

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE MENTOURI-CONSTANTINE
FACULTE DES SCIENCES EXACTES
DEPARTEMENT DE CHIMIE

N° d'ordre :
Série :

THÈSE

PRESENTE EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME DE :

DOCTORAT en SCIENCE en CHIMIE

Option : CHIMIE ANALYTIQUE ET PHYSIQUE

THEME

***ELIMINATION DES POLLUANTS ORGANIQUES PAR METHODES
PHYSICOCHIMIQUES ET PHOTOCHIMIQUES EN MILIEUX AQUEUX. CAS
DE L'ÉTHYLE VIOLET ET DU ROUGE CONGO (SEPARÉS ET MELANGÉS) ET
DE LA MONOCHLORAMINE***

Par

ALA ABDESSEMED

Devant le jury :

Président	: M. T. SEHILI,	Professeur	Université Mentouri Constantine
Rapporteur	: M. K. DJEBBAR,	Professeur	Université Mentouri Constantine
Examineur	: Mme. C. BOUKHALFA,	Professeur	Université Mentouri Constantine
Examineur	: M. R. DELIMI,	Professeur	Université Badji Mokhtar Annaba
Examineur	: M. F. GHORAB,	Professeur	Université Badji Mokhtar Annaba
Examineur	: M. S. HAZOURLI,	Professeur	Université Badji Mokhtar Annaba

Soutenance Prévue:

A mes parents,

Qu'ils trouvent ici l'hommage de ma gratitude qui, si grande qu'elle puisse être, ne sera jamais à la hauteur de leur éloquence et leur dévouement. Aucune dédicace ne saura leur exprimer la profondeur de mes sentiments.

A ma femme Sara et mes deux enfants Nour-El yakin et Mohamed

A mes aimables sœurs Sanna, Safa et Souhaila

A tous ceux qui me sont chers

Remerciements

Je commence par remercier Mon DIEU de m'avoir donné la force de mettre à terme cette thèse et d'avoir eu la bonté de m'entourer de personnes formidables qui ont contribué d'une manière ou d'une autre à la réalisation de ce travail.

Ce travail a été réalisé au laboratoire des Sciences et Technologie de l'Environnement (LSTE) de l'Université Mentouri de Constantine, sous la direction du Professeur K. DJEBBAR. Il m'est particulièrement agréable, d'exprimer ma gratitude et ma reconnaissance à Monsieur le Professeur K. DJEBBAR. Je peux, maintenant, lui dire quelle a été ma joie de préparer cette thèse sous sa direction. Qu'il soit assuré de ma profonde gratitude, pour sa disponibilité tout au long de ce travail, ses critiques judicieuses, son attention inlassable et son soutien moral.

Je tiens à témoigner ici ma reconnaissance respectueuse à Monsieur T. SEHILI, Professeur à l'Université Mentouri de Constantine et directeur du laboratoire des Sciences et Technologie de l'Environnement (LSTE), d'abord pour la confiance qu'il m'a accordée en m'accueillant dans son laboratoire, pour l'aide constante et efficace qu'il n'a cessé de me prodiguer, et qui m'a fait l'honneur d'accepter de présider le jury de cette thèse. J'ai pu apprécier tout au long de mon magister et de mon doctorat ses grandes qualités scientifiques, humaines et culturelles. Qu'il en soit vivement remercié.

Il m'est agréable d'associer à ces remerciements Mme. C. BOUKHALFA Professeur à l'Université Mentouri de Constantine, d'avoir accepté d'examiner cette thèse et de faire partie de ce jury. Je lui exprime toute ma gratitude et ma reconnaissance.

Monsieur R. DELIMI, Professeur à l'université Badji Mokhtar de Annaba m'a fait l'immense plaisir d'accepter d'examiner ce travail et de faire partie de ce jury. Je lui exprime toute ma reconnaissance.

Il m'est agréable d'associer à ces remerciements Monsieur F. GHORAB, professeur à l'université de Badji Mokhtar de Annaba veuille trouver ici l'expression de ma sincère reconnaissance pour l'intérêt qu'il porte à ce travail en me faisant l'honneur de participer au jury.

Je suis également très honorée de la présence de Monsieur S. HAZOURLI Professeur à l'université Badji Mokhtar de Annaba pour l'intérêt qu'il a porté à mon travail et d'avoir accepté de juger cette thèse.

Je tiens aussi à adresser mes vifs remerciements pour le Professeur Peter Appel et son équipe de recherche surtout Dr. Henk Nugteren et Dr. Amer S. El-Kalliny de l'Université TU Delft au Pays bas pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire pour conduire les travaux concernant la dégradation de la Monochloramine et également pour la confiance qu'ils m'ont témoignée en me donnant une liberté d'action dans la réalisation de cette partie de travail de recherche.

