ* à l'aide d'un pH-mètre de marque **HANNA Instrument** (Figure II.11).



Figure II.11 : pH-mètre

### IV. Analyse par spectrophotomètre UV/Visible

La détermination de la concentration résiduelle de phénol a été effectuée par dosage spectrophotométrie dans le domaine du visible.

La spectrophotométrie UV- visible est une méthode de caractérisation basée sur la mesure de la densité optique d'un milieu à une longueur d'onde donnée. Un spectre d'absorption est obtenu lorsque les variations de la densité optique sont représentées en fonction des longueurs d'onde (**Haddou, 2010**)

La quantité de la lumière absorbée par la solution (absorbance A) ou bien densité optique (D.O) est calculée selon la loi BEER-LAMBERT qui est la suivante .

$$A = D_0 = \log(I_0/I) = \epsilon Lc$$

## Chapitre II : Matériels et Méthodes

Où:

**$I_0$**  : Intensité de l'énergie lumineuse transmise.

**$I$**  : Intensité de l'énergie lumineuse émise.

**$\epsilon$**  : Coefficient d'absorption atomique.

**$L$**  : Longueur de trajet.

**$C$**  : Concentration de l'élément à doser.

La détermination de l'absorbance a été faite par un spectrophotomètre à UV/ Visible de marque (UV Mini -1240 **SHIMADZU**) à une longueur d'onde de 270 nm dans une cuve de avec l'eau distillée comme référence (figure II.12).

Il est a noté qu' avant de passer l'échantillon au spectrophotomètre, il faut procéder à une filtration plusieurs fois afin d'éliminer tous les résidus de  $TiO_2$  car ce dernier risque à fausser les absorbances. Le seul inconvénient de l'utilisation de  $TiO_2$  réside dans son élimination qui est difficile.



**Figure II.12** : Spectrophotomètre UV visible

La concentration de phénol résiduelle, exprimée en mg/l, est déterminée à partir d'une courbe d'étalonnage établie à la même longueur d'onde.

## **Chapitre III : Résultats et Discussion**

## Chapitre III : Résultats et Discussion

La solution du phénol qui a servie aux différentes expérimentations est caractérisée par une température moyenne de 25,78°C et un pH moyen de 6,8. Cette solution est considérée comme témoin à partir de laquelle on calcule le rendement d'élimination du phénol en se basant sur des catalyseurs à base de  $\text{TiO}_2$  et supporté sur la diatomite.

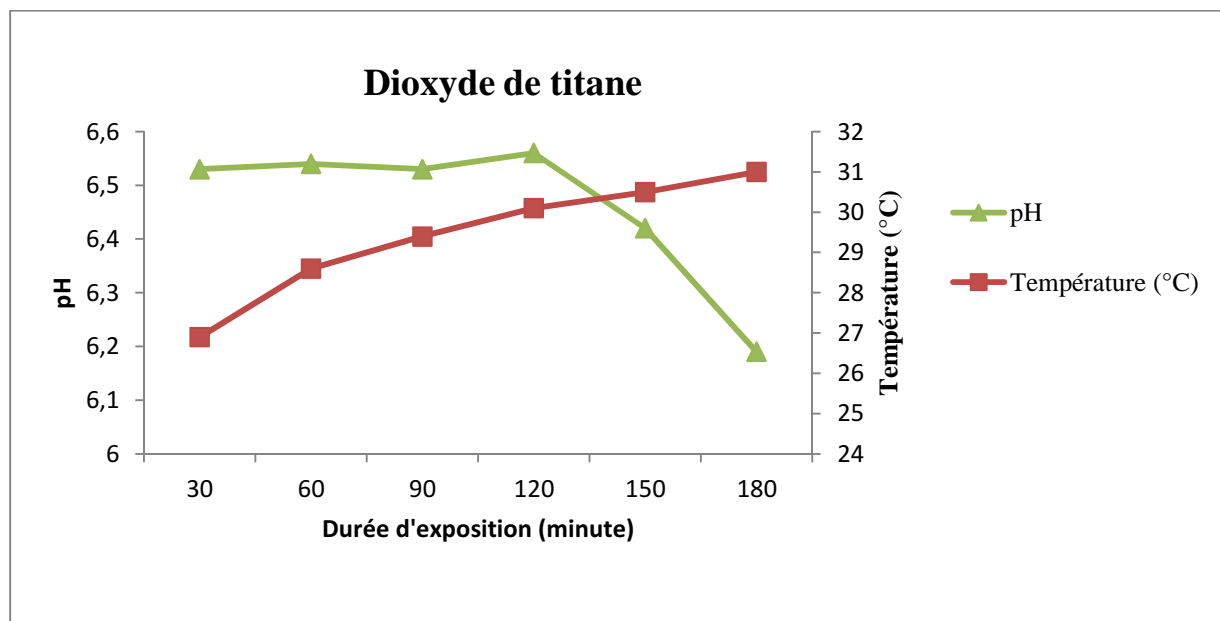
Après l'ajout de catalyseur, les caractéristiques de la solution sont représentées dans le tableau III.1.

**Tableau III.1:** Caractéristiques de la solution de phénol après l'ajout des catalyseurs

	Température (T°C)	pH
$\text{TiO}_2$	26,65	6,46
Composite $\text{TiO}_2$ / Diatomite	25,65	6,32

