



République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche
Scientifique



Université Amar Thelidji- Laghouat

FACULTE : TECHNOLOGIE

DEPARTEMENT : GÉNIE DES PROCÉDÉS

MEMOIRE DE MASTER

Présenté par : Hadj Hamou GAIRAA

Halima Saadia GRINAT

DOMAINE : Sciences et Technologies

FILIERE : Génie des Procédés

OPTION : Génie des procédés des matériaux

Thème

Synthèse d'un photocatalyseur d'oxyde de cuivre et application dans la dépollution d'eau

Jury de soutenance :

Nom et Prénom	Grade	Qualité
Mr. Aissa TOUNSI	MCB	Président
Mr. Hadj Aissa MAHJOUBI	MAA	Examinateur
Mr. Omar MACHRAOUI	MCB	Rapporteur

Promotion : JUIN 2022

Remerciement

Nous remercions tout d'abord le bon dieu, qui nous a donné le courage, la patience et la volonté pour Pouvoir finir ce mémoire de fin d'études.

En premier lieu, nous tenons aussi à exprimer notre gratitude à notre Directeur de mémoire Pr. Mechraoui Omar pour la confiance, les encouragements, les précieux conseils qu'il nous a accordés Durant ce travail.

Le travail présenté dans ce mémoire est réalisé au sein du Laboratoire de Génies des procédés, Faculté de Technologie de l'Université Amar Thelidji, Laghouat.

Nous tenons à remercier tous le staff administrative et pédagogique du département de génie des procédés de l'université de Laghouat, et tous les membres du Jury d'avoir accepté de juger mon travail.

Nous ne peux pas oublier de remercier tous les membres de notre famille et nos amis pour leurs soutiens et leurs encouragements.

Mes remerciements s'adressent également à tous les enseignants qui ont participé à ma formation tout au long de mon cursus.

Merci à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Dédicace

DIEU merci,

**Je dédie ce modeste travail à mon cher
père et ma chère Mère pour leur aide et leur
aide et leur soutien tout au long de mes études.**

A mes frères et sœurs

**A tous mes amis (es) avec lesquelles j'ai partagé
mes meilleurs moments**

**A toute personne que m'a soutenue de près et
de loin**



Halima Saadia/Gairaa Hadj Hamou

LISTE DES ABREVIATIONS :

e⁻ : Electron

h⁺ : Lacune électronique (trou positif)

Vis : Visible

UV : Ultra –violé

NX : Nano Zéolite

DCO : demande chimique

PCB : Polychlorobiphényle

LISTE DE SYMBOLES :

C : Concentration du réactif mol. L⁻¹

C₀ : Concentration initiale dans le réacteur mol. L⁻¹

E_g : Energie du band gap eV

h_{ex} : Constante de Planck= 6.6210-34Joule. S⁻¹

M CuO : Masse molaire d'oxyde de cuivre=79,545 g/mol

VM : verre malachite

C₀ : Concentration de la solution mère du colorant (avant le processus d'adsorption)mol. L⁻¹

C₃₀ : Concentration de la solution du colorant après 30 min de contact mol. L⁻¹

λ : longueur d'onde de la radiation m

OH•, O₂•, R• : Radicaux

R (%) : Le taux d'adsorption du colorant

LISTE DES TABLEAUX :

TABLEAU 1: QUELQUES CARACTERISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES DE COMPOSE ETUDIE.....	06
TABLEAU 2: DIFFERENTS PHOTO CATALYSEURS ET LEURS ENERGIES DE GAPS OPTIQUES [8]	10
TABLEAU.3 : DIMINUTION DE LA COLORATION AU COURS DU TEMPS PAR ADSORPTION :	17
TABLEAU 4: DIMINUTION DE LA COLORATION AU COURS DU TEMPS PAR ADSORPTION	31

LISTE DES FIGURES :

CHAPITER I

Figure 1: Zéolitelithe Y.....	4	
Figure 2: structure chimique (zéolite Y).....	5	
Figure 3: Structure et couleur d'oxyde de cuivre CUO.....	6	
Figure 4 : La longueur d'onde d'activation de CUO.....	7	
Figure 5 : sulfate de cuivre hydrate $CuSO_4 \cdot H_2O$	7	
Figure 6: Four tubulaire à 3000 °C.....	8	
Figure 7: étuve	Figure 8: balance électronique.....	8
Figure 9: uv visible.....	8	
Figure 10: cuo-nanozéolite.....	9	
Figure 11: Principe de la photo catalyse.....	11	
Figure 12: Schéma de principe de la photo catalyse. [11]	13	
Figure 13: spectroscopie IR.....	14	
Figure 14: Principe du spectrophotomètre UV-visible mono faisceau.....	16	
Figure 15: vert malachite.....	17	
Figure 16: Courbe d'étalonnage du VM à 620 nm.....	18	
Figure 17: Zones d'émission de quelques sources lumineuses	19	
Figure 18: la lampe utilisé Philips 100W a fil tungstène.....	20	
Figure 19: Spectre d'émission de la lampe visible a fil Tungerténe.....	20	
Figure 20: le montage expérimental	22	
Figure 21: Dispositif expérimental	23	

CHAPITER II

Figure 22: spectre infrarouge de Zéolite.....	26
Figure 23: Spectre infrarouge CuO-Zéolite.....	26
Figure 24: Spectre DRX de Zéolite	28
Figure 25: Spectre DRX (a) de Zéolite et (b) de CuO-Zéolite	28
Figure 26: Micrographies MEB (a), (B) et le spectre EDX (La spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie) , (c)du composite CuO-Zéolite préparé.....	29
Figure 27: le taux de la décoloration par adsorption en fonction du temps.....	31
Figure 28: Evolution temporelle de la concentration résiduelle normalisée du vert malachite, en présence de la lumière visible (lampe a fil tungstène, Philips 150W, (C0 = 25 mg/L), T = 25°C, pH = 6.8 ((CuO/Zéolite) =0,1g).....	32
Figure 29: Effet de la quantité du catalyseur sur la décoloration de Vert de Malachite Conditions : C 0 Vert de Malachite = 25 mg/L ; pH = 6.8; 0,1 g/L ;0.5g/L ;1g/L de catalyseur.....	33
Figure 30: L'effet des concentrations initiales de colorants sur la décoloration du vert de malachite, Conditions : pH = 6.8 ; 0,1 g/L,0.5g/L ;1g/L de catalyseur.....	34

SOMMAIRE

REMERCIEMENT	2
DEDICACE	1
LISTE DES ABREVIATIONS :	2
LISTE DE SYMBOLES :	2
LISTE DES TABLEAUX :	3
LISTE DES FIGURES :	3
INTRODUCTION GENERALE :	1
I/1 INTRODUCTION :	3
I/2 BUT DU TRAVAIL :	3
I/3 PRODUITS CHIMIQUE UTILISES :	4
I/3.1 Zéolitelithe :	4
<input type="checkbox"/> Introduction :	4
<input type="checkbox"/> Définition :	4
<input type="checkbox"/> STRUCTURE CHIMIQUE :	5
I/3.2 Réactives :	5
I/3.2 Le catalyseur :	5
I/4 PROPRIETES DES OXYDES DE CUIVRE :	6
<input type="checkbox"/> Oxyde de cuivre :	6
<input type="checkbox"/> Composition : L'oxyde de cuivre est une association d'atomes de cuivre (Cu) et d'atome d'oxygène (O) en proportions égales.	6
<input type="checkbox"/> L'élément de cuivre :	7
I/5 MATERIELS ET METHODES :	7
I/5.1 Matériels utilisés :	7
I/5.2 Equipement de laboratoire :	8
I/6 PREPARATION DES ECHANTILLONS :	9
I/6.1 Préparation catalyseur :	9
I/6.2 Préparation de solution mère :	9
I/6.3 Photo catalyseurs :	10

I/7 PHOTO CATALYSE :	10
<input type="checkbox"/> La photo dégradation indirecte ou Photo catalyse :	11
<input type="checkbox"/> Photocatalyse hétérogène :	11
<input type="checkbox"/> Définition de la photo catalyse hétérogène :	11
<input type="checkbox"/> Transfert des réactifs vers la surface du catalyseur :	12
I/8 CARACTERISATION :	13
I/8.1 La diffraction des rayons X (DRX) :	13
<input type="checkbox"/> Principe :	13
I/8.2 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) :	14
<input type="checkbox"/> Principe de la méthode en Transmission :	14
I/8.3 Microscopie électronique à balayage (MEB) :	15
<input type="checkbox"/> Principe :	15
I/8.4 Spectrophotométrie UV/visible :	15
<input type="checkbox"/> Rappels théoriques :	15
I/9 MODE OPERATOIRE	17
I/9.1 Critère de choix de polluant modèle :	17
<input type="checkbox"/> Choix du milieu de pollution :	18
<input type="checkbox"/> Choix de la source lumineuse :	18
<input type="checkbox"/> La lumière artificielle :	19
I/10 DEMARCHE EXPERIMENTALE :	21
<input type="checkbox"/> Déroulement de l'expérience :	21
I/11 PROTOCOLE EXPERIMENTAL :	22
<input type="checkbox"/> Dispositif expérimental (adsorption) :	22
<input type="checkbox"/> Dispositif expérimental 1 :	23
<input type="checkbox"/> Dispositif expérimental 2 :	23
<input type="checkbox"/> Dispositif expérimental 3 :	23
II/1 INTRODUCTION :	25
II/2 CARACTERISATION DU PHOTO CATALYSEUR	25
II.2.1 Caractérisation par infrarouge	25
II.2.2 Caractérisation par DRX	27
II.2.3 Caractérisation par MEB/EDX	28
II/3 ÉVALUATION DE L'ACTIVITE PHOTO CATALYTIQUE :	30
II/3.1 Adsorption du vert de malachite sur les particules de CuO/Zéolite :	30
II/3.2 Dégradation photo catalytique :	31
II/4 INFLUENCE DES PARAMETRES EXPERIMENTAUX SUR L'EFFICACITE DU PROCEDE PHOTO CATALYTIQUE :	32
II/4.1 Effet de la quantité du catalyseur :	32
II/4.2. Effet des concentrations initiales de colorants :	33

CONCLUSION GENERALE..... 35

REFERENCE : 37

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE :

L'eau disponible pour les humains, et aussi pour le reste de l'écosystème, représente moins de 1% du volume total d'eau douce sur terre. La qualité de la partie disponible et potentiellement utilisable par l'homme (0,1%) n'a cessé de se dégrader et parfois d'une manière irréversible. La capacité génératrice est dépassée à cause de nos rejets toxiques, L'industrie du textile est reconnue polluante, ne pouvant pas être traitées par les méthodes traditionnelles de dépollution. Les colorants synthétiques dont 15% sont constitués de colorants azotés sont des principales sources de pollution dans l'eau. Malgré les efforts considérables dans le traitement des eaux usées, malheureusement on estime qu'encore à l'heure actuelle seulement 60% des eaux polluées sont acheminées vers une station d'épuration, le reste étant évacué dans le milieu naturel. On peut dire que les eaux usées mal traitées conduisent inévitablement à une dégradation de la qualité des sources en eau et, par conséquent de l'eau potable qui est ailleurs fait défaut dans de nombreux pays.

Les polluants chimiques présentent dans l'eau usée résultent des rejets chimiques essentiellement d'origine anthropique. Ces pollutions se retrouvent de façon très répandue dans les effluents en sortie de STEP. Quel que soit le traitement appliqué, ces eaux usées sont toujours chargées de polluants minéraux et organiques.

Les polluants minéraux sont constitués de métaux lourds (Mercure, Chrome, Arsenic, Titane, Cuivre, Cobalt, Nickel, Plomb et Zinc). Ces éléments métalliques posent un réel problème au niveau de la chaîne alimentaire, car en plus d'être toxiques, ils ne sont pas biodégradables. En effet, dans les eaux usées brutes, la concentration de ces métaux est largement supérieure aux normes définies par la directive fille NQE 2008/105/CEE, comprise entre 0,06 g. L⁻¹ et 478. g. L⁻¹. [1]

Ces eaux usées contiennent également des polluants organiques composés de micropolluants tels que les polychlorobiphényles (PCB), les HAPs et les colorants. Le point commun à tous ces polluants est leur structure composée de cycle aromatique qui leur confère un niveau de biodégradation relativement faible. Toxiques, les PCB classés comme perturbateurs endocriniens et cancérigènes provoquent des effets néfastes sur l'être humain. La concentration en PCB de l'eau destinée à la consommation ne doit pas dépasser 0,1 g. L⁻¹ et 0,5 g. L⁻¹ pour l'eau résiduaire rejetée. [2]

La concentration maximale de PCB dans les eaux usées brutes est comprise entre 0,01 g. L⁻¹ et 0,8 g. L⁻¹. [3]

INTRODUCTION GENERALE

L'objectif de cette étude est de montrer l'intérêt de procédé d'oxydation avancée photo catalytique sur la dégradation des colorants textiles, et de mettre en évidence l'influence de la structure chimique des colorants organiques sur l'efficacité de leur dégradation photo catalytique (CuO/Visible) à un type cristallin ; et déduire la corrélation entre la capacité d'adsorption sur le catalyseur CUO et la réactivité photo catalytique. L'oxyde de cuivre (CuO) en tant que type important de semi-conducteur avec faible coût, la toxicité et de bande interdite étroite (1,2-1,7 eV) absorbe la lumière visible pour générer des paires électron-trou (e^- , h^+) avec assez durée de vie de laisser des réactions chimiques se produisent.

Nous nous sommes intéressés aussi à la détermination des conditions optimales de la dégradation et la minéralisation de colorant textile choisi pour cette étude est (Vert malachite). Est un colorant azoïque (-N=N-), le plus important. Ce colorant a été choisi à cause de leur toxicité et leur forte utilisation dans l'industrie textile en Algérie. Les colorants azoïques sont connus pour être parmi les substrats les plus toxiques et cancérigène.