Mes sincères remerciements vont aussi vers l'équipe du Professeur Ranjit T. Koodali du département de chimie de l'Université South Dakota aux USA pour m'avoir accueilli au sein de son équipe où j'ai pu mener à bien l'étude sur la dégradation de l'Ethyle Violet et le Rouge Congo par le nouveau catalyseur synthétisé à base de charbon actif et du ZnO. Il m'a fait confiance pendant les six mois en me laissant prendre des initiatives. Ses conseils, et ses connaissances m'ont été très utiles.

Je voudrais également remercier Mme. Shivatharsiny Rasalingam de l'Université South Dakota pour son aide dans les différentes techniques d'analyses et tout au long de mon séjour à l'USA.

Je voudrais ici exprimer ma gratitude au Professeur Benbouza Halima Directrice du Centre de Recherche en Biotechnologie (C.R.Bt) et au ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique de l'Algérie qui m'a accordé des stages de perfectionnements ce qui m'a aidé à faire mes recherches.

Enfin, c'est avec beaucoup de plaisir qu'il m'est donné aujourd'hui d'exprimer ma vive reconnaissance à l'ensemble des chercheurs du laboratoire LSTE, qui par leur gentillesse, leur modestie, leur aide, leur conseil et leur encouragement, ont fortement contribué à la réalisation de ce travail.

Je ne saurai oublier toutes personnes qui ont contribué de loin ou de prêt pour la réalisation de ce travail.

Abréviations et symboles

- A : Absorbance (cm^{-1}),
a : Coefficient d'adsorption de Langmuir (l/mg),
AT : Acide Téréphtalique,
BP : Base Pression,
MP : Moyenne Pression,
 C_0 : Concentration initiale en substrat (ppm)
 C_e : Concentration résiduelle du soluté en solution à l'équilibre (ppm),
 C_t : Concentration du colorant à l'instant t du processus d'adsorption (ppm),
 C_{lim} : Valeur limite de la diffusion (mg.g^{-1}),
CA : Charbon Actif,
D.O : Densité optique (cm^{-1}),
EV : Ethyle violet,
RC : Rouge Congo
k : représente la constante de vitesse (min^{-1}),
 k_f : Constante de la relation de Freundlich,
 k_{E-L} : Constante d'équilibre d'adsorption d'Elovitch (l/mol),
 k_{D-B} : Constante liée à l'énergie libre moyenne de l'adsorption ($\text{mg}^2 .\text{kJ}^{-2}$),
 k_{Tem} : Constante d'adsorption adsorbat-adsorbant de Temkin,
 k_{pl} : Constante de diffusion intraparticulaire ($\text{mg.g}^{-1} .\text{min}^{-1}$),
L : Trajet ou chemin optique,
 $m_{\text{adsorbant}}$: Masse du support (g),
min : Minute,
M : Molarité (mole / Litre),
 n_f : Coefficient de l'équation de Freundlich,
n : Ordre de la réaction,
pH : Potentiel d'hydrogène,
POAs : Procédés d'oxydation avancée,
PL : photoluminescence,
 q_e : Capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g),
 q_m : Capacité maximum d'adsorption (mg/g),

Q_0 : Constante énergétique de distribution numérique des sites (kJ/mg),

r : Concentration massique du support (g/l),

R^2 : Coefficient de corrélation,

SPD : Sous produits de chloration,

t : temps (min)

T : Température (°C),

Ter-butanol : Tertiobutanol (C₄H₉OH),

THM : TriHaloMéthanes,

V : Volume de la solution (substrat) (litre),

V_{ag} : Vitesse d'agitation (tours/min),

ϵ_{max} : Coefficient d'adsorption molaire (l/mol.cm)

ΔQ : Variation de l'énergie d'adsorption (kJ/mg) de Temkin,

Φ : Rendement quantique,

nm : nanomètre.