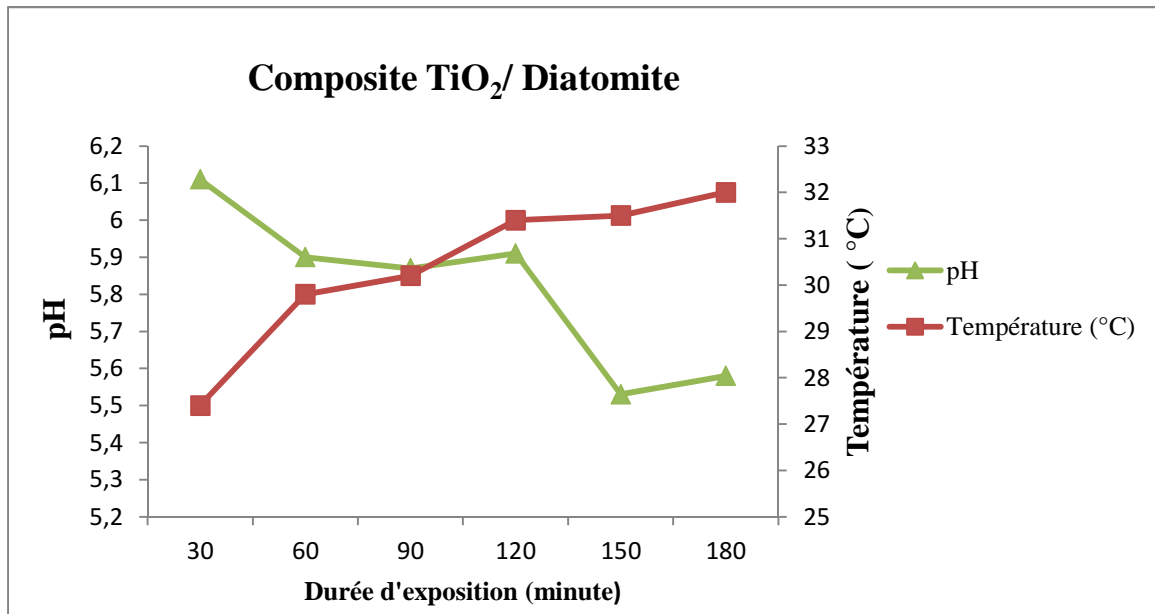
### I. Influence de la photocatalyse sur la température et le pH

Les figures III.1 et III.2 représentent les variations de la température et du pH en utilisant respectivement  $\text{TiO}_2$  et composite  $\text{TiO}_2$  / Diatomite en fonction du temps d'exposition aux UV à l'aide d'un photoréacteur fermé à lampe immergée.



**Figure III.1:** Variation de la température et du pH en fonction de la durée d'exposition aux UV avec  $\text{TiO}_2$  comme catalyseur.

## Chapitre III : Résultats et Discussion



**Figure III.2:** Variation de la température et du pH en fonction de la durée d'exposition aux UV en utilisant composite  $\text{TiO}_2$ / Diatomite.

On constate que la température augmente légèrement en fonction du temps d'exposition par rapport à celle de témoin (Tableau III.1) après traitement par photocatalyse. Ceci est tout à fait logique car la lampe cède de la chaleur au milieu. Pour maintenir une température constante, le réacteur est formé en double parois pour laisser passer un fluide thermostaté.

Selon **Ben Messoude (2009)**, l'augmentation de la température peut être expliquée par la production de chaleur par la lampe UV surtout que le système photocatalytique ne requiert pas de chaleur car il s'agit d'un processus d'activation photonique (**Simon et al ,2008**).

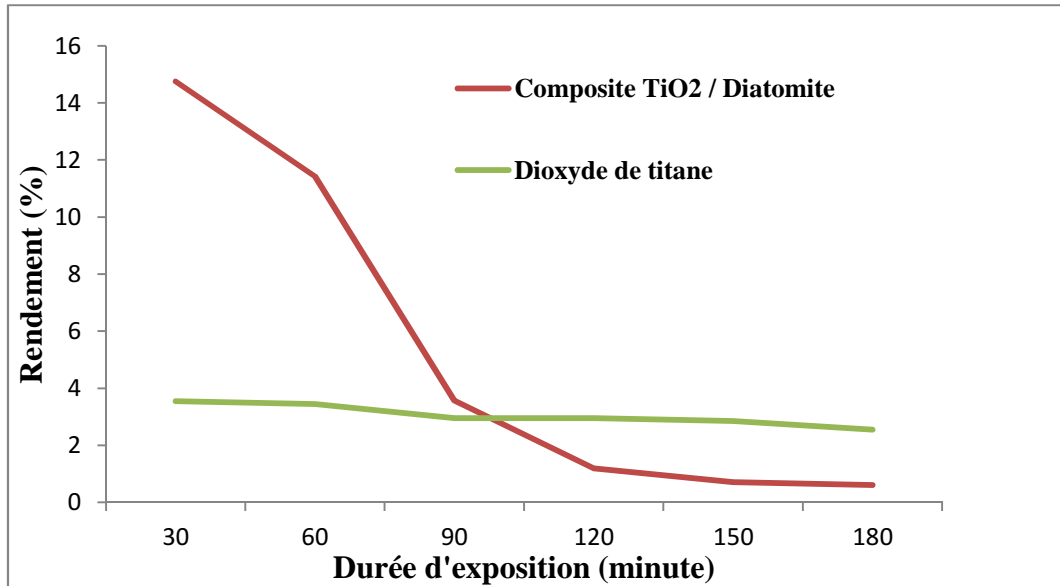
D'après la figure III.2, les valeurs du pH diminuent de 6,11 et 5,53 avec un écart type de 0,20 dans lequel le pH reste plus au moins constant au début de photodégradation du phénol par composite  $\text{TiO}_2$  / Diatomite puis il diminue légèrement. Par ailleurs le pH reste plus au moins constant tout au long de la réaction photocatalytique par  $\text{TiO}_2$  (figure III.1).

Cette légère variation du pH peut être expliquée par l'effet de l'augmentation de la température du milieu qui a favorisée la libération des protons  $\text{H}^+$  qui peuvent provenir du catalyseur ou du phénol.

## Chapitre III : Résultats et Discussion

### II. Photocatalyse du phénol par photoréacteur à la lampe immergée

Les résultats des essais en photoréacteur fermé à la lampe immergée pour une concentration initiale de 5 mg/l sont représentés dans la figure suivante.



**Figure III.3 :** Rendement d'élimination du phénol en utilisant le photoréacteur à la lampe immergée

On peut constater sur cette figure, l'activité des deux catalyseurs est différente.