CHAPTER I :

Techniques Expérimentales

I/1 INTRODUCTION :

D'après notre étude sur l'intérêt de la photo catalyse dans la dégradation des composés organiques nous constatons que jusqu'à ce jour les travaux sur ce domaine restent insuffisants, et donc d'après son efficacité, nous choisissons d'effectuer nos expériences environnementales autour de ce sujet c'est intéressant. Ce chapitre présente les modes de fonctionnement et les caractéristiques des composés modèles choisis. Dans la première partie, nous décrivons la mise au point d'un réacteur permettant d'évaluer l'activité photo catalytique de (CuO) supporté en présence de lumière. La cinétique de dégradation du polluant est suivie par spectrophotométrie. Dans la deuxième partie, nous parlons des modes opératoires utilisés dans cette cinétique de dégradation afin de définir les conditions optimales du test photo catalytique dans ce réacteur.

I/2 But du travail :

Il est très important de rappeler dans cette partie l'objectif principal de cette étude, qui est la réalisation expérimentale d'un réacteur photo catalytique pour une éventuelle exploitation dans les domaines des procédés de dépollution de l'eau usée. Ainsi que d'optimisation les conditions de fonctionnement d'un réacteur photo catalytique au niveau du laboratoire (utilisation de la lumière artificielle). Ce travail consiste à étudier la dégradation de l'eau polluée par des polluants non biodégradables (colorant). Ils ont été choisis comme polluants organiques modèles, car ils contiennent un cycle aromatique, comme de nombreux polluants organiques des eaux usées, mais conservent une structure relativement simple. Pour l'essai d'un réacteur innovant adapté sous forme de prototype pour une utilisation dans le domaine de la dépollution des eaux usées on préfère généralement les réacteurs fermés pour la raison suivants :

- Ils occupent une surface moins importante.
- Ils permettent d'éviter la pollution due aux particules en suspension dans l'air.
- Facilite d'utilisation de la lumière artificielle (lampe).
- Leur conception modulaire en facilite l'installation.

Deux principes fondamentaux ayant orienté la conception de ce prototype sont les suivants :

- Utilisation d'un catalyseur supporté permettant d'éviter un post-traitement de filtration du photo catalyseur pour sa récupération et son recyclage.
- Irradiation visible artificielle pour des cinétiques de traitement plus rapides que

les procédés solaires, préférables dans le cas d'une utilisation industrielle.

I/3 Produits Chimique Utilisés :

I/3.1 Zéolitelithe :

➤ Introduction :

Le traitement des eaux polluées est devenu parmi les préoccupations majeures de l'être humain vu son importance pour la survie de chaque espèce vivante sur cette terre. Différentes méthodes de traitement sont mises au point afin de subvenir au besoin quotidien des gens parmi les plus utilisées la décantation, filtration, déphosphoration, adsorption...etc.[4]

Travaux de recherche au cours des dernières années et représente une option pour le traitement de divers types d'effluents de faibles concentrations en métaux. Parmi les matériaux poreux les plus utilisés aujourd'hui les charbons actifs et les Zéolite. Ces dernières font l'objet d'une grande attention de la part des scientifiques, et deviennent des adsorbants stratégiques en termes d'énergie et de développement durable grâce à leur microporosité, leur structure qui est un élément clé pour la mise en œuvre de toutes ces applications industrielles. [4]

➤ Définition :

Les Zéolite sont des aluminosilicates cristallins et poreux, résultant de l'assemblage de contenant tétraèdres SiO_4 et AlO_4 joints par les atomes d'oxygène qu'ils partagent [5].

Cette structure cristalline crée un réseau de pores de tailles uniformes qui distingue les Zéolite des autres adsorbants microporeux .[6]

Il existe de nombreuses structures de Zéolite qui se différencient par l'agencement des tétraèdres SiO_4 et AlO_4 . L'International Zéolitelithe Association (2007) référence à ce jour 176 structures cristallines identifiées par un code à trois lettres. Les Zéolite constituent une importante famille de minéraux : une cinquantaine d'espèces ont été identifiées dans la nature et plus de cent-cinquante Zéolite ont été synthétisées à ce jour.[7]



Figure 1: Zéolitelithe Y

➤ **Structure Chimique :**

AlO₄/SiO₄ tétraédriques

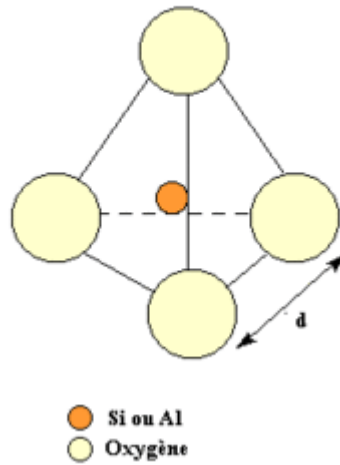


Figure 2:structure chimique (zéolite Y)

I/3.2 Réactives :

Les solutions de composés organiques ont été préparées dans de l'eau distillée :

Hydroxyde de sodium (NaOH) Carlo Erba (98 %)

I/3.2 Le catalyseur :

On appelle catalyseur une substance capable d'augmenter la vitesse d'une réaction chimique.

Un catalyseur peut aussi favoriser une réaction chimique par rapport à des concurrentes.

Le catalyseur n'intervient pas stricto sensu dans l'équation de la réaction concernée. Il n'est pas consommé par la réaction et peut être utilisé indéfiniment s'il n'est pas empoisonné par des impuretés apportées par les substances réactives. Le catalyseur utilisé dans notre travail est l'oxyde de cuivre CuO supporté par le Zéolite.

I/4 Propriétés des oxydes de cuivre :

➤ Oxyde de cuivre :

L'oxyde de cuivre ou, oxyde cuivrique, est un composé chimique de formule CuO . Il s'agit d'un solide noir à structure ionique fondant vers $1\ 200\text{ °C}$ en dégageant un peu d'oxygène.

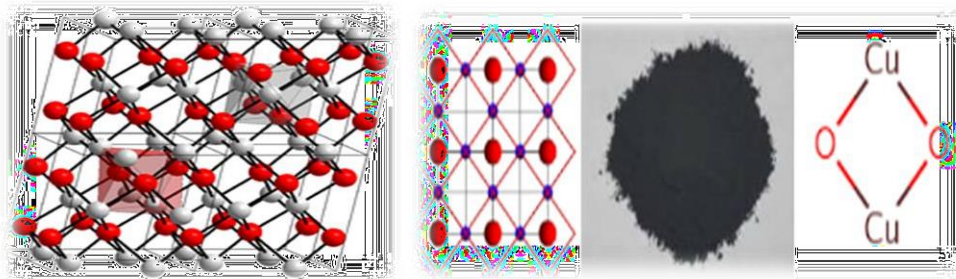


Figure 3: Structure et couleur d'oxyde de cuivre CUO

Son nom : Oxyde ce terme est généralement utilisé pour désigner les composés comportant de l'oxygène. **Cuivre II** la mention "II" indique que le cuivre est à l'état d'oxydation +II. Il est nécessaire de préciser ce "II" afin de le distinguer de l'oxyde de cuivre I de formule Cu_2O . Il est aussi appelé oxyde cuivrique. C'est un minéral présent dans certaines roches et désigné sous le nom de ténorite.

➤ **Composition :** L'oxyde de cuivre est une association d'atomes de cuivre (Cu) et d'atome d'oxygène (O) en proportions égales.

Tableau 1: Quelques caractéristiques physico-chimiques de composé étudié.

Formule	CuO
Nom IUPAC	Oxyde de cuivre
Masse molar	79,545 g/mol
Densité	6,31 g/cm³
Point de fusion	1 326 °C
Point d'ébullition	2000 °C

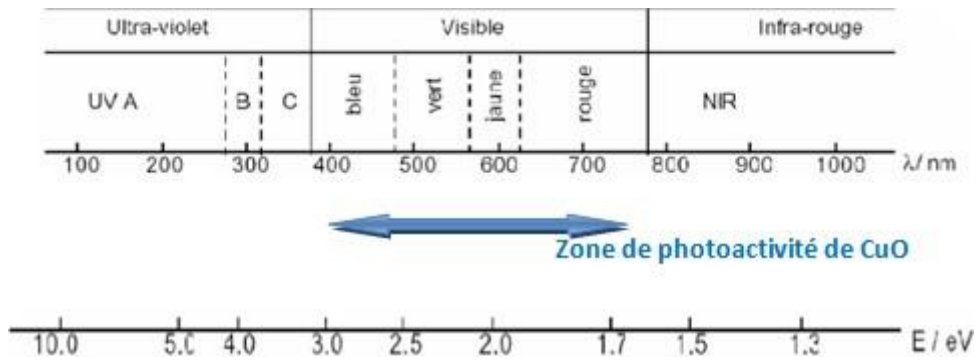


Figure 4 : La longueur d'onde d'activation de CUO

➤ **L'élément de cuivre :**

Le cuivre est un élément de transition de numéro atomique $Z = 29$, de symbole Cu. Le corps simple cuivre est un métal caractérisé par deux degrés d'oxydation stables +I et +II, il possède des conductivités électrique et thermique particulièrement élevées qui lui confèrent des usages variés. Il intervient également comme matériau de construction et entre dans la composition de nombreux alliages, les cupro-alliages. Le cuivre présente deux oxydes : l'oxyde cuivrique (CuO) et l'oxyde cuivreux (Cu_2O). Ils ont des propriétés physiques différentes, des couleurs différentes et des structures cristallines aussi différentes.

➤ **Sulfate de cuivre hydrate :**

Le sulfate de cuivre est formé par la combinaison d'un ion cuivre (Cu^{2+}) et d'un ion sulfate (SO_4^{2-}). Il a donc pour formule : CuSO_4 .



Figure 5 : sulfate de cuivre hydrate $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

I/5 Matériels et méthodes :

I/5.1 Matériels utilisés :

Bécher (250ml ;1000ml), erlenmeyer(1000ml), pro pipette, pipette graduée 10ml ; agitateur,

biromantique, pissette, éprouvette, verre de monter, stade fer, tuyau de caoutchouc, Büchner, fuel, entonnoir, fiole jaugée(50ml,1000ml), papier filtre, les membrane, papier aluminium.

I/5.2 Equipement de laboratoire :



Figure 6:Four tubulaire à 3000 °C



Figure 7:étuve

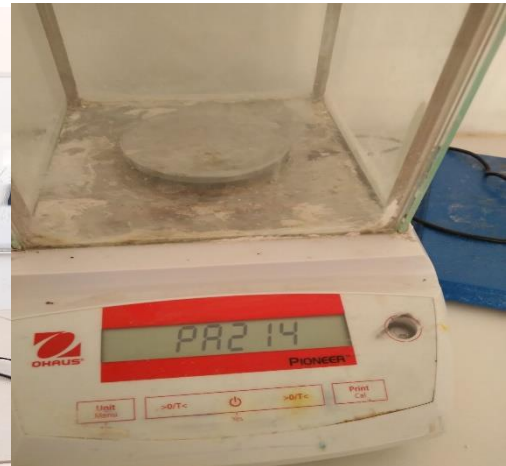


Figure 8:balance électronique



Figure 9:uv visible

I/6 Préparation des échantillons :

I/6.1 Préparation catalyseur :

La méthode d'imprégnation est l'une des techniques de préparation qui permet d'obtenir des catalyseurs ayant une résistance mécanique importante et une bonne dispersion de la phase active. Cette méthode peut être définie par le dépôt à partir d'une solution, d'un précurseur adéquat et/ou des agents actifs sur le support choisi (Zéolite). Cette méthode a été sélectionnée pour la préparation de nos catalyseurs. Elle comporte les étapes suivantes : dissolution, agitation, filtration, séchage, et calcination.

Pour préparer le catalyseur, On met 5,35 g de sulfate de cuivre On a dissous dans 100 ml d'eau distillée, puis 4 g de nano-Zéolite NaX a été ajouté à cette solution sous continu agitation pendant 24 h. Le solide obtenu CuO / nano-Zéolite X a été filtré, lavé avec de l'eau distillée trois fois et enfin séché à (110) C° pendant 30 min dans un four à air. Pour la préparation de CuO / nano Zéolite X, l'obtenue CuO-Zéolite a été calcinée à 450 C° pendant 6 h. La poudre résulte du catalyseur du couleur bleu ciel, et est réutilise pour traiter une nouvelle solution de polluant (1 er cycle, 2ème cycleetc.).



Figure 10:cuo-nanozéolite.

I/6.2 Préparation de solution mère :

La solution mère en vert malachite (500 ppm) a été préparée par dissolution respective de leur sel dans l'eau distillée. Les solutions filles devant servir à l'analyse, ont été obtenues par des dilutions successives jusqu'à concentration désirée (12,5ppm). Cette préparation est suivie d'une homogénéisation, sur une plaque à agitation magnétique, tout en évitant le contact avec la lumière du jour. La courbe d'étalonnage de colorant a été établie pour déterminer la concentration résiduelle pour la technique expérimentale.

I/6.3 Photo catalyseurs :

Les photo catalyseurs ont la propriété d'absorber l'énergie lumineuse supérieure ou égale à la largeur de la bande interdite (énergie de gap optique) pour exciter des électrons de la bande de valence vers la bande de conduction. Ce mécanisme sert pour de multiples applications telles que les cellules photovoltaïques, la catalyse chimique, le traitement de surface et de désinfectant. Il existe une grande variété de photo catalyseurs solubles ou non dans un milieu réactionnel (Table 1) pouvant être adaptés à la photocatalyse hétérogène. Le choix d'un photo catalyseur dépend de sa non-toxicité, de sa stabilité et surtout de sa gamme spectrale d'absorption, c'est-à-dire celle correspondant aux photons disponibles pour la photo excitation et donc potentiellement pour le processus photo catalytique. Le choix du photo catalyseur résulte donc du domaine de longueur d'onde capable d'initier ce processus

I/7 Photo catalyse :

La photo catalyse repose sur le principe d'activation d'un semi-conducteur à l'aide de l'énergie apportée par la lumière. Le semi-conducteur est considéré comme étant un catalyseur. Son principe est proche de la catalyse hétérogène où la réaction d'oxydoréduction se passe à la surface du catalyseur.