Liste des Tableaux

CHAPITRE I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

Tableau I.1 : Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante

Tableau I.2 : Taux de fixation sur textile pour les différentes classes de colorants

Tableau I.3 : Potentiel d'oxydation pour différents oxydants dans l'eau

Tableau I.4 : Constante de vitesse de réaction de O_3 et $HO\cdot$ avec différentes molécules organiques en milieu aqueux

Tableau I.5 : Classification des Procédés d'Oxydations Avancées

CHAPITRE II : TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Tableau II.1 : Caractéristiques physico-chimiques de l'Ethyle Violet, Rouge Congo et la monochloramine

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS

Tableau III.1 : paramètres caractérisant la cinétique d'adsorption d'ordre 1 de l'Ethyle Violet sur le TiO_2 (PC500)

Tableau III.2 : paramètres caractérisant la cinétique d'adsorption d'ordre 2 de l'Ethyle Violet sur le TiO_2 (PC500)

Tableau III.3 : paramètres caractérisant la cinétique d'adsorption d'ordre 1 du Rouge Congo sur le TiO_2 (PC500)

Tableau III.4 : paramètres caractérisant la cinétique d'adsorption d'ordre 2 du Rouge Congo sur le TiO_2 (PC500)

Tableau III.5 : Constantes de diffusion intraparticulaire (k_{pl}) et valeurs limites de la diffusion (C_{lim}) de l'Ethyle Violet dans les pores du TiO_2 (PC500)

Tableau III.6 : Constantes de diffusion intraparticulaire (k_{pl}) et valeurs limites de la diffusion (C_{lim}) du Rouge Congo dans les pores du TiO_2 (PC500)

Tableau III-7 : Modèles théoriques utilisés pour décrire les isothermes d'adsorption

Tableau.III.8 : Les paramètres caractérisant chaque modèle d'adsorption de l'Ethyle Violet sur le TiO₂ (PC 500)

Tableau.III.9 : Les paramètres caractérisant chaque modèle d'adsorption du Rouge Congo sur le TiO₂ (PC 500)

Tableau III.9: Quantité adsorbées à l'équilibre de l'Ethyle Violet (mg/g) pour des rapports en concentrations variable du Rouge Congo

Tableau III.10: Quantité adsorbées à l'équilibre de l'Ethyle Violet (mg/g) pour des rapports en concentrations variable du Rouge Congo

Tableau III.11: Quantité adsorbées à l'équilibre du Rouge Congo (mg/g) pour des rapports en concentrations variable de l'Ethyle Violet

Tableau III.12: Constantes d'adsorption déterminées pour les deux colorants (l'Ethyle Violet et le Rouge Congo) en mélange

Tableau III.13 : Constantes cinétiques apparentes d'ordre 1 de la photo-oxydation de l'Ethyle Violet par le system TiO₂ (PC500)/UV

Tableau III.14 : Constantes cinétiques apparentes d'ordre 1 de la photo-oxydation du Rouge Congo par le system TiO₂ (PC500)/UV

Tableau III.15 : Constantes cinétiques apparentes d'ordre 1 de la photooxydation de l'Ethyle Violet par le system TiO₂ (PC500)/UV en présence du Rouge Congo

Tableau III.16 : Constantes cinétiques apparentes d'ordre 1 de la photooxydation du Rouge Congo par le system TiO₂ (PC500)/UV en présence de l'Ethyle Violet

Tableau III.17: Quantité adsorbées à l'équilibre de l'Ethyle Violet (mg/g) pour des rapports en concentrations variable du Rouge Congo

Tableau III.18: Quantité adsorbées à l'équilibre de l'Ethyle Violet (mg/g) pour des rapports en concentrations variable du Rouge Congo

Tableau III.19 : Constantes cinétiques apparentes d'ordre 1 de la photooxydation de l'Ethyle Violet par le system (CA-ZnO)/UV

Tableau III.20 : Constantes cinétiques apparentes d'ordre 1 de la photooxydation du Rouge Congo par le system (CA-ZnO)/UV

Tableau III.21 : Constantes cinétiques apparentes d'ordre 1 de la photooxydation de l'Ethyle Violet par le system CA-ZnO/UV en présence du Rouge Congo

Tableau III.22 : Constantes cinétiques apparentes d'ordre 1 de la photooxydation du rouge congo par le system CA-ZnO/UV en présence de l'Ethyle Violet

Tableau III.23 : Structures moléculaires des sous-produits organiques générés lors de la dégradation de l'Ethyle Violet par le system (CA-ZnO/UV)

Tableau III.24 : Structures moléculaires des sous-produits organiques générés lors de la dégradation du Rouge Congo par le system (CA-ZnO/UV)

Tableau III.25 : Constantes cinétiques apparentes d'ordre 1 de la photodégradation de la monochloramine (NH_2Cl) par les différents systèmes

Liste des Figures

CHAPITRE I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

Figure I.1 : Structure chimique du colorant triphénylméthane "gentian violet"

Figure I.2 : Dégradation du cristal violet par bactérie

Figure I.3 : Conséquences de la bioaccumulation après déversement de substances toxiques (insecticides) dans un cours d'eau

Figure I.4 : Les différentes formes du chlore dans l'eau pure

Figure I.5 : Distribution des espèces du chlore total en fonction du Rapport molaire N/Cl