Le TiO<sub>2</sub> supporté sur la diatomite est plus actif durant la première heure d'exposition aux radiations lumineuses et il devient inactif après 90 minutes d'exposition. En revanche, l'activité du TiO<sub>2</sub> seul est faible et demeure constante.

Ces résultats démontrent que le TiO<sub>2</sub> déposé sur la diatomite est plus efficace car la porosité de la diatomite permet non seulement une bonne dispersion du catalyseur mais aussi une bonne diffusion du polluant sur son réseau poreux.

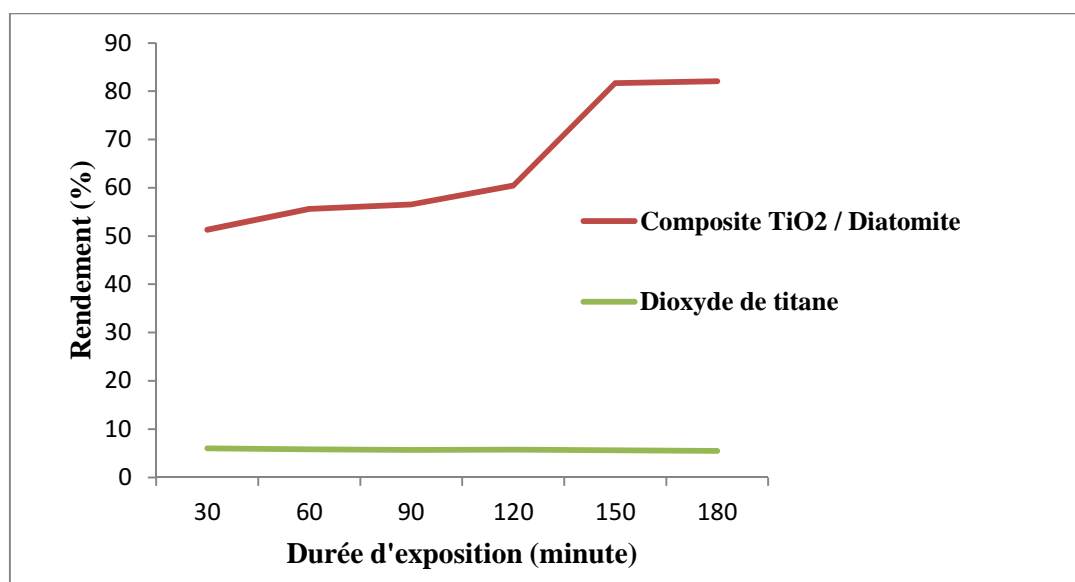
On peut conclure que la photodégradation du phénol est plus rapide et importante en présence du TiO<sub>2</sub> supporté par la diatomite.

Dans la présente étude, les concentrations initiales adoptées du phénol ne sont pas les mêmes, mais il sera plus logique si on compare les mêmes concentrations à fin de déterminer l'efficacité des deux photoréacteurs.

## Chapitre III : Résultats et Discussion

### III. Photocatalyse du phénol par photoréacteur à la lampe émergée

L'examen de la figure (III.4) montre l'évolution cinétique du processus de dégradation du phénol pour une concentration initiale de 50 mg/l .



**Figure III.4 :** Rendement d'élimination du phénol en utilisant le photoréacteur à la lampe émergée

L'élimination de plus de 50% du phénol par photocatalyse hétérogène sur le composite TiO<sub>2</sub>/ Diatomite est obtenue au bout d'une demi-heure d'exposition. Alors que par l'activité catalytique du dioxyde de titane demeure constante en fonction du temps avec un faible rendement de photodégradation du phénol.

Il nous semble que la photocatalyse à base de diatomite donnera de bons résultats, par son pouvoir biosorbant dans l'élimination des nombreux polluants, ceci est due essentiellement à la structure poreuse de la diatomite.

La diatomite accélère la dégradation photocatalytique du phénol, malgré que cette molécule soit très stable.

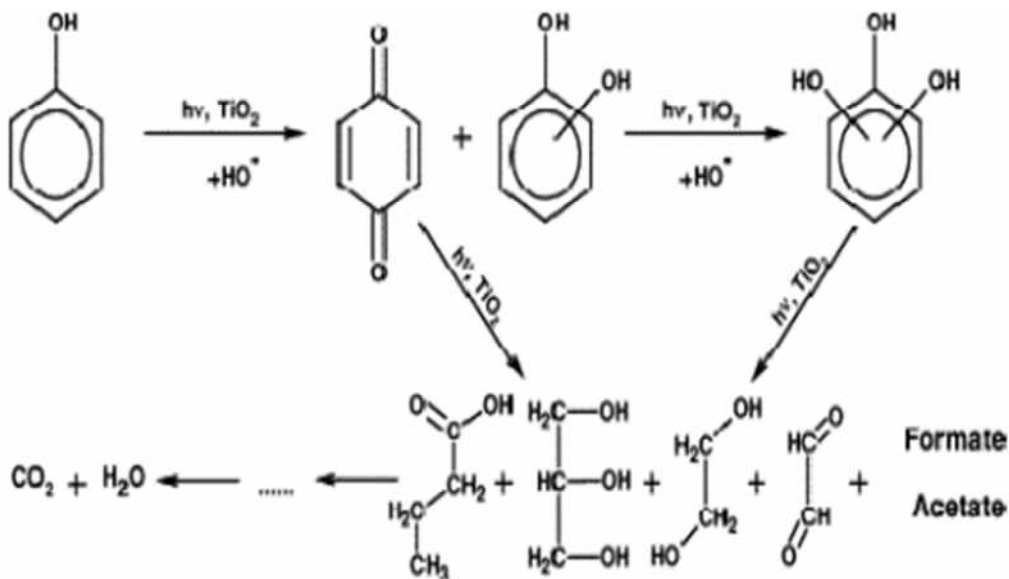
Une comparaison entre les abattements de deux photoréacteurs montre que les rendements les plus importants sont obtenus avec le photoréacteur à lampe émergée et non pas avec le photoréacteur à lampe immergée, malgré que ce dernier est en contact direct avec la solution du phénol.