La photo catalyse consiste en l'absorption par un semi-conducteur d'un photon d'énergie au moins égale à la largeur de la bande interdite provoquant l'éjection d'un électron de la bande de valence vers la bande de conduction et formation d'une lacune (ou trou) dans la bande de valence. La présence d'un couple d'oxydoréduction approprié entraîne des réactions entre l'électron photo généré et des espèces adsorbées réductibles, et entre le trou et des espèces adsorbées oxydables.

Tableau 2: Différents photo catalyseurs et leurs énergies de gaps optiques [8]

Semi-conducteur	E_g (eV)	λ_{max} (nm)
TiO ₂	3,2	388
SnO ₂	3,9	318
ZnO	2,8	443
ZnS	3,7	336
WO ₃	2,8	443
CdS	2,5	497
CdSe	1,7	730
GaAs	1,4	887

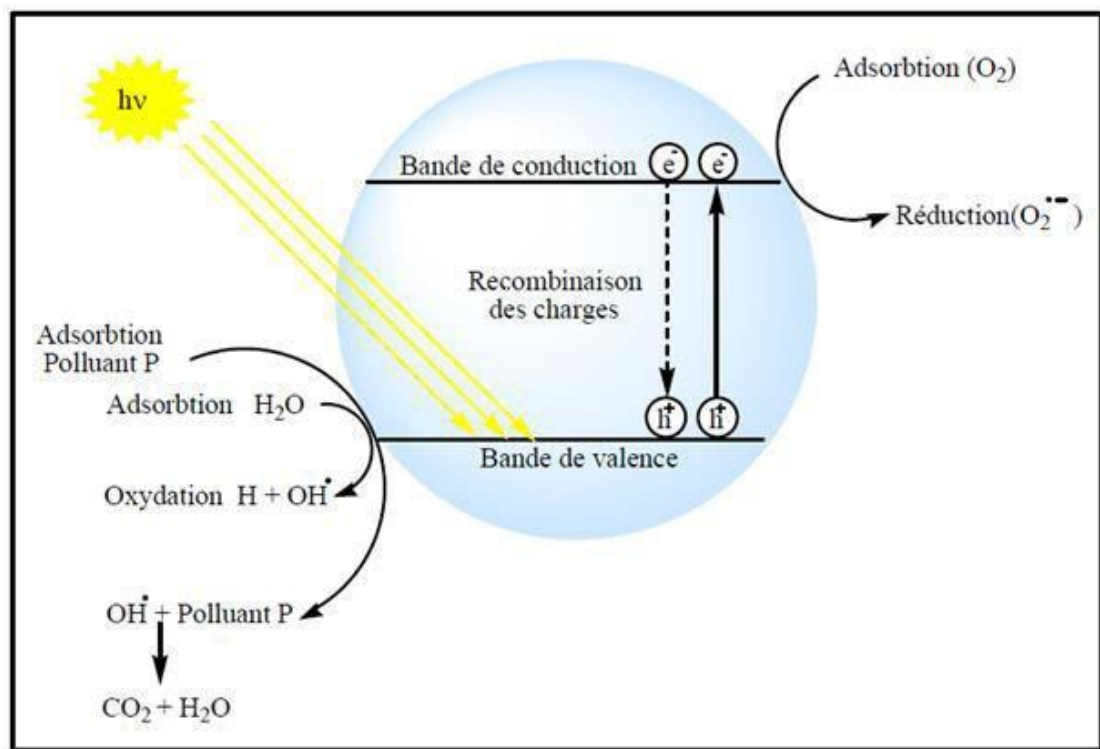


Figure 11: Principe de la photo catalyse

➤ **La photo dégradation indirecte ou Photo catalyse :**

Cette dernière a lieu lorsque la molécule considérée est impossible à dégrader directement par les UV. Dans ce cas, il devient nécessaire d'utiliser un catalyseur qui sera excité par les UV pour donner des espèces très réactives.[9]

❖ Deux types de photo catalyse peuvent être envisagés :

- Photo catalyse homogène
- Photo catalyse hétérogène

➤ **Photocatalyse hétérogène :**

Au cours des dernières années, la recherche dans le domaine de la photo catalyse a connu un progrès considérable. Aujourd'hui, elle se présente comme une technologie en devenir, donnant lieu à des recherches et à des applications dans le monde. Elle offre le grand avantage par rapport à d'autres techniques en usage de permettre la minéralisation totale des polluants, tout en respectant l'intégrité de l'environnement.

➤ **Définition de la photo catalyse hétérogène :**

La photo catalyse hétérogène est un procédé de dépollution de l'eau et de l'air. Elle consiste à dégrader plusieurs composés organiques sources de pollution tels que : les colorants, solvants, engrais, pesticides composés organiques volatiles (COV) etc. Cette dégradation peut être totale (minéralisation totale des polluants) ou partielle (génération de produits intermédiaires). En réalité,

le terme de photo catalyse est plus large, il ne repose pas sur une action catalytique de la lumière, mais plutôt sur une accélération de la photo réaction par la présence d'un catalyseur. Le terme de photo réaction est parfois remplacé par réaction photo induite ou par réaction photo activée .[10]

La photo catalyse hétérogène est un processus qui repose sur l'excitation d'un semi-conducteur (catalyseur) par un rayonnement lumineux conduisant à la création de paires électron/trou. Ces derniers entrent en réaction avec les produits organiques adsorbés sur la surface du semi-conducteur. Ainsi, la photo réaction devient facile et voit sa vitesse accélérée. Le processus de la photo catalyse hétérogène peut se décomposer en 5 étapes indépendantes comme tout procédé de catalyse hétérogène :

➤ **Transfert des réactifs vers la surface du catalyseur :**

La diffusion, processus physique, tend à égaliser les concentrations dans la phase fluide. Un courant de diffusion s'établit donc au voisinage de l'interface solide/fluide, lorsque la consommation des réactifs sur la surface et la formation de produits provoquent dans cette région des gradients de concentration. En régime permanent, le flux J_i (en mol. $s^{-1}.m^{-2}$) d'une substance (vers la surface du catalyseur) est proportionnel au gradient de concentration C_i de cette substance. Le facteur de proportionnalité, appelé coefficient de diffusion est beaucoup plus faible dans les liquides que dans les gaz. Ce qui s'explique par la loi de Fick dont l'expression est la suivante :

$$J_j = -D_{ij} \rho \frac{dC_j}{dx} \dots\dots\dots (I.4)$$

La loi exprime une relation linéaire entre le flux de matière et le gradient de concentration decelle-ci

Avec :

J_j : flux massique (Kg. $m^{-2}. S^{-1}$).

ρ : Masse volumique (Kg. m^{-3}).

D : coefficient de diffusion binaire ($m^2.S^{-1}$).

C_j : Fraction massique.

Adsorption des réactifs sur le catalyseur

L'adsorption se traduit par des ruptures de liaisons intramoléculaires et formation de liaisons avec la surface. Les espèces adsorbées constituent des intermédiaires actifs qui réagissent entre eux.

Interactions entre réactifs adsorbés à la surface

Il est difficile de connaître les réactions qui se produisent à la surface du catalyseur. En effet, les réactions sont généralement trop rapides malgré les progrès des méthodes analytiques. D'autre part, on n'est jamais certain d'avoir identifié toutes les espèces adsorbées ~~réelles~~ réellement dans une transformation.

Désorption des produits de la surface catalytique

Une réaction catalytique est une suite de réactions élémentaires et les sites actifs doivent être

régénérés après désorption des produits.

Transfert des produits quittant le catalyseur

En conclusion, la catalyse est caractérisée par une grande spécificité dans l'interaction entre les molécules et le solide. Les étapes de la dégradation photo catalytique d'un polluant organique peuvent être représentées de manière globale par la figure 11.

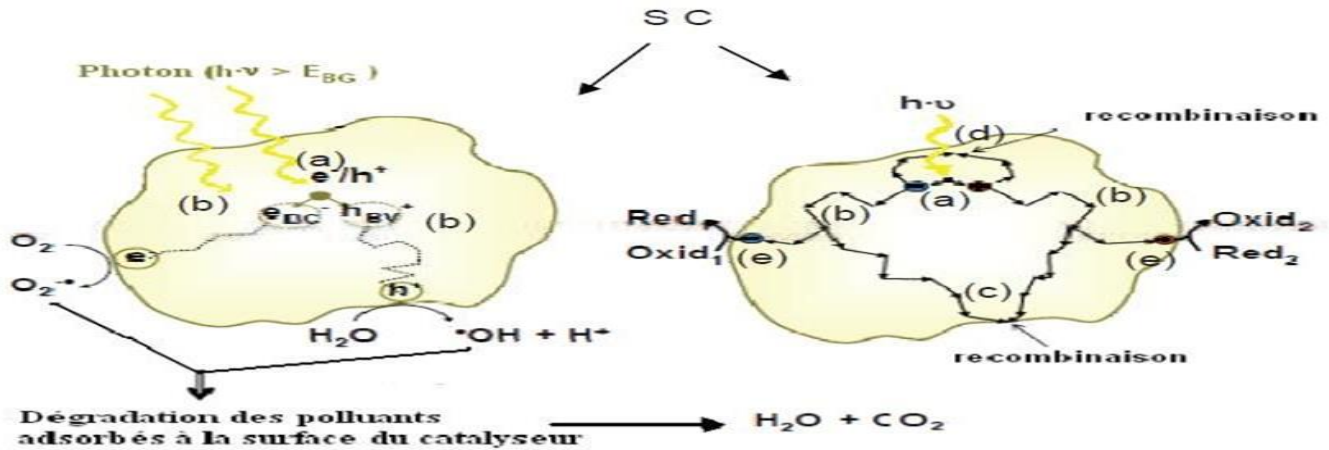


Figure 12: Schéma de principe de la photo catalyse. [11]

- A-(a) Absorption des photons et formation d'une paire (e-/h+).
- B-(b) Migration de la paire (e-/h+) dans le catalyseur.
- C-(c) Recombinaison de la paire (e-/h+) en surface de la particule.
- D-(d) Recombinaison de la paire (e-/h+) dans le bulk de la particule.
- E-(e) Oxydoréduction des espèces adsorbés à la surface

I/8 Caractérisation :

I/8.1 La diffraction des rayons X (DRX) :

Complément indispensable de l'analyse chimique élémentaire dans le cadre de l'identification de composés, la diffraction X permet la caractérisation fine des matériaux cristallisés massifs ou sous forme de poudre : métaux, minéraux, céramiques, composés pharmaceutiques, complexes organométalliques, matériaux métallo-organiques...etc. [12]

➤ **Principe :**

Les rayons X sont diffusés sans perte d'énergie par des particules de la matière chargée électriquement et principalement par les électrons. Dans les solides cristallins. Où les particules sont disposées de façons périodiques, la quantité de rayonnement diffusé n'est importante que dans les directions pour les rayons diffusés sont en phase. On dit alors qu'il ya diffraction. [12]

L'observation d'un rayonnement diffracté est donc soumise à des conditions relatives à l'existence d'interférence constructives ou cohérence. La loi de Bragg établit la condition essentielle à la diffraction à savoir : deux rayons diffusés par un cristal sont en égale à n fois (n=nombre entier) leur

longueur d'onde :

$$2d \sin \theta = n\lambda \dots \dots \dots (I)$$

Avec :

λ : longueur d'onde de rayonnement utilisé ; θ : l'angle de réflexion ;

d : distance réticulaire entre deux plans atomique adjacents d'une même famille.

n : l'ordre de réflexion Cette relation à partir des valeurs de l'angle d'incidence de déterminer les équidistances des différentes familles de plans caractéristique du matériau analysé. [12]

I/8.2 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) :

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier est une méthode d'analyse basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé, elle permet de détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques présente dans le matériau. [13]



Figure 13: spectroscopie IR

➤ **Principe de la méthode en Transmission :**

Les mesures de transmission sont intuitives et simples. Cependant, la majorité des échantillons sont trop épais pour être directement mesurés et nécessitent une préparation préalable. Ces méthodes de préparation sont dans la plupart des cas destructrices. Les échantillons sous forme liquide ou pâte sont généralement les plus faciles à mesurer. Les échantillons gazeux nécessitent une cellule à gaz possédant une longueur de trajet suffisante pour détecter le(s) composant(s) cible(s). Les échantillons solides (à l'exception des films minces) sont ceux qui nécessitent la plus grande préparation préalable (la méthode la plus connue étant celle de la pastille de KBr). Lors des mesures en transmission, on mesure la quantité d'énergie I sortant de l'échantillon par rapport à la quantité d'énergie initiale

I_0 du faisceau IR.[14]

On définit ainsi le facteur de transmission T par :

$$T = I / I_0 \dots\dots\dots \text{II}$$

On définit le pourcentage de transmission (transmittance) :

$$I(T\%) = 100 * I / I_0 \dots\dots\dots \text{III}$$

La mesure de la transmittance n'est pas une fonction linéaire de la concentration. Cependant, la transmittance peut être convertie en temps réel en absorbance par tous les instruments (IRFT) selon la relation suivante : $A = \log(I_0 / I) = \log(T) \dots\dots\dots \text{IV}$

La mesure en transmission nécessite l'utilisation de supports transparents en infrarouge tels que les sels de métaux alcalins (bromure de potassium KBr, séléniure de zinc ZnSe ou encore fluorure de calcium CaF2). [14]

I/8.3 Microscopie électronique à balayage (MEB) :

La microscopie électronique à balayage est une méthode d'analyse qui donne des informations sur le relief de l'échantillon, la morphologie, la microstructure des particules. Elle est basée sur l'interaction entre un faisceau d'électron et une matrice cristalline ou non. Le faisceau d'électron secondaire ou celui des électrons rétrodiffusés est utilisé pour obtenir une image de l'échantillon irradié avec une résolution de l'ordre 0.01 micron. [14]