$[Cl_2]_0 = 1 \times 10^{-4} \text{ M}$; $[Cl^-] = 1 \times 10^{-3} \text{ M}$; pH = 7.5 ; 25°C

Figure I.6 : Distribution des chloramines en fonction du pH. d'après les équilibres

(II.6-II.7) ; $[Cl_2]_{\text{tot}} = 1 \times 10^{-3} \text{ M}$; (N/Cl) = 1 ; 25°C

Figure I.7 : Courbe du point de rupture pour $[NH_4^{+}]_0 = 1 \text{ mg N} \times L^{-1}$

Figure I.8 : Représentation schématique des phénomènes de transport, de transfert et d'interactions dans une structure poreuse

Figure I.9 : Les principales allures répertoriées pour les courbes isothermes d'adsorption

Figure I.10 : Principe de la photocatalyse hétérogène avec un semi-conducteur de type n

CHAPITRE II : TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Figure II.1 : Dispositif d'irradiation à $300 \text{ nm} < \lambda_{\text{irr}} < 450 \text{ nm}$ utilisé en présence du

$TiO_2(\text{PC500})$

Figure II.2 : Spectre d'émission de la lampe polychromatique utilisé en présence du

$TiO_2(\text{PC500})$

Figure II.3 : Dispositif d'irradiation à 275-350 nm utilisé en présence du (CA-ZnO)

Figure II.4 : Spectre d'émission de la lampe polychromatique utilisé en présence du (CA-ZnO)

Figure II.5 : Dispositifs d'irradiations utilisés dans la dégradation de la monochloramine

Figure II-6: Spectre de la lampe (BP)

Figure II-7: Spectre de la lampe (MP)

Figure II.8 : Courbe d'étalonnage de l'éthyle violet

Figure II.9 : Courbe d'étalonnage du Rouge Congo

Figure II.10 : Spectre de l'Éthyle Violet ($10^{-5}M$) en solution aqueuse

Figure II.11 : Spectre de l'Éthyle Violet ($10^{-5}M$) en solution aqueuse

Figure II.12: Variation de l'absorbance à 596 nm et 636 nm en fonction du pH, $[EV] = 10^{-5}M$.

Figure II.13 : Spectre du Rouge Congo ($5.10^{-5}M$) en solution aqueuse

Figure II.14 : Spectre du Rouge Congo ($5.10^{-5}M$) en solution aqueuse à pH = 2.5

Figure II.15: Variation de l'absorbance à 500 nm et 656 nm en fonction du pH, $[ROUGE CONGO]=5.10^{-5}M$

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS

Figure.III.1 : Spectre de l'Éthyle Violet ($10^{-5}M$) en solution aqueuse

Figure.III.2 : Spectre de l'Éthyle Violet ($10^{-5}M$) en solution aqueuse

Figure.III.3: Variation de l'absorbance à 596 nm et 636 nm en fonction du pH, $[EV] = 10^{-5}M$

Figure.III.4 : Spectre du Rouge Congo ($5.10^{-5}M$) en solution aqueuse

Figure III.5 : Spectre du Rouge Congo ($5.10^{-5}M$) en solution aqueuse à pH = 2.5

Figure III.6: Variation de l'absorbance à 500 nm et 656 nm en fonction du pH, $[ROUGE CONGO] = 5.10^{-5}M$

Figure.III.7 : (a) Cinétique d'adsorption de l'Éthyle Violet; (b) du Rouge Congo sur le TiO_2 (PC 500), $[EV] = 10ppm$; $[ROUGE CONGO] = 10ppm$; $r = 1g/l$; $T^\circ = 22^\circ C$; pH libre ; $V_{ag} = 250$ tours/min

Figure.III.8 : Influence de la concentration initiale de l'Éthyle Violet sur sa rétention en TiO_2 (PC500), $r = 1 \text{ g/l}$; $T^\circ = 22^\circ\text{C}$; pH libre ; $V_{\text{ag}} = 250 \text{ tours/min}$

Figure.III.9 : Influence de la concentration initiale du Rouge Congo sur sa rétention en TiO_2 (PC500), $r = 1 \text{ g/l}$; $T^\circ = 22^\circ\text{C}$; pH libre ; $V_{\text{ag}} = 250 \text{ tours/min}$

Figure.III.10 : Influence du rapport S/L sur la rétention de l'Éthyle Violet par le TiO_2 (PC500) [EV] 10 ppm ; $T^\circ = 22^\circ\text{C}$; pH libre ; $V_{\text{ag}} = 250 \text{ tours/min}$