## Chapitre III : Résultats et Discussion

Il est, toutefois, à noter que Le photoréacteur à immersion permet d'obtenir une efficacité photonique très grande. Mais l'inconvénient majeur est qu'il est possible de former un film de particules très fines à la surface de la lampe ce qui augmente la dispersion de la radiation lumineuse (Simon et al ,2008) ce qui pourrait expliquer les rendements faibles enregistrés.

Selon (Simon et al ,2008), les photoréacteurs, la géométrie et les relations spatiales entre le réacteur et la source lumineuse sont très importantes pour atteindre un bon rendement d'élimination des polluants donc la configuration géométrique du photoréacteur est déterminée pour obtenir un maximum d'irradiation de la source lumineuse.

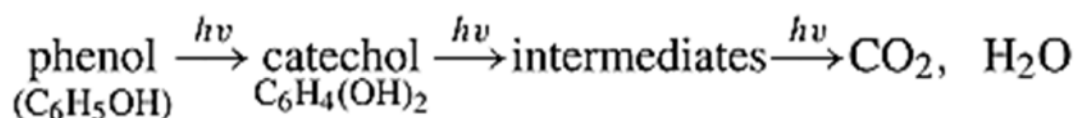
Les mécanismes de dégradation photocatalytique du phénol ont été étudiés et en grande partie élucidés. (Sobczynski et al, 2004 in Belhadj, 2011) proposent un mécanisme de photodégradation du phénol en présence de  $\text{TiO}_2$  (anatase à 99,9%, Aldrich), donné par la figure (III.5).



**Figure III.5** : Mécanisme de dégradation photocatalytique du phénol sur  $\text{TiO}_2$  (Sobczynski et al, 2004 in Belhadj, 2011)

En résumé le mécanisme de photodégradation du phénol est représenté dans l'équation suivante (Halmann , 1996) .

## Chapitre III : Résultats et Discussion



D'après les résultats obtenus, on constate que plusieurs facteurs influencent la dégradation photocatalytique du phénol. Citons en particulier :

### ▪ Le potentiel d'hydrogène (pH)

Dans les systèmes de dégradation photocatalytique, la valeur du pH est un des facteurs qui influencent le taux de dégradation (**Naidja, 2010**) car le pH en solution aqueuse affecte énormément la charge de surface du photocatalyseur.

Le pH pour lequel la charge de surface de l'oxyde est nulle s'appelle le Point de Zéro Charge (pH PZC). Pour le  $\text{TiO}_2$ , il vaut environ  $6,0 \pm 0,5$  (**Simon et al, 2008**). Il peut y avoir des interactions répulsives entre le polluant ionisé et la charge de surface du photocatalyseur si le pH n'est pas ajuster ce qui diminue la probabilité de rencontre avec le photocatalyseur (**Bouanimba, 2009**).

### ▪ Flux lumineux

Des expériences de **Ollis (1991)**, **Hermann (1995)** ont montré qu'au-dessus d'un certain flux photonique, l'influence de l'intensité du flux sur la vitesse de réaction diminue l'ordre de réaction de 1 vers l'ordre 0,5. Cette diminution peut être associée à la formation d'un excès d'espèces photogénérées ( $e^-$ ,  $h^+$  et  $\text{OH}^\circ$ ) (**Modestov et al, 1998**). D'autre part, pour des flux lumineux trop importants, on obtient même des vitesses d'ordre 0.

Actuellement, ce phénomène apparaît plus fréquemment dans des travaux effectués sur des photocatalyseurs supportés, et / ou lorsque l'agitation est faible, ce qui implique une plus petite surface en contact avec la solution. L'intensité à laquelle se produit le changement d'ordre est différente suivent les conditions expérimentales du système (**Piscopo, 2002**).

### ▪ Température

Grâce à l'activation photonique, les systèmes photo-catalytiques ne nécessitent pas d'énergie thermique et opèrent à la température ambiante (**Sarantopoulos, 2007**).

## Chapitre III : Résultats et Discussion

### ▪ Cristallinité du catalyseur

La vitesse de dégradation de certains polluants peut varier en fonction du catalyseur utilisé. En effet, elle dépend fortement du mode de préparation du  $\text{TiO}_2$  (support, cristallinité, etc.) et des conditions expérimentales (poudre, disposition du support, etc.). En particulier,

Le  $\text{TiO}_2$  peut se présenter sous diverses formes cristallographiques dont les principales sont l'anatase et le rutile. Généralement, on considère que l'anatase est la forme photoactive, alors que le rutile a une faible activité photocatalytique (**Simon et al,2008**).

### ▪ Concentration initiale en polluant

Le mécanisme de dégradation du phénol peut varier suivant la concentration initiale de ce composé. Dans une gamme de concentration inférieure à 100 mg/L, le mécanisme privilégié est l'attaque par les radicaux OH et l'hydroxylation du cycle comme première étape de la dégradation (**Araña et al ,2001 ; Fox et Dulay,1993 in Belhadj , 2011**).

Le mécanisme de destruction du phénol par génération de radicaux hydroxyle et hydroxylations successives devient alors minoritaire. Cependant le phénol est tout de même dégradé par la formation de composés peroxydés à la surface du catalyseur (**Fox et Dulay,1993**).

### ▪ Concentration en catalyseur

Un grand nombre de chercheurs se sont intéressés à l'influence de la concentration en catalyseur sur l'efficacité du procédé. Malgré des résultats différents, l'idée qui émerge est que la radiation incidente dans le photoréacteur et le chemin optique sont fondamentaux dans la détermination de la concentration optimale en catalyseur (**Simon et al ,2008**) :

- Si la lampe est dans le réacteur, la concentration optimale en  $\text{TiO}_2$  est très grande (environ plusieurs grammes par litre de solution) si le chemin optique est court (plusieurs mm). Dans les autres cas, plusieurs centaines de mg sont nécessaire pour un chemin optique de quelques cm.
- Si la lampe est à l'extérieur du réacteur, mais que le chemin optique est court (1 à 2 cm), la vitesse maximale est obtenue avec une concentration en  $\text{TiO}_2$  de 1 à 2 g/L.