➤ **Principe :**

Le principe consiste à effectuer un balayage sur une aire carrée de surface réglable de l'échantillon, à l'aide du spot d'un oscillographe cathodique en balayage synchrone, avec un signal lié à la détection d'une émission de l'échantillon. On note que l'image est formée point par point et ligne par ligne. [15]

I/8.4 Spectrophotométrie UV/visible :

➤ **Rappels théoriques :**

Nous avons suivi la technique photo catalytique, et la détermination de la concentration des polluants, et la détermination des densités optiques des solutions du polluant, à différents temps de réaction par spectrophotométrie dans le domaine de visible, Les mesures reposent sur la loi de Beer-Lambert (voir la relation (1)) qui relie, moyennant certaines conditions, l'absorption de la lumière par un composé à sa concentration :

$$A = \epsilon \cdot C \cdot L = T_0 / I \dots\dots\dots \text{Eq (1)}$$

Pour mesurer la concentration d'une espèce donnée par cette méthode, il faut soit une solution pure,

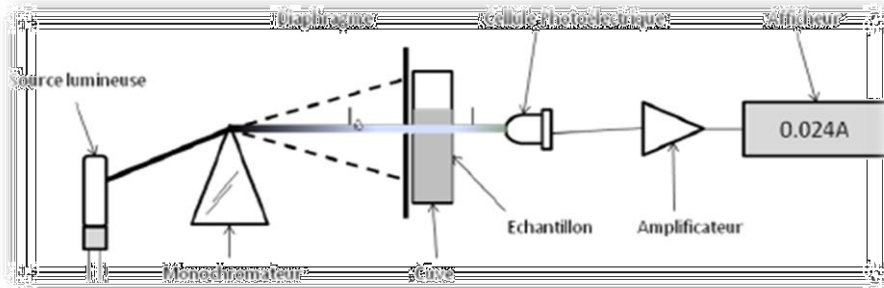


Figure 14: Principe du spectrophotomètre UV-visible mono faisceau.

soit connaître les concentrations des autres espèces présentes. Le coefficient d'extinction molaire d'une molécule dépend de la longueur d'onde considérée ; la longueur d'onde choisie pour effectuer la mesure est généralement celle pour laquelle le coefficient est le plus élevé, ainsi la sensibilité de la méthode est maximale. La facilité et la rapidité d'utilisation sont les avantages de cette méthode. Un spectrophotomètre visible est constitué de trois parties distinctes : la source, le système dispersif et le détecteur (voir la (figure 13)).

- **Source lumineuse** : elle est constituée par une lampe à décharge au deutérium utilisée dans le domaine de longueurs d'onde 500 nm et, pour la partie visible de spectre, par une lampe à filament de tungstène.
- **Monochromateur** : l'élément de base est un prisme, un réseau ou un filtre coloré. Le rôle du monochromateur est d'isoler le rayonnement sur lequel on fait la mesure. Il est composé principalement d'un système dispersif, d'une fente d'entrée et d'une fente de sortie.
- **Cuve** : elle contient soit l'échantillon soit la référence. Elle doit être transparente aux radiations étudiées. Dans le domaine de visible, les cuves sont en quartz, elles ne peuvent être ni en verre ni en plastique.
- **Détecteur** : il est composé par une photodiode (semi-conducteur), une barrette de diodes ou un photomultiplicateur. Le domaine spectral de l'UV/Visible est largement exploité en analyse quantitative.

I/9 MODE OPERATOIRE

I/9.1 Critère de choix de polluant modèle :

Les recherches faites sur la destruction des polluants organiques en phase aqueuse s'intéressent le plus souvent aux composés peu biodégradables au traitement physico- chimique, nous comptons parmi eux les composés aromatiques. Le polluant choisis pour cette étude est vert malachite.



Figure 15:vert malachite

Ce produit présent dans les eaux usées industrielles, en particulier celle des industries chimiques, Préparation des encres, teinture du cuir et des fourrures, l'industrie des papiers et parchemin, colorants pour les emplois médicaux et cosmétiques.....etc.). Cette grande diversité de sources de contamination implique l'utilisation de technologies de purification créatrices.

Tableau 3:Quelques caractéristiques physico-chimiques de composé organique étudié

Non Usuel	Vert malachite
Structure	
Masse Molaire	364,911g/mol
Solubilité dans l'eau	110 g/l (24°C)
Utilité	Textile
Tension de vapeur	Saturante
	620nm

Formule bruteC₂₃H₂₅ClN₂ [Isomères] (sel)

Ce composé à (98-99) % de pureté) Notre choix se base sur la fréquence de ce polluant dans les eaux résiduaires issues des industries diverses et ceci aussi est due à :

- Leur présence dans de nombreux effluents industriels .
- Leur non biodégradabilité .
- Leur solubilité élevée dans l'eau.
- La possibilité de les analyser par spectroscopie visible.
- La faiblesse de leurs tensions de vapeur.
- Leur structure diazoïque neutre.

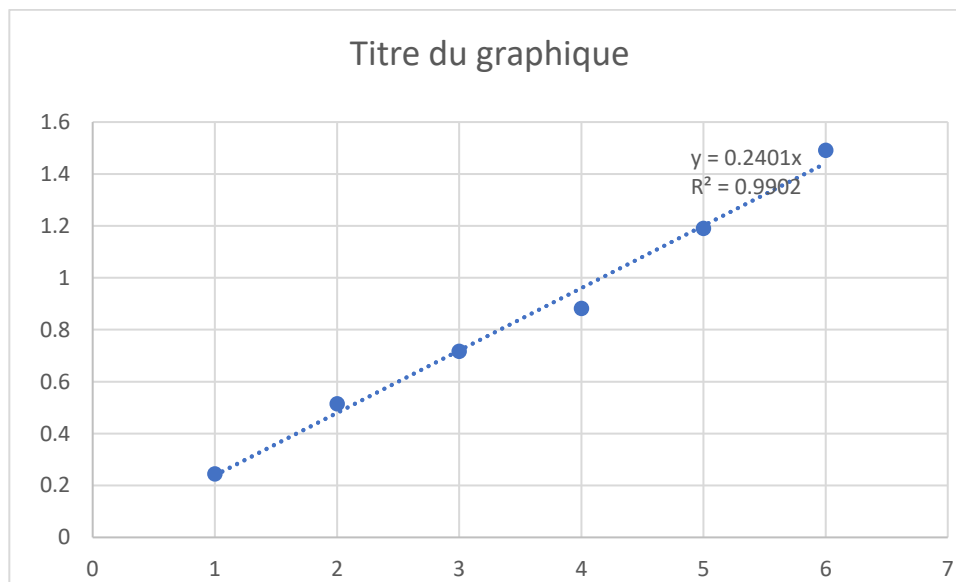


Figure 16: Courbe d'étalonnage du VM à 620 nm

- **Equation courbe : $y = 0,2401x$ un coefficient de régression**
- **Un coefficient de régression $R^2 = 0,9902$**

➤ **Choix du milieu de pollution :**

Toutes les expériences sont effectuées à partir de solutions préparées dans l'eaudistillée, il a été choisi comme milieu de pollution, et ceci pour isoler nos polluants et savoir mieux leur comportement dans le milieu. Elle est caractérisée

➤ **Choix de la source lumineuse :**

La vitesse de réaction photo catalytique dépend de l'intensité du flux de photon. L'intensité photonique est régie principalement par deux principaux paramètres :

- La puissance du rayonnement lumineux.
- La distance entre la source d'émission lumineuse et le photo catalyseur (la distribution spectrale de la lumière émise par cette source).

Il existe différents types de sources lumineuses dont le spectre d'émission, la puissance et la géométrie sont variables. Ceci permet de choisir la source la mieux adaptée à la réaction considérée.

-Les sources lumineuses les plus utilisées en photocatalyse sont :

- La lumière solaire (naturelle),
- La lumière créée par des lampes (artificielles).

➤ **La lumière artificielle :**

La source de lumière est un facteur très important dans l'élaboration de réacteur photo catalytique. Différentes lampes permettent la génération de radiations pour différents domaines de longueurs d'onde. Le choix d'une lampe se fait suivant l'énergie de réaction requis dans le processus.

Il existe plusieurs types de source de radiation [figure 16](#)[16]

En photocatalyse, les lampes à arcs ainsi que les lampes fluorescentes sont fréquemment utilisées

- Solides incandescents
- Arcs à vapeur de mercure basse pression
- Arcs à vapeur de mercure haut pression
- Arcs à vapeur de sodium basse pression
- Arcs à vapeur de sodium haut pression
- Arc au xénon
- Arc au krypton
- Lampes fluorescentes
- Lampes fluorescentes actiniques

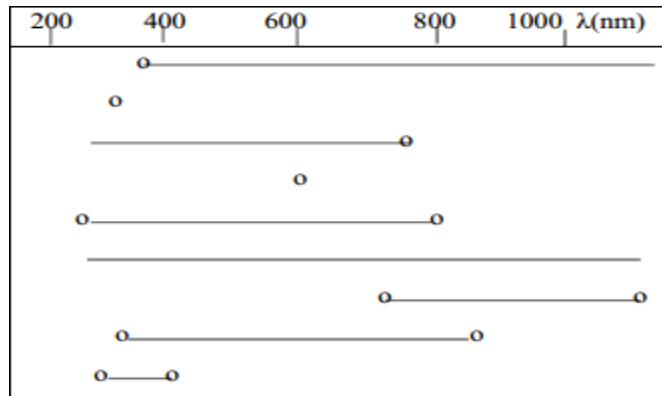
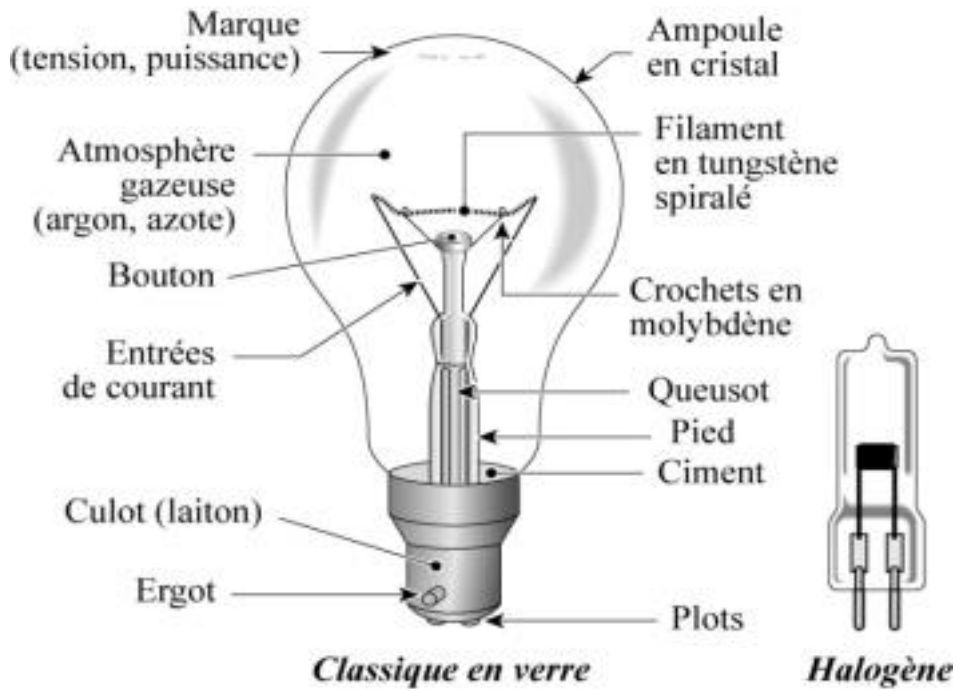


Figure 17: Zones d'émission de quelques sources lumineuses

pour différentes raisons : en utilisant le mercure ou le xénon, le spectre d'émission est très proche du spectre solaire. De plus, ces lampes émettent peu de chaleur par rapport aux autres lampes (incandescence et laser).

Le choix d'un type de source lumineuse sera dicté par :

- La bonne coïncidence entre le spectre d'absorption du réactif et le spectre d'émission de la source ;
- Le flux photonique émis par la source dans le domaine spectral utilisé ;
- La géométrie de la source qui est étroitement liée à la géométrie du réacteur [17]



a Lampes à incandescence et halogène

Figure 18: la lampe utilisée Philips 100W a fil tungstène

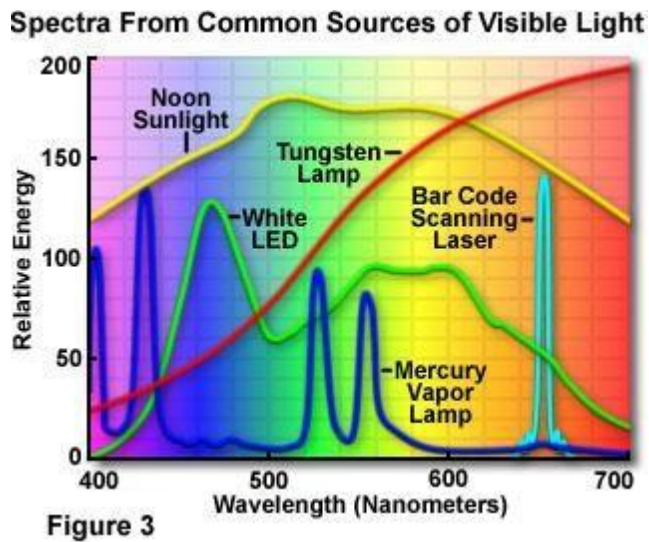


Figure 19: Spectre d'émission de la lampe visible a fil Tungerténe

I/10 Démarche Expérimentale :

En Photo catalyse, le mode opératoire comporte les étapes suivantes :

- La préparation des solutions en colorant.
- L'introduction du support dans les différents erlenmeyers.
- La mise en agitation (300-700 tour/min) sans chauffer.
- L'analyse du filtrat pour spectrophotomètre UV/ visible.