Figure.III.11 : Influence du rapport S/L sur la rétention de l'Éthyle Violet par le TiO_2 (PC500) [ROUGE CONGO] 10 ppm ; $T^\circ = 22^\circ\text{C}$; pH libre ; $V_{\text{ag}} = 250 \text{ tours/min}$

Figure.III.12 : Influence du pH sur la rétention de l'Éthyle Violet par le TiO_2 (PC500) [EV] = 10 ppm ; $T^\circ = 22^\circ\text{C}$; $r = 1 \text{ g/l}$; $V_{\text{ag}} = 250 \text{ tours/min}$

Figure.III.13 : Influence du pH sur la rétention du Rouge Congo par le TiO_2 (PC500) [ROUGE CONGO] = 10 ppm ; $T^\circ = 22^\circ\text{C}$; $r = 1 \text{ g/l}$; $V_{\text{ag}} = 250 \text{ tours/min}$

Figure.III.14 : Influence de la vitesse d'agitation sur la rétention de l'Éthyle Violet par TiO_2 (PC500), [EV] = 10 ppm ; $T^\circ = 22^\circ\text{C}$; $r = 1 \text{ g/l}$; pH libre

Figure.III.15 : Influence de la vitesse d'agitation sur la rétention du Rouge Congo par TiO_2 (PC500), [ROUGE CONGO] = 10 ppm ; $T^\circ = 22^\circ\text{C}$; $r = 1 \text{ g/l}$; pH libre

Figure.III.16 : Influence des sels [10^{-5}M] sur l'adsorption de l'Éthyle Violet sur le TiO_2 (PC500), [EV] = 10 ppm ; $T^\circ = 22^\circ\text{C}$; $r = 1 \text{ g/l}$; pH libre ; $V_{\text{ag}} = 250 \text{ tours/min}$

Figure.III.17 : Influence des sels [10^{-5}M] sur l'adsorption du Rouge Congo sur le TiO_2 (PC500), [ROUGE CONGO] = 10 ppm ; $T^\circ = 22^\circ\text{C}$; $r = 1 \text{ g/l}$; pH libre ; $V_{\text{ag}} = 250 \text{ tours/min}$

Figure.III.18 : Influence de la température sur la rétention de l'Éthyle Violet par TiO_2 (PC500), [EV] = 10 ppm ; $V_{\text{ag}} = 250 \text{ tours/min}$; $r = 1 \text{ g/l}$; pH libre.

En insertion : Variation linéaire de $(\ln q_e)$ en fonction de $(1/T)$

Figure.III.19 : Influence de la température sur la rétention du Rouge Congo par TiO_2 (PC500), [ROUGE CONGO] = 10 ppm ; $V_{\text{ag}} = 250 \text{ tours/min}$; $r = 1 \text{ g/l}$; pH libre.

En insertion : Variation linéaire de $(\ln q_e)$ en fonction de $(1/T)$

Figure.III.20 : Rétention de l'Éthyle Violet sur le TiO_2 (PC500) : cinétique du 1^{er} ordre $T^\circ = 22^\circ\text{C}$; $r = 1 \text{ g/l}$; pH libre ; $V_{\text{ag}} = 250 \text{ tours/min}$

Figure.III.21 : Rétention de l'Éthyle Violet sur le TiO_2 (PC500) : cinétique du 2^{ème} ordre $T^\circ = 22^\circ\text{C}$; $r = 1 \text{ g/l}$; pH libre ; $V_{\text{ag}} = 250 \text{ tours/min}$

Figure.III.22 : Rétention du Rouge Congo sur le TiO_2 (PC500) : cinétique du 1^{er} ordre $T^\circ = 22^\circ\text{C}$; $r = 1 \text{ g/l}$; pH libre ; $V_{\text{ag}} = 250 \text{ tours/min}$

Figure.III.23 : Rétention du Rouge Congo sur le TiO_2 (PC500) : cinétique du 2^{ème} ordre $T^\circ = 22^\circ\text{C}$; $r = 1 \text{ g/l}$; pH libre ; $V_{\text{ag}} = 250 \text{ tours/min}$

Figure.III.24 : Représentation graphique de l'équation de la diffusion de l'Éthyle Violet dans les pores du TiO_2 (PC500), $T^\circ = 22^\circ\text{C}$; $r = 1 \text{ g/l}$; pH libre ; $V_{\text{ag}} = 250 \text{ tours/min}$

Figure.III.25 : Représentation graphique de l'équation de la diffusion du Rouge Congo dans les pores du TiO_2 (PC500), $T^\circ = 22^\circ\text{C}$; $r = 1 \text{ g/l}$; pH libre ; $V_{\text{ag}} = 250 \text{ tours/min}$