# **Conclusion**

## Conclusion

Cette étude, qui s'inscrit dans le cadre général de la dépollution de l'eau et de la valorisation des produits de la mer, a eu pour but d'étudier la dégradation du phénol par photocatalyse hétérogène.

Nous avons testés l'activité de  $\text{TiO}_2$ , catalyseur très utilisé dans le domaine de la photodégradation seul et supporté par une diatomite prélevée dans un gisement de sédiment diatomitique dans la région de Sig.

Aussi, nous avons utilisés deux types de réacteurs à lampe immergée et à lampe émergée.

Des mesures de température et de pH ont été faites afin de déterminer les conditions d'expérimentation.

Les rendements obtenus par photocatalyse hétérogène les plus satisfaisantes sont ceux obtenus en utilisant composite  $\text{TiO}_2$  / Diatomite (plus de 50 %) après une demi-heure d'exposition ceci est valable pour les deux photoréacteurs malgré que la concentration initiale n'est pas la même.

Ces résultats démontrent que la diatomite a permis d'augmenter l'activité du catalyseur et d'obtenir des résultats avec des cinétiques très rapides (30 minutes).

A la lumière de ces résultats, nous avons constatés que malgré que le phénol soit une molécule extrêmement stable chimiquement, la combinaison de la lumière avec catalyseur supporté sur un biosorbant marin, sa dégradation est possible et le rendement d'élimination peut atteindre 100% après optimisation des conditions opératoires.

Plusieurs recommandations sont proposées afin d'améliorer la recherche dans le domaine de photodégradation du phénol et aussi définir les conditions optimales de dégradation de celui-ci.

- suivre la cinétique de dégradation du phénol en augmentant le temps d'exposition aux UV.
- étudier suffisamment à travers plusieurs expérimentations un certain nombre des paramètres comme la concentration initiale du substrat, la concentration du catalyseur, l'intensité du flux lumineux, la longueur d'onde d'irradiation, etc...

## Conclusion

- Définir les conditions initiales de température et de pH de la solution avant de commencer le traitement photocatalytique.
- Etudier l'effet de la variation des proportions de dioxyde de titane par rapport celle de la diatomite.
- procéder à l'identification des sous-produits de photodégradation du phénol en utilisant différent moyen comme la HPLC.
- procéder à une méthode de filtration de l'échantillon après traitement afin d'éliminer toute trace de  $\text{TiO}_2$  car il risque à fausser les résultats.

# **Références Bibliographiques**

## Références Bibliographiques

MODESTOV A D., LEV .O.1998 . **Journal of Photochemistry and Photobiology A** . [éd.] Chemistry.p. 261.

SHEKOV A.,N,EGOROV A., ANNENKOV V.2007. **Effect of diatomite on ombustion of poly (vinyl chloride) plastisols** . [éd.] polymer science ,ser.A,vol .49,N.6.pp.722- 728.

PISCOPO A.2002. **Contribution à l'étude de la photocatalyse hétérogène pour le traitement de l'eau**. Thèse.

BEN MESSAOUD A .2009 .**Etude expérimentale et modélisation d'un procédé de désinfection par rayonnement UV**. Thèse de doctorat. France . [éd.] Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse. p.184 .

AFNOR . 1990. **Guide méthodologique pour la mise en oeuvre de l'indice biologique diatomées**. paris, france . p. 120.

MARJORIE C.1977. **Chimie organique moderne**. [éd.] Editions Inter, Paris.

SARANTOPOULOS C.2007. **Photocatalyseur a base de TiO<sub>2</sub> prepares par infiltration chimique en phase vapeur (CVI) sur supports micro fibreux**. Mémoire en vue de l'obtention du titre de Docteur en Science et Génie des Matériaux. France. [éd.] L'institut National Polytechnique De Toulouse. 181 p.

OLLIS D.F. 1991. **Solar-assisted photocatalysis for water purification : issues, data, questions, Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy** . [éd.] Kluwer Academic Publishers.

SOBCZYNSKI E., DUCZMAL W., MUDZINSKI Z. 2004.**Journal of Molecular Catalysis A: Chemical** : Vol. 213, Issue 2, pp. 225-230.

RAMEDE F.2000.**Dictionnaire encyclopédique : les polluants de l'environnement à l'homme**. [éd.] ediscience international. Paris. p.690 .

BELHADJ H.2011. **degradation photochimique du rose de bengale (colorant xanthenique) par differents procedes d'oxydation avancee et sur des supports inorganiques chromophores en solution aqueuse**. [éd.] universite Mentouri-Constantine. Departement de chimie, Algerie : faculte des sciences exactes. p. 104.

LIMAM I., GUENNE A., DRISS M-R., MAZEAS L.2009.**Étude de la dégradation du phénol lors de la digestion anareobiaue:optimisation d'une methode d'analyse du phenol par SPME-CG-SM et mise en évidence de sa minéralisation par une approche isotopique**. [éd.] . Journal de la Société Chimique de Tunisie : Vol. 12, pp. 63-70.

HERMANN J-M. 1995. **Catalysis Today** .p. 157.

RODIER. J., LEGUBE B., MERLET N.2009. **L'analyse de l'eau**. 9ème Ed. paris : Dounod. p.1511.

## Références Bibliographiques

SIMON J-C., DAUBY B., NONET S.2008. **Evaluation de l'efficacité de l'oxydation avancée par photocatalyse hétérogène UV/TiO<sub>2</sub> sur un effluent industriel contaminé par des composés organiques non biodégradables (colorants).**Revue Scientifique des ISILF. n°22. p.25 .

CHAUUSSADE J-F., MESTRALLET F.2005.**Memento technique de l'eau.**2<sup>ème</sup> Ed. France. Degrémont . p.1718 .