En photochimie (photolyse et procédé d'oxydation avancé), le mode opératoire est simple et comporte les étapes suivantes :

- L'introduction des solutions des deux colorants dans le réacteur (100 ml).
- L'irradiation continue de ces solutions à 620 nm.
- Analyse par spectrophotométrie UV/visible.

Dans les deux cas, le nettoyage de toute la verrerie, a été réalisé par l'eau distillée. Les résultats expérimentaux obtenus dans cette recherche ont été recommencés plusieurs fois afin de s'assurer de leur reproductibilité. Donc ces résultats ne sont que des moyennes.

➤ Déroulement de l'expérience :

Toutes les expériences ont été réalisées à température et pression ambiantes. Le déroulement typique d'une expérience consiste à mettre en route l'illumination en même temps que l'alimentation en liquide pollué. Dans de telles conditions la surface catalytique n'est pas saturée en réactif avant l'irradiation du catalyseur. Nous avons suivi ce plan de travail :

La préparation des solutions des polluants ; l'introduction du catalyseur (CuO-nano/Zéolite).

Les solutions du polluant sont agitées en même temps d'irradiation ; A des variables de temps réguliers (chaque expérience : 30min, 1h, 4h, 24h), un échantillon est prélevé afin de le soumettre aux différentes analyses. D'abord, celui-ci subit une mesure de pH (7.5) et ensuite analysé par spectroscopie (620nm).

Pour s'assurer de la reproductibilité des résultats expérimentaux obtenus, les analyses ont été répétées plusieurs fois.

I/11 Protocole Expérimental :**➤ Dispositif expérimental (adsorption) :**

Nous avons utilisé le montage expérimental schématisé sur la [figure 19](#).

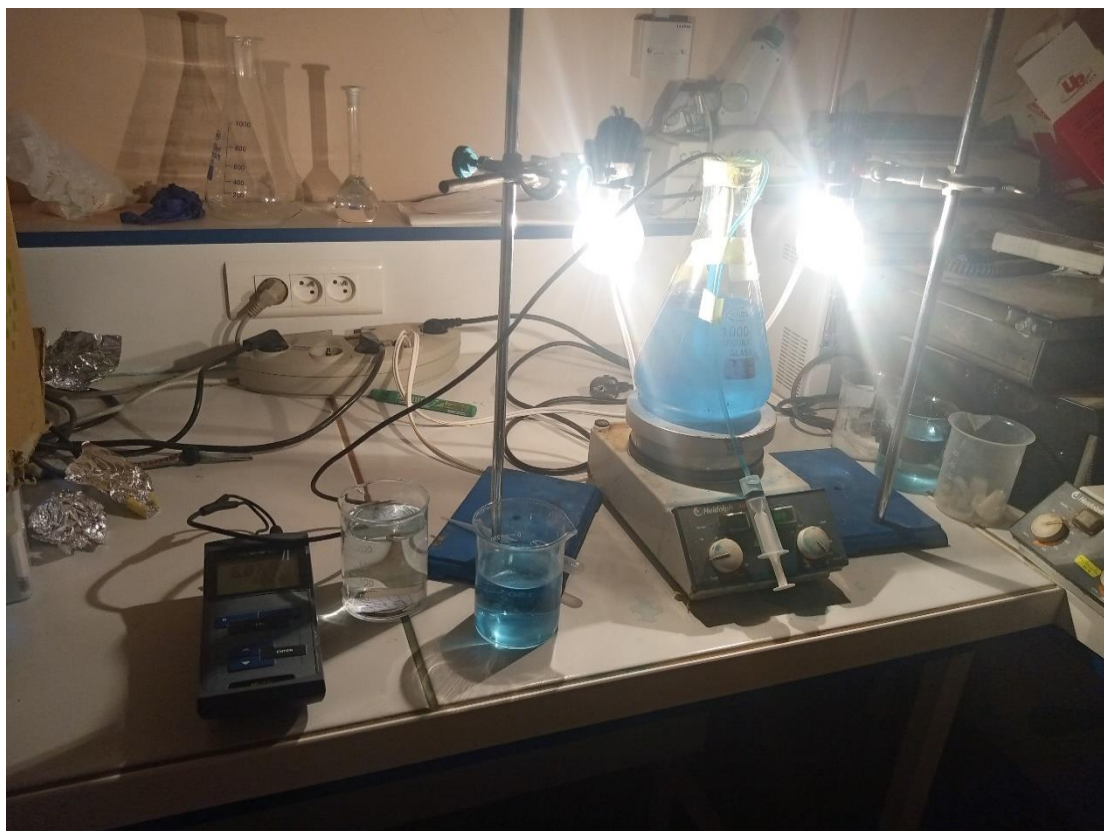


Figure 20:le montage expérimental

Ce protocole est constitué : un erlenmeyer-agitateur -ph mètre -lampe Philips 75W. La solution a été préparé comme suivant :

Peser **0.1g** de CuO/nano-Zéolite. + **50 ml** de solution pollué VM.

Cette solution ayant une concentration de (12,5 ppm), puis ajouter quelque goutte de l'hydroxyde de sodium NaOH afin d'augmenter de la solution jusqu'à (PH=7.5), mettre le tout dans un erlenmeyer (réactifs et/ou produits de la réaction). La source de la lumière (lampe) placé en potence à un distance 15 cm pour permet une activation optimale du catalyseur, Un agitateur pour homogénéiser la solution à dégrader et faciliter l'adsorption et la désorption des molécules sur la surface du catalyseur. L'ensemble de la mise en place (erlenmeyer / agitateur / lampe) a été contenu dans une boîte en carton airé et couverte par aluminium pour permettre la réflexion du rayonnement ambiant dans ~~tu~~ les façons. Des dispositifs expérimentaux de formes différentes, ont été utilisés :

➤ **Dispositif expérimental 1 :**

L'adsorption : réalisée par présence de catalyseur et l'absence de lumière Avant VM l'expérimentation photo catalytiques, le degré d'adsorption de surface Colorant VM sur la surface du photo catalyseur CuO-NX a été mesuré dans l'état sombre. Une appropriée quantité de photo catalyseur (0.1 g / L) a été ajouté à 50ml d'un mélange d'une solutionde (12,5 ppm par rapport à composant) avec un rapport V / V de 1 : 1. La suspension a été agitée à des intervalles de temps réguliers. La concentration de colorant dans le mélange après le processus d'absorption a été mesurée par spectrophotométrie.

➤ **Dispositif expérimental 2 :**

- **La photolyse directe :** présence de lumière et absence de semi-conducteur La photolyse directe du même mélange a également été étudiée soumettant sous lampe l'irradiation en l'absence d'un photocatalyse.

➤ **Dispositif expérimental 3 :**

- **La photocatalyse :** le dispositif expérimental mis en place pour la décolorisation photocatalytique consistait en des suspensions de 0,1 g / L dans la photo catalyseur 1:1 V/ Vdesolution aqueuse de colorant VM (50 ml,12,5 ppm). La suspension a été irradiée sous la lumière artificielle visible. Au cours de l'irradiation, le dispositif a été réalisé par série d'expériences différentes :

Variable de temps :(30min, 1h, 1h30min, 2h, 2h30min, 3h, 3h30min, 4h ,15h)

Variable de ph :(9,6)

Variable de masse : (0,1 ;0,5 ;1) mg/L

Variable de concentration : (12,5-25-30) mg/L



Figure 21: Dispositif expérimental

La suspension a été échantillonnée au régulier intervalle de temps. Avant l'analyse, la suspension aqueuse a été centrifugés pour éliminer les particules solides de catalyseur en suspension Puis le spectre d'absorption de solution claire a été enregistrée et la dégradation a été calculée en fonction de la variation de l'intensité au (λ max) correspondant de colorant à 620 nm pour le VM qui n'a pas changé après l'expérience. L'efficacité de la décoloration de colorant a été calculée par la suite équation :

$$\text{Décoloration}\% = (A_0 - A/A) \times 100$$

Où A_0 et A sont les valeurs d'absorbance initiale et finale de chaque un colorant qui se rapportent respectivement à la première (C_0) et finale (C), les concentrations en fonction de l'équation de Beer-Lambert. Pour quantifier l'étendue de la minéralisation, COD a été mesuré à l'heure habituelle intervalles en utilisant la méthode reflux titrimétrie fermée.

CHAPTER II :

Résultats et Discussion

II/1 Introduction :

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats relatifs à la caractérisation du photo catalyseur préparé L'Oxyde de cuivre/Zéolite en poudre et de leur application sur la dégradation photo catalytique de vert de malachite. Pour ce faire, nous avons déterminé successivement :

- 1- La caractérisation du photo catalyseur préparé CuO/Zéolite par les méthodes suivantes
 - Infrarouge
 - DRX
 - MEB

- 2- Faisabilité d'une décoloration photo catalytique du colorant :
 - L'adsorption
 - Photolyse
 - Photocatalyse

- 2- L'influence de paramètres tels que la concentration initiale du substrat et la masse de photo catalyseur, Ce qui permettra de bien situer l'efficacité du support par rapport à ces paramètres.

II/2 caractérisation du photo catalyseur

II.2.1 Caractérisation par infrarouge

Spectres FT-IR du Zéolite parent, et la forme calcinée (CuO/Zéolite) ont été étudiées dans la plage de nombres d'onde de 4000 à 400 cm^{-1} les résultats sont illustrés à la figure II.1 et la figure II.2. Comparaison des spectres de Zéolite et les échantillons CuO/Zéolite montrent quelques changements en entrant le CuO dans la structure du Zéolite. Le plus fort pic de vibration large a été observé à 978-1100 cm^{-1} qui peut raisonnablement être attribué à la T-O (T : Si ou Al) modes d'étirement [18, 19] et peut également se chevaucher avec le -Al-O- et -Al-O-Si- les vibrations d'étirement [19]. Le plus d'importantes bandes de structures Zéolitelitique sont résumées dans II.2. Les spectres montrent également un léger déplacement du T-O-T ou du O-T-O vibrations d'étirement du cadre (environ 1000 cm^{-1}) et illustre également l'effet de l'entrée de CuO sur le cadre Zéolite [20, 21]. La bande d'absorption est apparue à 1634 cm^{-1} pourrait être attribuée à la vibration de flexion de l'eau Zéolitelitique. L'étirement les modes impliquant principalement les atomes tétraédriques sont assignés dans le région de 754 et 673 cm^{-1} [22]. Breck a montré que lorsqu'un cation métallique de transition pénètre dans la structure Zéolitelitique au cours d'un processus d'échange d'ions, seuls quelques changements ont lieu dans les bandes qui sont situés sur le côté droit de l'étirement T-O-T ou O-T-O vibrations [23]. Nos résultats montrent un bon accord avec le Breck résultats. Par exemple, les bandes entre 754 et 587 cm^{-1} dans le Le spectre Zéolite a été converti en une bande plus large

centré à 598 cm^{-1} dans le spectre CuO/Zéolite. Ceci montre chargement d'une grande quantité de CuO dans la structure de Zéolite au cours du processus d'échange d'ions. Vaseem et al. a étudié les caractéristiques structurales et photo catalytique s de CuO et a conclu que les bandes situées à 432, 526 et 596 cm^{-1} appartiennent à la phase monoclinique de CuO[24] [25]. La présence de la bande à 598 cm^{-1} est en bon accord avec ses résultats indiquant la formation de CuO dans la structure de Zéolite après processus de calcinations. D'après la littérature le Cu dans la forme échangée se lie à l'atome d'oxygène de la structure de Zéolite et forme des particules semi-CuO qui absorbent les photons IR à 439 et 605 cm^{-1} [26]. Le deuxième groupe de bandes, qui sont sensibles aux liens entre le mode tétraédrique de disposition des unités secondaires structurales dans la Zéolite, se produit dans la région de $500\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ [27].