Figure.III.26: Modèle linéaire de Langmuir pour l'adsorption sur le TiO_2 (PC 500) : (a) l'Éthyle Violet, (b) le Rouge Congo. Conditions : $T^\circ = 22^\circ\text{C}$; $r = 1 \text{ g/l}$; pH libre ; $V_{\text{ag}} = 250 \text{ tours/min}$

Figure.III.27: Modèle linéaire de Freundlich pour l'adsorption sur le TiO_2 (PC 500) : (a) l'Éthyle Violet, (b) le Rouge Congo. Conditions : $T^\circ = 22^\circ\text{C}$; $r = 1 \text{ g/l}$; pH libre ; $V_{\text{ag}} = 250 \text{ tours/min}$

Figure.III.28: Modèle linéaire d'Elovich pour l'adsorption sur le TiO_2 (PC 500) : (a) l'Éthyle Violet, (b) le Rouge Congo. Conditions : $T^\circ = 22^\circ\text{C}$; $r = 1 \text{ g/l}$; pH libre ; $V_{\text{ag}} = 250 \text{ tours/min}$

Figure.III.29: Modèle linéaire de Redilch Peterson pour l'adsorption sur le TiO_2 (PC 500) : (a) l'Éthyle Violet, (b) le Rouge Congo. Conditions : $T^\circ = 22^\circ\text{C}$; $r = 1 \text{ g/l}$; pH libre ; $V_{\text{ag}} = 250 \text{ tours/min}$

Figure.III.30: Modèle linéaire de Temkin pour l'adsorption sur le TiO_2 (PC 500) : (a) l'Éthyle Violet, (b) le Rouge Congo. Conditions : $T^\circ = 22^\circ\text{C}$; $r = 1 \text{ g/l}$; pH libre ; $V_{\text{ag}} = 250 \text{ tours/min}$

Figure.III.31: Isotherme d'adsorption de l'Éthyle Violet sur le TiO_2 (PC 500) Conditions : $T^\circ = 22^\circ\text{C}$; $r = 1 \text{ g/l}$; pH libre ; $V_{\text{ag}} = 250 \text{ tours/min}$

Figure.III.32: Isotherme d'adsorption du Rouge Congo sur le TiO_2 (PC 500) Conditions : $T^\circ = 22^\circ\text{C}$; $r = 1\text{ g/l}$; pH libre ; $V_{\text{ag}} = 250$ tours/min

Figure.III.33: Effet de la concentration en Rouge Congo sur l'adsorption de l'Éthyle Violet à (10 ppm) sur le TiO_2 (PC500), $r = 1\text{ g/l}$; $T^\circ = 22^\circ\text{C}$; pH libre ; $V_{\text{ag}} = 250$ tours/min

Figure.III.34: Effet de la concentration en Rouge Congo sur l'adsorption de l'Éthyle Violet à (12 ppm) sur le TiO_2 (PC500), $r = 1\text{ g/l}$; $T^\circ = 22^\circ\text{C}$; pH libre ; $V_{\text{ag}} = 250$ tours/min

Figure.III.35: Effet de la concentration en Rouge Congo sur l'adsorption de l'Éthyle Violet à (15 ppm) sur le TiO_2 (PC500), $r = 1\text{ g/l}$; $T^\circ = 22^\circ\text{C}$; pH libre ; $V_{\text{ag}} = 250$ tours/min

Figure.III.36: Effet de la concentration en éthyle violet sur l'adsorption du Rouge Congo à (10 ppm) sur le TiO_2 (PC500), $r = 1\text{ g/l}$; $T^\circ = 22^\circ\text{C}$; pH libre ; $V_{\text{ag}} = 250$ tours/min

Figure.III.37: Effet de la concentration en éthyle violet sur l'adsorption du Rouge Congo à (12 ppm) sur le TiO_2 (PC500), $r = 1\text{ g/l}$; $T^\circ = 22^\circ\text{C}$; pH libre ; $V_{\text{ag}} = 250$ tours/min

Figure.III.38: Effet de la concentration en éthyle violet sur l'adsorption du Rouge Congo à (15 ppm) sur le TiO_2 (PC500), $r = 1\text{ g/l}$; $T^\circ = 22^\circ\text{C}$; pH libre ; $V_{\text{ag}} = 250$ tours/min

Figure.III.39: Linéarisation de $1/q_{\text{ads(EV)}}$ en fonction de $1/[\text{EV}]$

Figure.III.40: Linéarisation de $1/q_{\text{ads(ROUGE CONGO)}}$ en fonction de $1/[\text{RC}]$

Figure.III.41: Pente de la droite de l'Éthyle Violet en fonction de la concentration du Rouge Congo

Figure.III.42: Pente de la droite du Rouge Congo en fonction de la concentration de l'Éthyle Violet