DJAAFER L.2011.**Traitement et épuration des eaux : quel rôle pour les énergies renouvelables** . Chaire UNESCO « Science des Membranes Appliquée à l'Environnement » et Institut Européen des Membranes. France .83 p.

NAIDJA L.2010. **élimination du colorant orange II en solution aqueuse, par voie photochimique et par adsorption.** Mémoire en vue de l'obtention du diplôme de Magister en chimie analytique, physique et environnement .Algérie. [éd.] université Mentouri-Constantine . p. 104.

BOLL M., FUCHS G., HEIDER J.2002. Curr. Opi. [éd.] .Chem. Biol.6. p.604.

PRADOS M., PAILLARD H., ROCHE P.1995.**Hydroxyl radical oxidation processes for the removal triazine from natural water.** [éd.] Ozone-Science & Engineering :Vol .17, pp.183-194.

FOX M.A., DULAY .M.T.1993. **Heterogeneous photocatalysis** . [éd.] Chemical Review : Vol 93.pp. 341-357.

HALMANN M.1996 .**Photodegradation of Water Pollutants**, CRC Press,New York.pp. 83-86 .

HADDOU M.2010. **Dégradation de dérivés de l'acide benzoïque par les procédés d'oxydation avancée en phase homogène et hétérogène : procédés Fenton, photo-Fenton et photocatalyse.** thèse de doctorat . France [éd.] Université Toulouse III. p.188 .

BARKA N.2008 .**L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO<sub>2</sub> supporté** .thèse de doctorat. Tunisie. [éd.] université Ibn Zohr Agadir . p.224 .

BOUANIMBA N.2009. **Modélisation et optimisation de la cinétique de dégradation photocatalytique de polluants organiques en solution aqueuse.** Mémoire en vue de l'obtention du diplôme de Magister en chimie .Algérie. [éd.] université Mentouri-Constantine. p. 162.

LEGRINI O., OLIVEROS E., BRAUN A.M. 1993.**Photochemical Processes for Water Treatment**, [éd.] Chem. Rev.pp.671-698.

## Références Bibliographiques

HUCHON R.2006.**Activité photocatalytique de catalyseurs déposés sur différents supports (medias) Application à la conception d'un photoréacteur pilote** .thèse de doctorat. France : université lyon1. p.156.

CALVERT R.1930.**Diatomaceous earth** . [éd.] the chemicalcatalog company inc .

DESJARDINS R.1990. **Le traitement des eaux**.2<sup>ème</sup> Ed.Canada. L'école polytechnique de Montréal. p.304 .

GILBIN R. 2001. **Caractérisation de l'exposition des écosystèmes aquatiques à des produits phytosanitaires** : spéciation, biodisponibilité et toxicité : Exemple du cuivre dans les eaux de ruissellement de parcelles viticoles (Roujan, Hérault, France). [éd.] l'université de Genève.

NAKKADE R.2005. **Caractérisation morphologique et thermophysique de la diatomite** . [éd.] mémoire de DEA.

BENSALEM S .2010. **Elimination du plomb dans l'eau par adsorption sur diatomée fossile**.Mémoire en vue de l'obtention du diplôme magister .Algérie. [éd.] école nationale des sciences de la mer et de l'aménagement du littoral. Dely Brahim . p. 107.

AGARRY S- E., DUROJAIYE A-O., SOLOMON B-O.2008. **Pollution** .[éd.]Int. J. Environ. Vol .32.p. 12.

### Les sites consultés

Photocatalyse hétérogène [en ligne].France. Consulté le 16 October 2012 .Disponible sur : <http://apiscopo.free.fr>

Diatomée [en ligne].France. Consulté le 23 October 2012 .Disponible sur : <http://www.fossilum.html>.

# **ANNEXES**

## Annexe 1

## Solution standards et la courbe d'étalonnage

Tableau 1: Les solutions standards pour l'élaboration de la courbe d'étalonnage

Concentration solutions filles (mg/l)	5	15	20	35	65	75
Volume fiole fille (ml)	100					
Volume à prélever de la solution mère (ml)	0,5	1,5	2	3,5	6,5	7,5
Concentration mère (g/l)	1					
Volume fiole de la solution mère	1000 ml (1litre)					

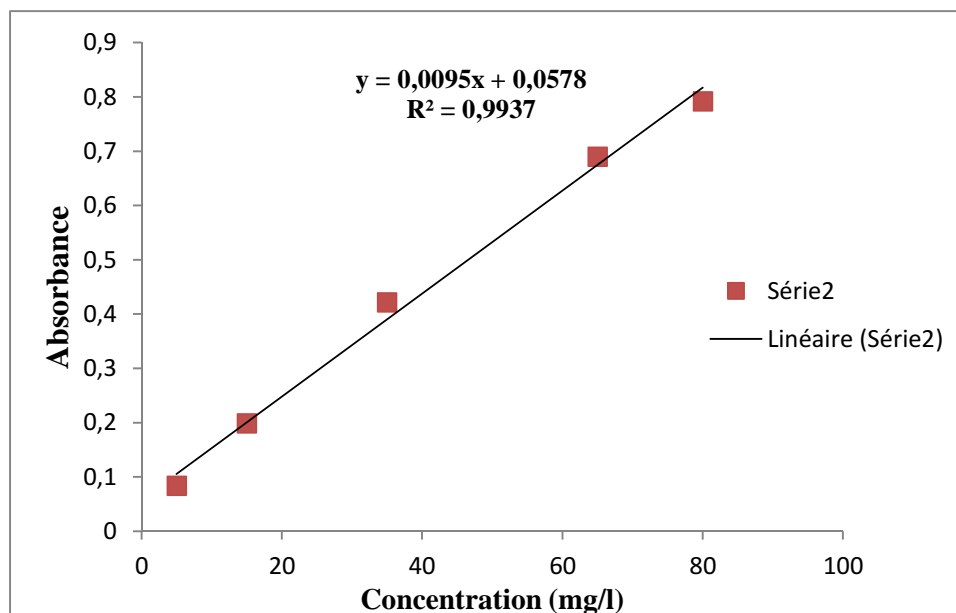


Figure 1 : Courbe d'étalonnage

## Annexe 2

### Préparation composite Diatomite / TiO<sub>2</sub>

La présente étude a été faite au laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux Appliqués à l'Environnement de l'université des sciences technologiques Houari Boumediene (USTHB) sous la direction de professeur HAMDI Boualem en 2012.