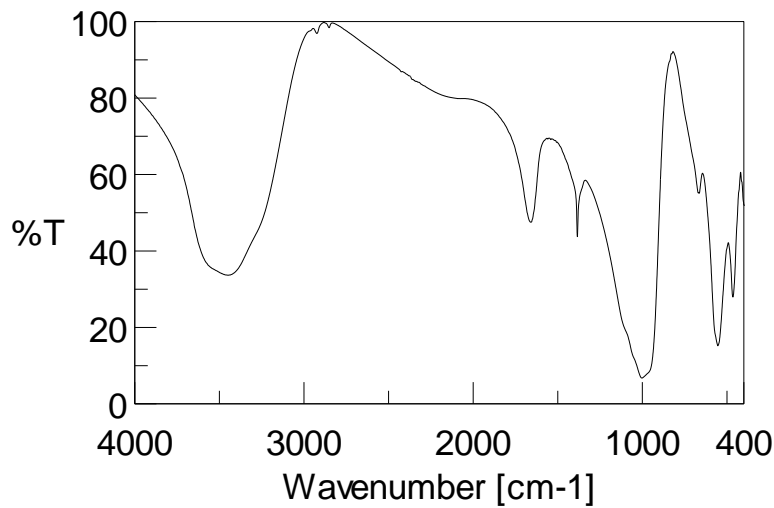


Figure 22: spectre infrarouge de Zéolite

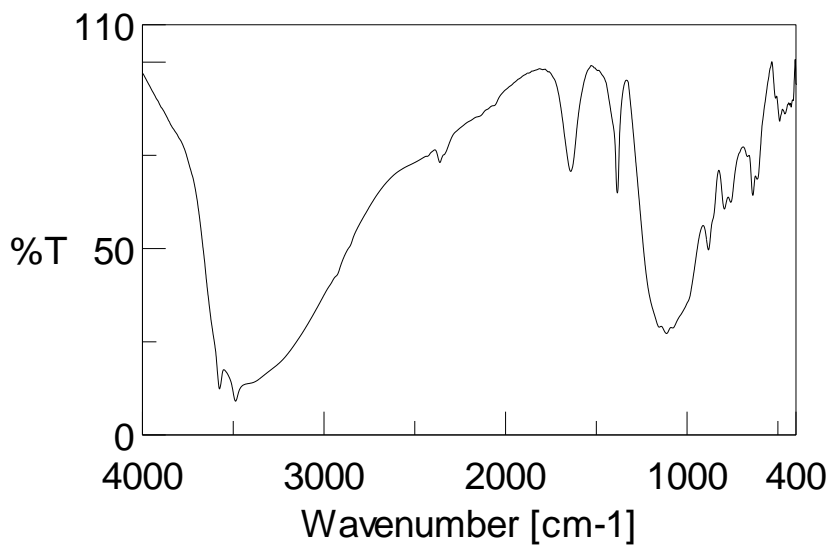


Figure 23: Spectre infrarouge CuO-Zéolite

II/2.2 Caractérisation par DRX

Les schémas XRD des échantillons synthétiques Zéolite et CuO/Zéolite est illustré à la figure II.4, respectivement. L'encart (b) montre également l'échelle élargie de motifs correspondant pour les échantillons CuO/Zéolite. Il est évident que les lignes de diffraction sont considérablement élargies, ce qui peut indiquer une taille cristalline plus petite. Figure II.4 rapporte le modèle XRD enregistré après l'échange de métal de transition de CuO-Zéolite. Kondru et al. ont rapporté l'intensité de la plupart des pics de Zéolite Y ont été réduits sous forme de fer échangé de Zéolite Y avec la hausse des pics de Fe [28]. Pas de correspondant les pics des phases Cu sont identifiés. Il est possible de déduire que la concentration de Cu-doping est faible qu'il ne peut pas être détecté par XRD [29]. D'après l'encadré (b), on peut voir clairement que les principales réflexions 12,4 et 23 de 2 θ dans le schéma XRD correspondent à l'incorporation de cations de cuivre dans la structure de Zéolite pendant le processus d'échange d'ions [20, 25]. Les pics indiqués par des cercles dans l'encadré l'encadré (a), les faibles pics aux angles de Bragg 2 θ de 31 et 38 (illustrés par cercles) ont été attribués à CuO[25]. L'absence de pic à la température de calcination indique que CuO particules sont soit amorphes, soit trop petites pour être détectées par XRD ou partiellement intégré dans Zéolite. Il est clair que la cristallinité des Zéolites diminué après leur conversion en Cu-exchange et CuO formé, comme jugé par la diminution de l'intensité des reflets XRD les plus caractéristiques. Hao et al. ont également montré que par l'incorporation de CuO dans la Zéolite, l'intensité des pics considérablement diminué[30]. Les diffractogrammes (figure II.4) de photo catalyseur préparé (CuO-Zéolite) montrent la présence de réflexions supplémentaires aux valeurs de 2 θ d'environ 35.50° (2.53 Å), 38.76° (2.32 Å) et 48.76° (1.86 Å). Ce qui signifie qu'elles peuvent être attribuées exclusivement à la phase de CuO. Ces résultats indiquent l'existence de l'oxyde CuO dans tous les nano composites synthétisés à base de CuO-Zéolite. L'intensité des réflexions de CuO apparaissent augmenter avec l'augmentation de la quantité de CuO dans les composites CuO-Zéolite. Cette augmentation pourrait se corrélér à une augmentation soit du nombre ou de la taille des cristallites de CuO lorsque la quantité du précurseur de cuivre, mise en jeu dans la procédure de la synthèse de ces composites, augmente.

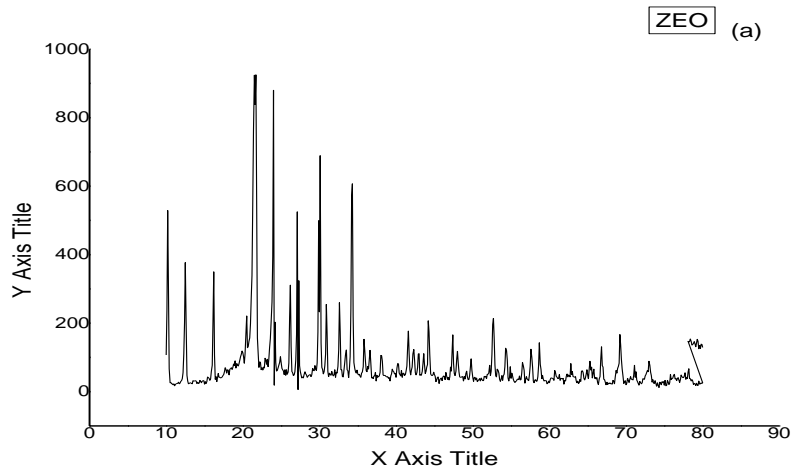


Figure 24: Spectre DRX de Zéolite

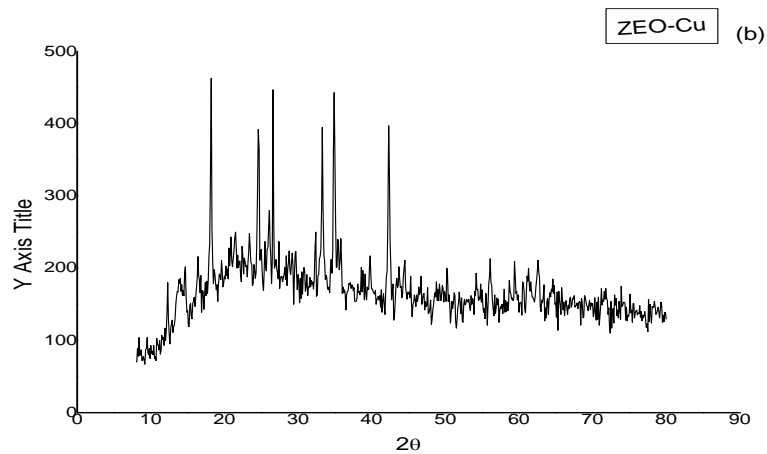


Figure 25: Spectre DRX (a) de Zéolite et (b) de CuO-Zéolite

II/2.3 Caractérisation par MEB/EDX

La figure II.5 présente la micrographie MEB de CuO-Zéolite purifiée et la micrographie MEB couplée au spectre d'analyse EDX obtenus.

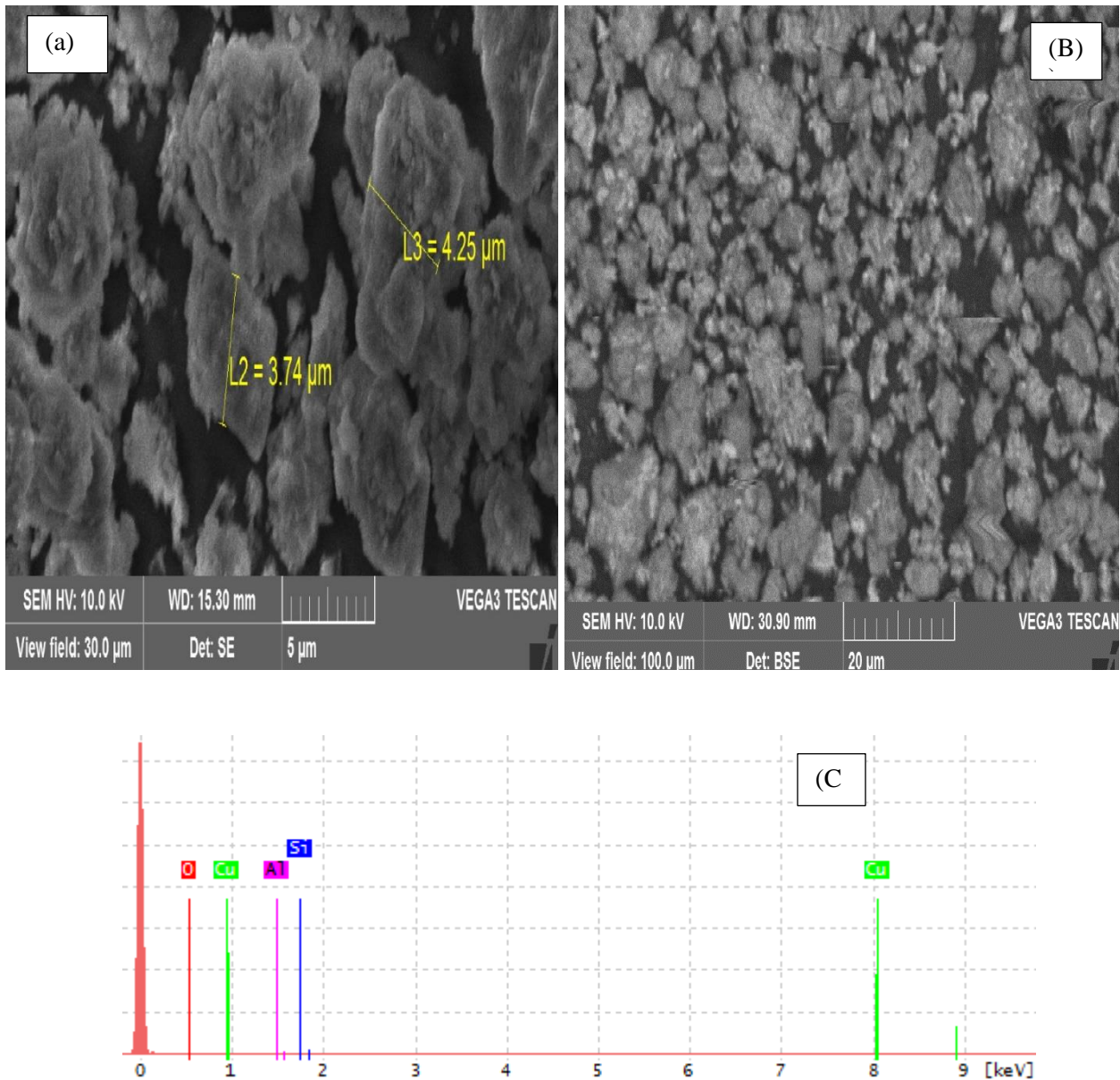


Figure 26: Micrographies MEB (a), (B) et le spectre EDX (La spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie), (c) du composite CuO-Zéolite préparé

La morphologie de surface de CuO/Zéolite a été étudié par MEB et les résultats correspondants sont recueillis dans Figure II. 5. Les images de NX nanocristallin (Fig. 2a et b) montrent que les particules sont agglomérées avec des tailles approximatives de 3.74 à 4.25 µm. Ces résultats sont en accord avec les résultats obtenus par Castagno la et Dutt for Zéolite X dont les tailles de particules étaient obtenues environ 2.50 et 0.013 µm par les méthodes MEB et XRD, respectivement. Ils ont conclu que les nanoparticules de Zéolite Y ont tendance à agrégation de forme qui augmente les tailles de particules obtenues par MEB. Ainsi, ils ont signalé que XRD fournit une meilleure estimation de la tailles réelles de ces cristallites en raison de contrôler directement l'élargissement du pic de diffraction par la taille [22]. Il doit être mentionné que l'intergrowth abondant a été observé dans l'échantillons préparé, ce qui rend difficile l'évaluation de la population dominante de nanoparticules par MEB[31].

Les valeurs CuO/Zéolite sont indiquées sur la Fig. II. (C) qui montre une charge importante de cuivre dans l'échantillon de nano-Zéolite échangé. Ce résultat confirme parfaitement la coexistence en plus de la Zéolite et des particules CuO dans le composite mixte CuO-Zéolite

II/3 Évaluation de l'activité photo catalytique :

Afin de vérifier l'efficacité du processus photo catalytique dans la dégradation de ce type de polluant, une série d'expériences a été réalisée, dans le dispositif expérimental (figure.23), suivant le protocole expérimental décrit dans le chapitre précédent. Dans la majorité des études effectuées dans le domaine de la photocatalyse (Prudent et Ollis, 1983 ; Ollis et al., 1985), la vérification de l'effet de chacune de composantes du système photo catalytique, soit l'effet du semi-conducteur seul en absence de la lumière, soit celui de la lumière seule en absence du semi-conducteur, est préalable à l'étude du processus photo catalytique. Le premier effet exprime le phénomène d'adsorption du polluant sur les particules du semi-conducteur utilisé, tandis que le second représente le phénomène de la photolyse des polluants.