Figure.III.43 : Photolyse directe ($300\text{ nm} < \lambda < 450\text{ nm}$) de l'Éthyle Violet et du Rouge Congo (10 ppm)

Figure.III.44 : Processus de décoloration de l'Éthyle Violet et du Rouge Congo (10 ppm) par TiO_2 (PC500)/UV. Conditions: $T^\circ = 22^\circ\text{C}$; $r = 1\text{ g/l}$; pH libre ; $V_{\text{ag}} = 250$ tours/min ; UV $300\text{ nm} < \lambda < 450\text{ nm}$

Figure.III.45 : Evolution spectrale; processus de décoloration de l'Éthyle Violet (10ppm) par TiO_2 (PC500)/UV. Conditions: $T^\circ = 22^\circ\text{C}$; $r = 1\text{ g/l}$; pH libre ; $V_{\text{ag}} = 250$ tours/min ; UV $300\text{ nm} < \lambda < 450\text{ nm}$

Figure.III.46 : Evolution spectrale; processus de décoloration du Rouge Congo (10ppm) par TiO_2 (PC500)/UV. Conditions: $T^\circ = 22^\circ\text{C}$; $r = 1\text{g/l}$; pH libre ; $V_{\text{ag}} = 250$ tours/min ; UV $300\text{ nm} < \lambda < 450\text{ nm}$

Figure.III.47 : Influence de la concentration initiale de l'Éthyle Violet sur le processus de décoloration par TiO_2 (PC500)/UV. Conditions: $T^\circ = 22^\circ\text{C}$; $r = 1\text{g/l}$; pH libre ; $V_{\text{ag}} = 250$ tours/min ; UV $300\text{ nm} < \lambda < 450\text{ nm}$

Figure.III.48 : Influence de la concentration initiale du Rouge Congo sur le processus de décoloration par TiO_2 (PC500)/UV. Conditions: $T^\circ = 22^\circ\text{C}$; $r = 1\text{g/l}$; pH libre ; $V_{\text{ag}} = 250$ tours/min ; UV $300\text{ nm} < \lambda < 450\text{ nm}$

Figure.III.49 : Influence du pH sur le processus de décoloration de l'Éthyle Violet (10 ppm) par TiO_2 (PC500)/UV. Conditions: $T^\circ = 22^\circ\text{C}$; $r = 1\text{g/l}$; $V_{\text{ag}} = 250$ tours/min ; UV $300\text{ nm} < \lambda < 450\text{ nm}$

Figure.III.50 : Influence du pH sur le processus de décoloration du Rouge Congo (10 ppm) par TiO_2 (PC500)/UV. Conditions: $T^\circ = 22^\circ\text{C}$; $r = 1\text{g/l}$; $V_{\text{ag}} = 250$ tours/min ; UV $300\text{ nm} < \lambda < 450\text{ nm}$

Figure.III.51 : Influence des alcools sur le processus de décoloration de l'Éthyle Violet par TiO_2 (PC500)/UV. Conditions: $T^\circ = 22^\circ\text{C}$; $r = 1\text{g/l}$; pH libre ; $V_{\text{ag}} = 250$ tours/min ; UV $300\text{ nm} < \lambda < 450\text{ nm}$

Figure.III.52 : Influence des alcools sur le processus de décoloration du Rouge Congo par TiO_2 (PC500)/UV. Conditions: $T^\circ = 22^\circ\text{C}$; $r = 1\text{g/l}$; pH libre ; $V_{\text{ag}} = 250$ tours/min ; UV $300\text{ nm} < \lambda < 450\text{ nm}$

Figure.III.53: Cinétique de la de photodégradation de l'Éthyle Violet par TiO_2 (PC500)/UV. Conditions: $T^\circ = 22^\circ\text{C}$; $r = 1\text{g/l}$; pH libre ; $V_{\text{ag}} = 250$ tours/min ; UV $300\text{ nm} < \lambda < 450\text{ nm}$

Figure.III.54: Cinétique de la de photo-dégradation du Rouge Congo par TiO_2 (PC500)/UV. Conditions: $T^\circ = 22^\circ\text{C}$; $r = 1\text{g/l}$; pH libre ; $V_{\text{ag}} = 250$ tours/min ; UV $300\text{ nm} < \lambda < 450\text{ nm}$

Figure.III.55: Application du modèle de Langmuir-Hinshelwood à la cinétique de la décoloration de l'Éthyle Violet par TiO_2 (PC500)/UV

Figure.III.56: Application du modèle de Langmuir-Hinshelwood à la cinétique de la décoloration du Rouge Congo par TiO_2 (PC500)/UV