#### 1. Caractéristiques type de la diatomite utilisée

Les propriétés physico-chimiques types de la diatomite sont rassemblées dans le tableau 3.

**Tableau 2 :** Caractéristiques types des échantillons de diatomite (**BENSALEM , 2010**)

Caractéristiques type	Diatomite naturelle
Humidité	7,23
pH	7,9
S(m <sup>2</sup> /g), BET	22
Vp, (cm <sup>3</sup> /g)	1,168

#### 2. Préparation des composites Diatomite / TiO<sub>2</sub>

Les composites Diatomite / TiO<sub>2</sub> ont été obtenus par enrobage par voie sèche. Cet dernier offre l'avantage de ne pas utiliser des solvants donc de ne pas impliquer une opération de séchage (**PFEFFER** et al., 2001), coûteuse et pouvant générer des composés organiques volatils. Elle consiste à mélanger deux poudres : des particules grosses dites hôtes et des particules, beaucoup plus petites, appelées invitées. Par l'application de forces mécaniques comme le cisaillement, les forces d'impact, etc..., les particules sont alors amenées à se coller les unes aux autres ainsi qu'aux parois du système. Un assemblage des particules invitées (TiO<sub>2</sub>) a lieu sur la surface des particules hôtes (diatomite). Le type d'enrobage obtenu par les procédés d'enrobage en voie sèche, dépend d'un certain nombre de paramètres tels que : la taille, la densité des particules, le procédé mis en jeu, et des conditions opératoires (temps, vitesse de mélange ...).

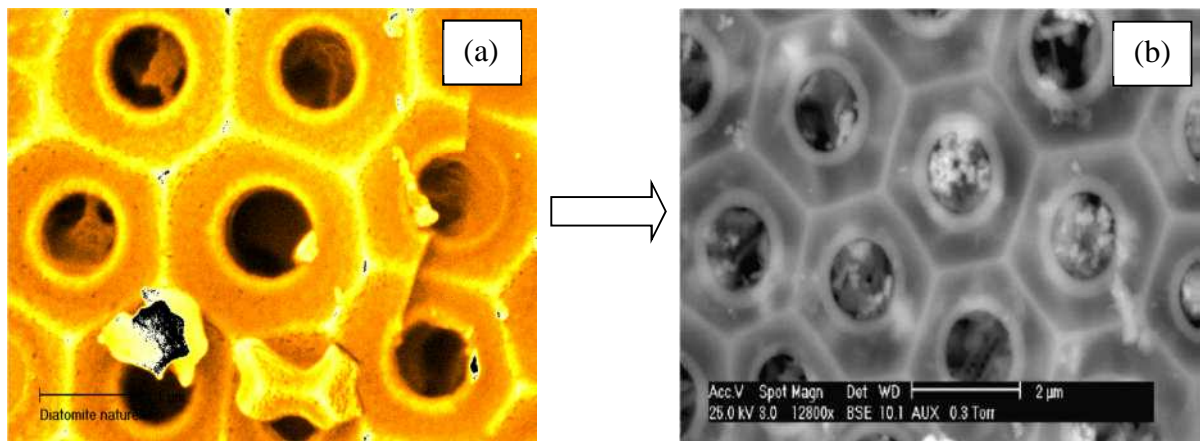
Les mécanismes sont complexes (**ALONSO., 1989**) mais sont la conséquence d'actions mécaniques de déformation et de cisaillement. L'intérêt de l'enrobage à sec réside dans sa capacité à apporter des changements des propriétés et/ou fonctionnalités des matériaux de

base et à améliorer les propriétés chimique et / physicochimique. Nous avons utilisé le dioxyde titane commercialisé par (Riedel-Haën) pour le fixer sur le support diatomite.

Les résultats obtenus de préparation de composite  $\text{TiO}_2$  supportée sur Diatomite sont prouvés par les photographies obtenus en utilisant un microscope électronique à balayage.

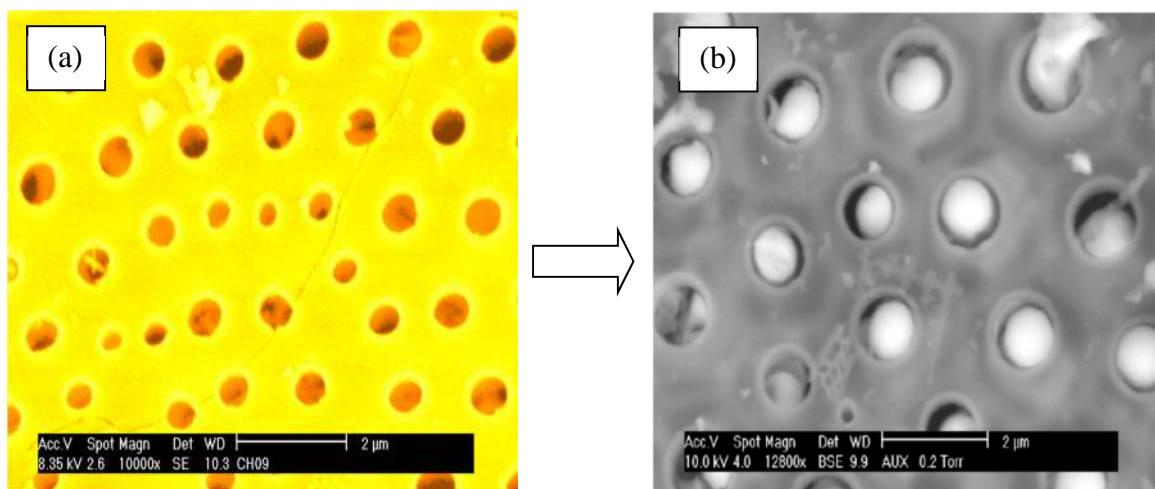
### Observation par microscopie électronique à balayage

Les images par microscopie électronique à balayage des figures obtenues par un microscope de type Philips XL10 montrent la macroporosité de la diatomite et l'insertion des nanoparticules de  $\text{TiO}_2$  à l'intérieur du réseau poreux de la diatomite formant ainsi un composite minéral Diatomite/  $\text{TiO}_2$ .