II/3.1 Adsorption du vert de malachite sur les particules de CuO/Zéolite :

D'une manière générale, les diverses études entreprises en photocatalyse, ont conclu que l'adsorption des colorants sur les semi-conducteurs est négligeable, Karkmaz et al (2004). Dans notre expérience, l'adsorption du colorant sur le CuO n'est pas très importante, (Ce partie fait dans une chambre noire) en obtenu un taux d'adsorption de 36 % sur une surface maximale de recouvrement du catalyseur. Tandis que plusieurs études réalisées sur l'adsorption à la surface des particules de CuO, l'interaction entre ce colorant et la surface du semi-conducteur est forte et elle résulte d'une réaction acido-basique (de Lewis), qui conduit à la formation d'un complexe sphérique convergent "innersphere complexe". Le diamètre approximatif du grain du colorant (vert de malachite) est supérieur que la porosité interne du semi-conducteur. Résulte que l'adsorption des grains du colorant sur la surface interne des pores du CuO/Zéolite est impossible sauf si le grain subira une fragmentation en des particules plus fines, suite à la dissolution du colorant dans l'eau. Des essais d'adsorption ont été réalisés sur une durée de quatre heures, dans le même système expérimental décrit pour la photocatalyse (dispositif expérimental 3), en omettant la lampe visible (Sous des conditions de pH initial constante pour tous les expériences ($T = 25 \pm 1^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 6.8$), le suivi de l'évolution de l'absorbance, relative à la longueur d'onde de 620 nm, révèle une légère diminution au cours du temps de contact du colorant et de la poudre du semi-conducteur (tableau.3) et figure.26

Tableau.3 : Diminution de la coloration au cours du temps par adsorption :

T(min)	10	40	70	100	110	120	130	140
Taux de décoloration en (%)	2.25	7.18	11.23	27.34	29.80	31.55	32.34	32.72

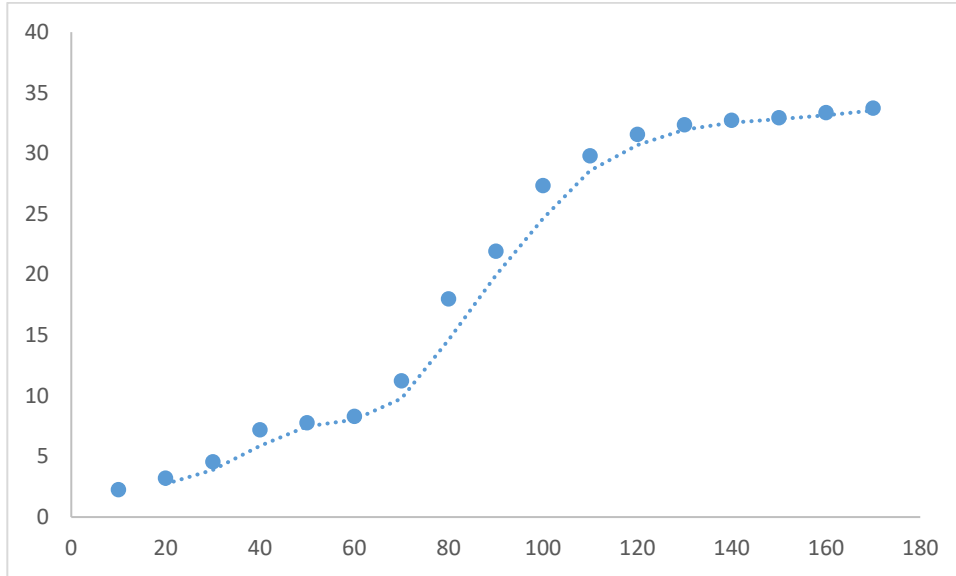


Figure 27: le taux de la décoloration par adsorption en fonction du temps

II/3.2 Dégradation photo catalytique :

Afin de confirmer la faisabilité d’une dégradation photo catalytique de la solution du colorant direct (vert de malachite), des expériences ont été réalisées en présence de la lumière artificielle visible et des particules de catalyseur (CuO/Zéolite). En effet, l’addition d’une certaine quantité de CuO/Zéolite (0,1 g) favorise sensiblement l’élimination du colorant azoïque, particulièrement dans le cas de la lampe a fil tungstène où le taux de décoloration a atteint 91,15 %, au bout de 7 heure d’irradiation, le résultat obtenu est illustré sur le (tableau.4) et la (figure.28).

Tableau 4:Diminution de la coloration au cours du temps par adsorption

T (min)	180	220	260	300	340	380	420	430
Taux de décoloration en (%)	35.22	67.57	76.17	81.01	83.51	88.14	90.27	91.15

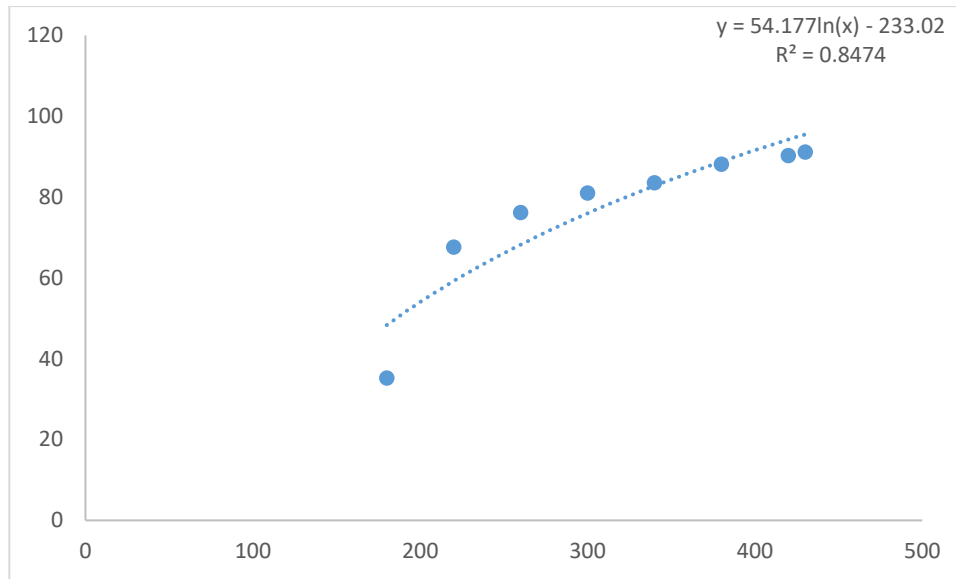


Figure 28: Evolution temporelle de la concentration résiduelle normalisée du vert malachite, en présence de la lumière visible (lampe a fil tungstène, Philips 150W, ($C_0 = 25 \text{ mg/L}$), $T = 25^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 6.8$ ((CuO/Zéolite) =0,1g).

II/4 Influence des Paramètres Expérimentaux sur L'efficacité du Procède photo catalytique :

Vu la complexité du mécanisme réactionnel du processus photo catalytique, la dégradation des composés dépend d'un certain nombre de paramètres : la nature du semi-conducteur et sa concentration dans la solution, la concentration dans le milieu des donneurs et accepteurs d'électrons, l'intensité du rayonnement visible, le pH initial de la solution, et la température. Comme il a été constaté dans le paragraphe précédent, le procédé photo catalytique favorise, la décoloration de la solution colorée, d'où la dégradation du colorant azoïque. Le but de ce travail, c'est l'étude de l'influence des paramètres expérimentaux, est la détermination des conditions optimales d'élimination de ce type de polluant par photocatalyse, en présence de CuO comme semi-conducteur et la lampe visible (lampe Philips) comme source d'irradiation, cela permettra une meilleure visualisation de l'effet des paramètres opérationnels. Nous avons réalisé des séries d'expériences sur le colorant azoïque défini par le Vert de Malachite et qui, à notre connaissance n'a pas fait l'objet de plusieurs travaux, Des investigations se sont portées sur les principaux paramètres expérimentaux à savoir : la concentration du semi-conducteur et la concentration du polluant (Vert de Malachite).

II/4.1 Effet de la quantité du catalyseur :

Les effets de la quantité de catalyseur sur la photo catalytique La décoloration de la solution du Vert de Malachite sur le CuO/Zéolite sous irradiation solaire est montrée à la (Figure.28) La décoloration des colorants a augmenté avec l'augmentation de la concentration du catalyseur. En augmentant la quantité de catalyseur, le nombre de sites[32] actifs sur la surface du photo catalyseur augmente et

provoque également une augmentation de la nombre de radicaux OH qui peuvent participer à la décoloration des colorants dans la solution [33, 34]. On a constaté que le taux de décoloration diminuait avec l'augmentation de la concentration du catalyseur en raison des effets de diffusion de la lumière et de dépistage[35]. On peut donc en conclure que la charge plus élevée du catalyseur peut ne pas être utile tant en raison de l'agrégation que du champ d'irradiation réduit dû aux phénomènes de diffusion de la lumière[32]. Comme on pouvait s'y attendre, le taux de décoloration des composés modèles proposés a augmenté avec l'augmentation de la concentration du catalyseur de 0,1 g/L à 0,5 g/L, puis a resté presque le même à une concentration de catalyseur plus élevée (1 g/L).

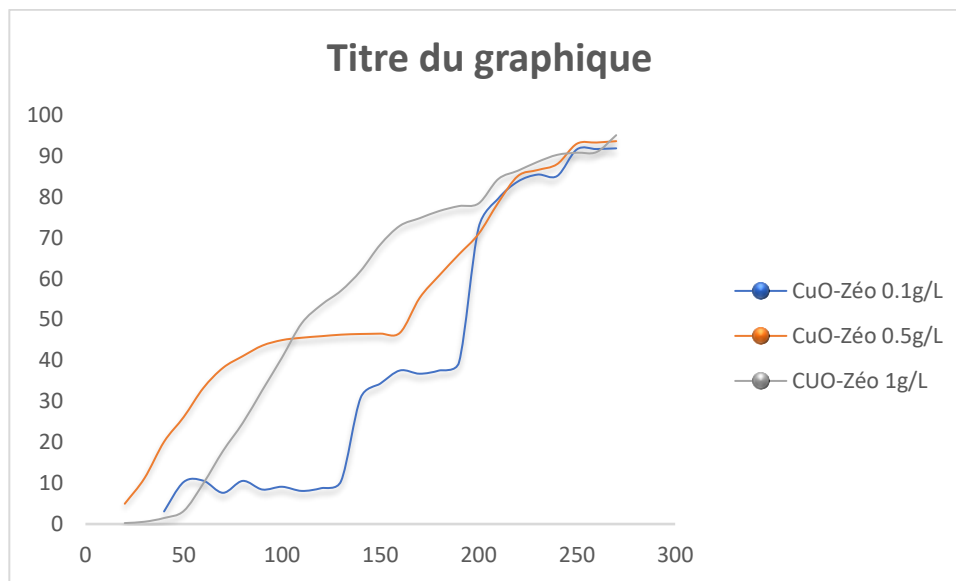


Figure 29: Effet de la quantité du catalyseur sur la décoloration de Vert de Malachite Conditions : C 0 Vert de Malachite = 25 mg/L ; pH = 6.8; 0,1 g/L ;0.5g/L ;1g/L de catalyseur.

II/4.2. Effet des concentrations initiales de colorants :

Les décolorations de Vert de Malachite ont été étudiées sur une plage de concentration de 25 à 30 mg/L. L'effet de la concentration initiale sur l'efficacité de la photo décoloration du produit polluant sont représenté sur la Figure.29. La conversion de photo décoloration des colorants a été presque restée stable avec une légère différence dans le cas où la masse du catalyseur égale à 0.1 et 0.5g/L. par contre dans le cas où la masse du catalyseur égale à 1 g/L. L'augmentation de la concentration initiale de colorant diminue le taux de la décoloration, ce résultat peut être expliqué, par l'occupation des molécules de colorant des sites situés sur la surface du catalyseur par phénomène d'adsorption, ce qui réduit la génération des radicaux OH. En outre, l'augmentation de la concentration de colorants absorbe également certains photons par les molécules de colorants qui résulte moins de photons pour atteindre la surface du photo catalyseur, et donc l'efficacité de photo décoloration diminue[35, 36]. Cela peut être un paramètre majeur en raison de la forte absorptivité molaire de ce colorant pour la lumière visible. Comme la concentration initiale de colorants augmente jusqu'à 30 mg/L, le taux

d'élimination diminue [37]. La constante de vitesse cinétique diminue avec l'augmentation de la concentration de 25 à 30 m. Ceci peut également être expliqué par les causes suivantes : Pour un certain CuO/Zéolite, la quantité de centre sur la photo catalyseur est fini, et les molécules de vert de malachite sont excessifs en comparaison avec la quantité de centres actifs sur la photo catalyseur réduisant ainsi la capacité d'absorption de la lumière solaire du catalyseur. En outre, l'intensité lumineuse est un de facteur dans les réactions photo catalytiques, parce que les paires électron-trou sont produits par l'énergie lumineuse [38].

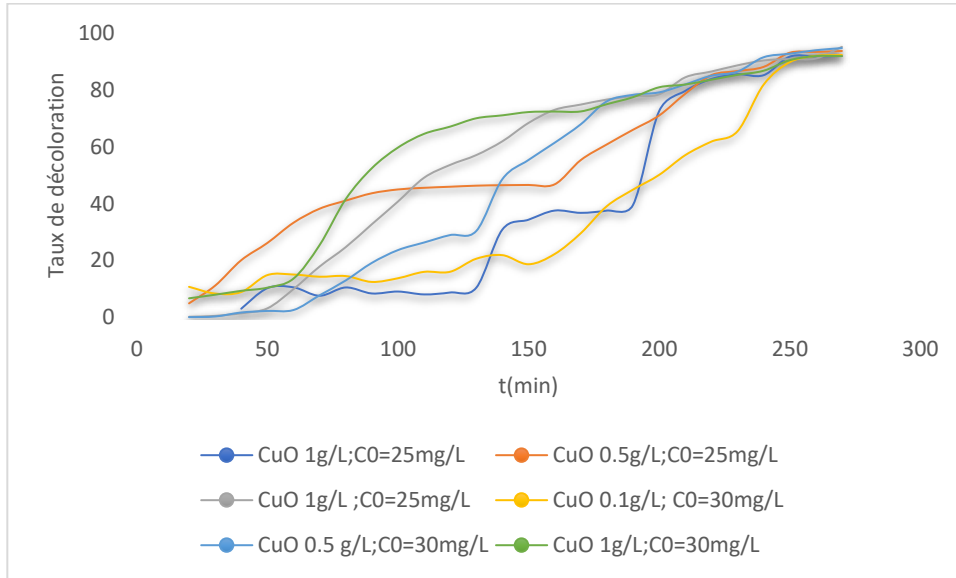


Figure 30: L'effet des concentrations initiales de colorants sur la décoloration du vert de malachite, Conditions : pH = 6.8 ; 0,1 g/L, 0.5g/L ; 1g/L de catalyseur.