**Figure 2:** Images de la diatomite avant et après enrobage avec  $\text{TiO}_2$

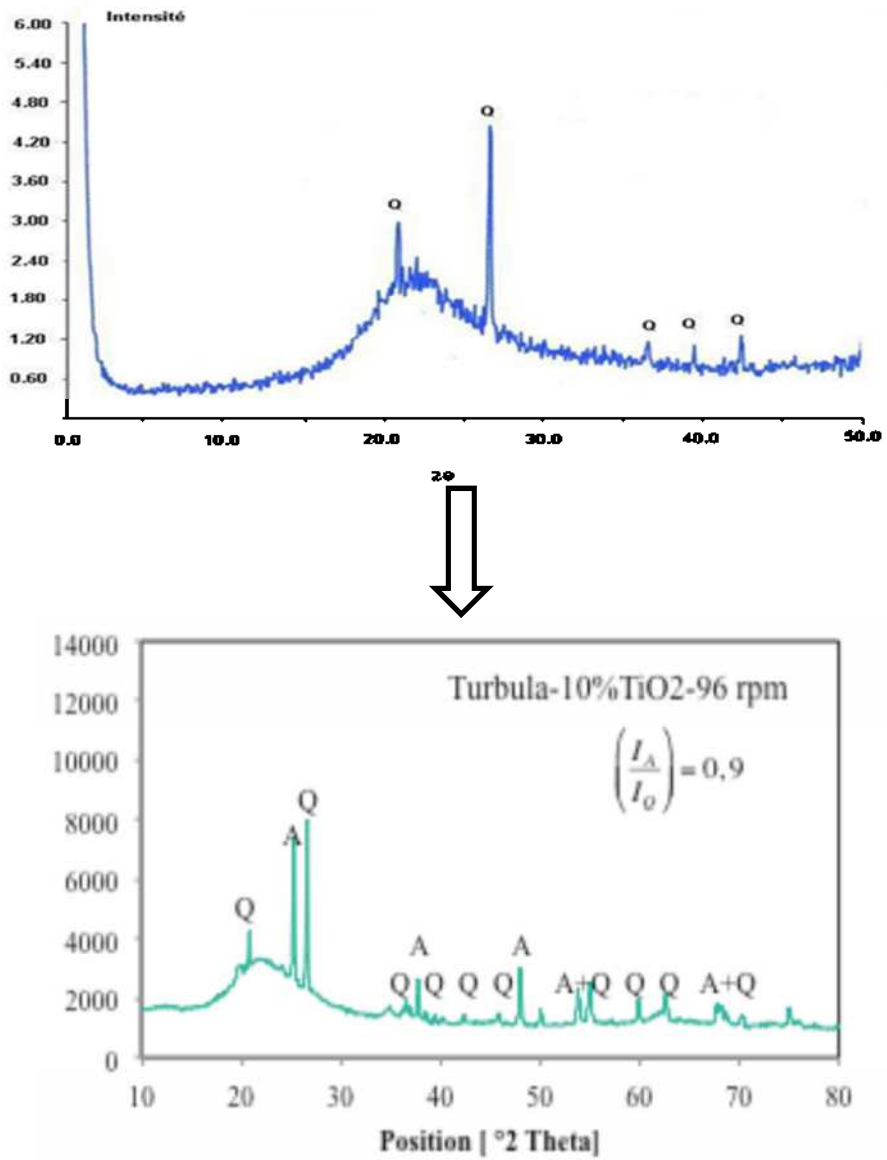
(a) : diatomite (b) : composite diatomite /  $\text{TiO}_2$



**Figure 3 :** Images de la diatomite avant et après enrobage avec  $\text{TiO}_2$

(a) : diatomite (b) : composite diatomite/ $\text{TiO}_2$

## Analyse par diffractométrie de RX



**Figure 4** : Diffractogramme de la diatomite avant et après enrobage avec TiO<sub>2</sub>

(a) : diatomite, (b) : composite diatomite/TiO<sub>2</sub>

## Annexe 3

**Tableau 3 :** Rendement obtenu après photocatalyse hétérogène en utilisant le photoréacteur à la lampe immergée

Durée d'exposition (minutes)	TiO <sub>2</sub>	Composite TiO <sub>2</sub> /Diatomite
30	14,75	3,55
60	11,42	3,45
90	3,56	2,95
120	1,18	2,95
150	0,71	2,85
180	0,61	2,55

**Tableau 4:** Rendement obtenu après photocatalyse hétérogène en utilisant le photoréacteur à la lampe émergée

Temps d'exposition (minutes)	Composite TiO <sub>2</sub> /Diatomite	TiO <sub>2</sub>
30	51,32	5,62
60	55,63	5,62
90	56,55	5,62
120	60,43	5,62
150	81,66	5,62
180	82,08	5,62

**Tableau 5:** Suivi des paramètres de la solution au cours de la photocatalyse en utilisant le TiO<sub>2</sub>

Durée d'exposition (minutes)	Température (°C)	pH
30	27,4	6,11
60	29,8	5,9
90	30,2	5,87
120	31,4	5,91
150	31,5	5,53
180	32	5,58

**Tableau 6** : Suivi des paramètres de la solution au cours de la photocatalyse en utilisant Composite TiO<sub>2</sub>/Diatomite

<b>Durée d'exposition (minutes)</b>	<b>Température (°C)</b>	<b>PH</b>
30	26,9	6,34
60	28,6	6,54
90	29,4	6,45
120	30,1	6,56
150	30,5	6,42
180	31	6,19