CONCLUSION GENERALE

Ce travail avait pour objectif l'étude de l'élimination des colorants azoïques présents dans les effluents d'industrie du textile et de la tannerie d'un procédé d'oxydation avancée (POA) utilisé comme traitement. Ainsi, cette recherche a comporté deux volets. Le premier s'est axé sur la dégradation photo catalytique avec un type d'irradiation (Visible/CuO). Dans ce cas le photo catalyseur CuO, était supporté sur le Zéolite. L'objectif de ce traitement par photocatalyse était pour compléter l'épuration de l'effluent. Les études réalisées au cours de ce travail montrent que la photocatalyse est efficace pour le traitement des eaux polluées par des colorants azoïques. La dégradation des colorants azoïques est effectuée par l'action oxydante des $\text{OH}\bullet$ produits dans le milieu à traiter. Ces radicaux hydroxyles sont produits dans le système visible. Les radicaux hydroxyles sont capables de dégrader la quasi-totalité des polluants organiques persistants à cause de leur pouvoir oxydant très élevé, de leur réactivité et de leur non sélectivité vis-à-vis des substances organiques. Dans le visible, un autre mécanisme qui intervient dans le processus de dégradation, soit uniquement un transfert d'électrons. La photolyse de colorant étudié, VM, a donné de taux de décoloration après deux heures d'exposition de colorant a visible. Les travaux réalisés ont permis de montrer que le système étudié (CuO/Vis), conduise tous à une décoloration suivie d'une minéralisation plus au moins complète avec des mécanismes de dégradations photo catalytique différents.

Les résultats de notre étude soulignent que le (CuO) synthétisé /NX a une bonne activité photo catalytique dans la décoloration VM colorant sous irradiation de lumière visible. L'ampleur de la décoloration de colorant a été évidemment affectée par la Dopage de CuO, la quantité du catalyseur, la concentration en colorants de départ, la solution de pH. On peut donc en conclure que la charge plus élevée du catalyseur peut ne pas être utile tant en raison de l'agrégation que du champ d'irradiation réduit dû aux phénomènes de diffusion de la lumière[26]. Comme on pouvait s'y attendre, le taux de décoloration des composés modèles proposés a augmenté avec l'augmentation de la concentration du catalyseur de 0,1 g/L à 0,5 g/L, puis a resté presque le même à une concentration de catalyseur plus élevée (1 g/L).

L'utilisation de la lumière de l'artificiel Vis (lampe Philips) en tant que source de rayonnement est Un avantage de cette étude dans le point de vue de réduire le coût de la méthode. D'après les résultats, la structure chimique des colorants influe sur les degrés de décoloration,

En présence de lumière, l'effet du catalyseur est environ trois fois plus important qu'en son absence. Ce que l'aide à absorber 91.15% .

CONCLUSION GENERALE

A partir des résultats précédents de l'INFR, nous avons obtenu 439 et 609 ondes de changement entre la **Figure.21, Figure.22**, confirmant la production de CuO/zéolite. Nous étayons nos résultats avec les résultats du BRIC. Par exemple, les bandes comprises entre 754 et 587 cm^{-1} dans le spectre zéolithique ont été décalées vers une bande plus large centrée à 598 cm^{-1} dans le spectre CuO/zéolite. Il indique également le changement de dimensions en DRX de $1,86\text{\AA}$ à $2,53\text{\AA}$ et un changement de degré, ce qui confirme l'existence d'oxyde de cuivre dans zéolite CuO/Zéolithe. et les résultats de MEB il présenter la morphologie de la surface de CuO/Zéolite (présente la maille et les dimension).

Globalement, la présente étude démontre une stratégie économique et efficace par leur avantage de minéralisation complète des polluants organiques non biodégradables en (H_2O_2 et CO_2), tel que notre cas de colorant VM.

Les résultats obtenus ont montré que le traitement photo catalytique de composé azoïque conduit à une bonne dégradation.

Référence :

1. Choubert, J., et al., *Evaluer les rendements des stations d'épuration*. Techniques Sciences Méthodes,, 2011. **1**: p. 44-62.
2. Queffélec, S. and É. Adamczyk, *Three years of animal health surveillance for the effect of waste sludge from urban sewage treatment plants*. Environnement, Risques & Santé, 2020. **19**(1): p. 11-14.
3. Pham, T.-T. and S. Proulx, *PCBs and PAHs in the Montreal Urban Community (Quebec, Canada) wastewater treatment plant and in the effluent plume in the St Lawrence River*. Water Research, 1997. **31**(8): p. 1887-1896.
4. Khemaissia, S., et al., *Traitement des effluents uranifères par procédé d'adsorption sur le matériau Zéolithe KLT: Etude cinétique, thermodynamique et isotherme d'adsorption*. Algerian Journal of Environmental Science and Technology, 2017. **3**(1).
5. Breck, D.W. and D.W. Breck, *Zeolite molecular sieves: structure, chemistry, and use*1973: John Wiley & Sons.
6. Yahiaoui, N., *Etude de l'absorption des composés phénologiques des margines d'olive sur carbonate de calcium, hydroxyapatite et charbon actif*, 2012, Tizi Ouzou.
7. Schulz, K.J., et al., *Critical mineral resources of the United States: economic and environmental geology and prospects for future supply*2017: Geological Survey.
8. Malato, S., et al., *Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: recent overview and trends*. Catalysis today, 2009. **147**(1): p. 1-59.
9. Crini, G., A.J. Montiel, and P.-M. Badot, *Traitement et épuration des eaux industrielles polluées: Procédés membranaires, bioadsorption et oxydation chimique*2007: Presses Univ. Franche-Comté.
10. BOURAHLA, S., *Chimie des surfaces et catalyse*.
11. Mills, A. and S. Le Hunte, *An overview of semiconductor photocatalysis*. Journal of photochemistry and photobiology A: Chemistry, 1997. **108**(1): p. 1-35.
12. Errais, E., *Réactivité de surface d'argiles naturelles: Etude de l'adsorption de colorants anioniques*, 2011, Strasbourg.
13. Hesse, M., et al., *Méthodes Spectroscopiques pour la chimie organique*1997: Masson.
14. SIOUFFI, A.M., C. DAUPHIN, and D. PRADEAU, *Chromatographie planaire. Partie 2*. 2007.
15. Faerber, J., *Microscopie électronique à balayage Microanalyse X par sonde électronique*. Institut de Physique et Chimie de Matériaux de Strasbourg (IPCMS), 2004.
16. Bigler, L., et al. *Experimental direction of arrival and spatial signature measurements at 900 MHz for smart antenna systems*. in *1995 IEEE 45th Vehicular Technology Conference. Countdown to the Wireless Twenty-First Century*. 1995. IEEE.
17. Edelaoui, M.C., *Contribution à l'étude de dégradation in situ des pesticides par procédés d'oxydation avancés faisant intervenir le fer. Application aux herbicides phénylurées*, 2004, Université de Marne la Vallée.
18. Zhan, B.-Z., et al., *Control of particle size and surface properties of crystals of NaX zeolite*. Chemistry of Materials, 2002. **14**(9): p. 3636-3642.
19. Brazlauskas, M. and S. Kitrys, *Synthesis and properties of CuO/Zeolite sandwich type adsorbent-catalysts*. Chinese Journal of Catalysis, 2008. **29**(1): p. 25-30.
20. Nezamzadeh-Ejeh, A. and S. Hushmandrad, *Solar photodecolorization of methylene blue by CuO/X zeolite as a heterogeneous catalyst*. Applied Catalysis A: General, 2010. **388**(1-2): p. 149-159.
21. Tanaka, H. and A. Fujii, *Effect of stirring on the dissolution of coal fly ash and synthesis of pure-form Na-A and-X zeolites by two-step process*. Advanced Powder Technology, 2009. **20**(5): p. 473-479.
22. Castagnola, N.B. and P.K. Dutta, *Nanometer-sized zeolite X crystals: Use as photochemical hosts*. The Journal of Physical Chemistry B, 1998. **102**(10): p. 1696-1702.
23. Breck, D. and Z.M. Sieves, *Structure Chemistry and Use* John Wiley and Sons. New York, USA, 1974.
24. Ökte, A.N. and Ö. Yılmaz, *Characteristics of lanthanum loaded TiO₂-ZSM-5 photocatalysts: Decolorization and degradation processes of methyl orange*. Applied Catalysis A: General, 2009. **354**(1-2): p. 132-142.

25. Vaseem, M., et al., *Flower-shaped CuO nanostructures: Structural, photocatalytic and XANES studies*. Catalysis Communications, 2008. **10**(1): p. 11-16.
26. Nezamzadeh-Ejehieh, A. and M. Karimi-Shamsabadi, *Decolorization of a binary azo dyes mixture using CuO incorporated nanozeolite-X as a heterogeneous catalyst and solar irradiation*. Chemical engineering journal, 2013. **228**: p. 631-641.
27. Lee, H.J., et al., *Structural and morphological transformation of NaX zeolite crystals at high temperature*. Journal of the European ceramic society, 2007. **27**(2-3): p. 561-564.
28. Kondru, A.K., P. Kumar, and S. Chand, *Catalytic wet peroxide oxidation of azo dye (Congo red) using modified Y zeolite as catalyst*. Journal of Hazardous Materials, 2009. **166**(1): p. 342-347.
29. Wang, C., H. Shi, and Y. Li, *Synthesis and characteristics of natural zeolite supported Fe³⁺-TiO₂ photocatalysts*. Applied surface science, 2011. **257**(15): p. 6873-6877.
30. Hao, X.-Y., et al., *A novel approach to prepare MCM-41 supported CuO catalyst with high metal loading and dispersion*. Microporous and Mesoporous Materials, 2006. **88**(1-3): p. 38-47.
31. Song, W., et al., *Synthesis, characterization, and adsorption properties of nanocrystalline ZSM-5*. Langmuir, 2004. **20**(19): p. 8301-8306.
32. Anandan, S., et al., *Effect of loaded silver nanoparticles on TiO₂ for photocatalytic degradation of Acid Red 88*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2008. **92**(8): p. 929-937.
33. Rauf, M. and S.S. Ashraf, *Fundamental principles and application of heterogeneous photocatalytic degradation of dyes in solution*. Chemical engineering journal, 2009. **151**(1-3): p. 10-18.
34. Nezamzadeh-Ejehieh, A. and M. Khorsandi, *A comparison between the heterogeneous photodecolorization of an azo dye using Ni/P zeolite and NiS/P zeolite catalysts*. Iranian Journal of Catalysis, 2011. **1**(2): p. 99-104.
35. NEZAMZADEH, E.A. and Z. Banan, *Kinetic investigation of photocatalytic degradation of dimethyldisulfide by zeolite A containing nano CdS*. 2012.
36. Tekbaş, M., H.C. Yatmaz, and N. Bektaş, *Heterogeneous photo-Fenton oxidation of reactive azo dye solutions using iron exchanged zeolite as a catalyst*. Microporous and Mesoporous Materials, 2008. **115**(3): p. 594-602.
37. Sobana, N. and M. Swaminathan, *The effect of operational parameters on the photocatalytic degradation of acid red 18 by ZnO*. Separation and purification technology, 2007. **56**(1): p. 101-107.
38. Li, Y., et al., *Kinetic study and model of the photocatalytic degradation of rhodamine B (RhB) by a TiO₂-coated activated carbon catalyst: effects of initial RhB content, light intensity and TiO₂ content in the catalyst*. Chemical engineering journal, 2008. **142**(2): p. 147-155.

عنوان المذكرة: توليف محفز ضوئي من أكسيد النحاس وتطبيقه في التحكم في تلوث المياه

المؤطر: عمر مشراوي

الإسم: الحاج حمو
حليمة السعدية

اللقب: قيرع
قربينات

ملخص : يتكون هذا العمل من دراسة التحلل الضوئي لمحلول مائي لصبغة أزو (verte malachite)، في وجود أشباه الموصلات (CuO) والإشعاع المرئي. كمحفز، اخترنا شبه موصل وهو أكسيد النحاس (CuO) في وجود مصباح مرئي كمصدر للطاقة. تتفق نتائج توصيف المحفز (CuO) على الزيوليت بواسطة الأشعة تحت الحمراء IR و XRD و MEB مع النتائج النظرية. أظهرت نتائج اختبارات التحفيز الضوئي بدراسة عاملين هما تركيز المحفز وتركيز محلول verte malachite أن المحفز هو محفز ضوئي جيد لتفكك verte malachite.

Memory title : Synthesis of a copper oxide photocatalyst and application in water pollution control

Name: Hadj Hamou
Halima Saadia

First name: GAIRAA
GRINAT

Directed by: Omar MACHRAOUI

Abstract : This work consists of the study of the photocatalytic degradation of an aqueous solution of an azo dye (malachite green), in the presence of a semi-conducteur (CuO) and visible radiation. As a catalyst we have chosen a semi-conducteur which is copper oxide (CuO) in the presence of a visible lampe as an energy source.

Catalyst characterization results (CuO) on zeolite by infrared IR, XRD, and SEM agree with the literature. The results of the photocatalytic tests by studying two factors, catalyst concentration and malachite green solution concentration, show that the catalyst is a good photocatalyst for the degradation of malachite green.

Key words: SEM: Scanning electron microscopy, IR: Fourier Transform Infrared Spectroscopy, XDR: X-ray diffraction

Titre du mémoire : Synthèse d'un photocatalyseur d'oxyde de cuivre et application dans la dépollution d'eau

Nom : Hadj Hamou
Halima Saadia

Prénom : GAIRAA
GRINAT

Encadreur : Omar MACHRAOUI

Résumé : Ce travail consiste à étudier la dégradation photo catalytique d'une solution aqueuse d'un colorant azoïque (verte malachite), en présence d'un semi-conducteur (CuO) et de rayonnements visibles. Comme catalyseur nous avons choisi un semi-conducteur qui est l'oxyde de cuivre (CuO) en présence d'une lampe visible comme source d'énergie.

Les résultats de caractérisation de catalyseur (CuO) sur zéolithe par infrarouge IR, DRX, et MEB on accorde avec la littérature. Les résultats des tests photo catalytiques en étudiant deux facteurs celui de la concentration de catalyseur et la concentration de solution en vert malachite ont montré que le catalyseur est un bon photocatalyseur pour la dégradation de verte malachite.

Mots clés : MEB : Microscopie électronique à balayage, IR : Spectroscopie infrarouge à transformer de Fourier, DRX : La diffraction des rayons X