Figure III.57: Spectre de l'éthyle violet, du Rouge Congo et du mélange des deux colorants en solution aqueuse

Figure.III.58: Effet de la concentration en Rouge Congo sur la photodegradation de l'Éthyle Violet à (10 ppm) par TiO_2 (PC500)/UV. Conditions: $T^\circ = 22^\circ\text{C}$; $r = 1\text{g/l}$; pH libre ; $V_{\text{ag}} = 250$ tours/min ; UV $300\text{ nm} < \lambda < 450\text{ nm}$

Figure.III.59: Effet de la concentration en Rouge Congo sur la photodegradation de l'Éthyle Violet à (12 ppm) par TiO_2 (PC500)/UV. Conditions: $T^\circ = 22^\circ\text{C}$; $r = 1\text{g/l}$; pH libre ; $V_{\text{ag}} = 250$ tours/min ; UV $300\text{ nm} < \lambda < 450\text{ nm}$

Figure.III.60: Effet de la concentration en Rouge Congo sur la photodegradation de l'Éthyle Violet à (15 ppm) par TiO_2 (PC500)/UV. Conditions: $T^\circ = 22^\circ\text{C}$; $r = 1\text{g/l}$; pH libre ; $V_{\text{ag}} = 250$ tours/min ; UV $300\text{ nm} < \lambda < 450\text{ nm}$

Figure.III.61: Effet de la concentration en éthyle violet sur la photodegradation du Rouge Congo à (10 ppm) par TiO_2 (PC500)/UV. Conditions: $T^\circ = 22^\circ\text{C}$; $r = 1\text{g/l}$; pH libre ; $V_{\text{ag}} = 250$ tours/min ; UV $300\text{ nm} < \lambda < 450\text{ nm}$

Figure.III.62: Effet de la concentration en éthyle violet sur la photodegradation du Rouge Congo à (12 ppm) par TiO_2 (PC500)/UV. Conditions: $T^\circ = 22^\circ\text{C}$; $r = 1\text{g/l}$; pH libre ; $V_{\text{ag}} = 250$ tours/min ; UV $300\text{ nm} < \lambda < 450\text{ nm}$

Figure.III.63: Effet de la concentration en éthyle violet sur la photodegradation du Rouge Congo à (15 ppm) par TiO_2 (PC500)/UV. Conditions: $T^\circ = 22^\circ\text{C}$; $r = 1\text{g/l}$; pH libre ; $V_{\text{ag}} = 250$ tours/min ; UV $300\text{ nm} < \lambda < 450\text{ nm}$

Figure.III.64: Cinétique de la photodégradation de l'Éthyle Violet à (10 ppm) en présence du Rouge Congo à différents concentrations. Conditions: $T^\circ = 22^\circ\text{C}$; $r = 1\text{g/l}$; pH libre ; $V_{\text{ag}} = 250$ tours/min ; UV $300\text{ nm} < \lambda < 450\text{ nm}$

Figure.III.65: Cinétique de la photodégradation de l'Éthyle Violet à (12 ppm) en présence du Rouge Congo à différents concentrations. Conditions: $T^\circ = 22^\circ\text{C}$; $r = 1\text{g/l}$; pH libre ; $V_{\text{ag}} = 250$ tours/min ; UV $300\text{ nm} < \lambda < 450\text{ nm}$

Figure.III.66: Cinétique de la photodégradation de l'Éthyle Violet à (15 ppm) en présence du Rouge Congo à différents concentrations. Conditions: $T^\circ = 22^\circ\text{C}$; $r = 1\text{g/l}$; pH libre ; $V_{\text{ag}} = 250$ tours/min ; UV $300\text{ nm} < \lambda < 450\text{ nm}$

Figure.III.67: Cinétique de la photodégradation du Rouge Congo à (10 ppm) en présence de l'Éthyle Violet à différents concentrations. Conditions: $T^{\circ} = 22^{\circ}\text{C}$; $r = 1\text{g/l}$; pH libre ; $V_{\text{ag}} = 250$ tours/min ; UV $300\text{ nm} < \lambda < 450\text{ nm}$

Figure.III.68: Cinétique de la photodégradation du Rouge Congo à (12 ppm) en présence de l'Éthyle Violet à différents concentrations. Conditions: $T^{\circ} = 22^{\circ}\text{C}$; $r = 1\text{g/l}$; pH libre ; $V_{\text{ag}} = 250$ tours/min ; UV $300\text{ nm} < \lambda < 450\text{ nm}$

Figure.III.69: Cinétique de la photodégradation du Rouge Congo à (15 ppm) en présence de l'Éthyle Violet à différents concentrations. Conditions: $T^{\circ} = 22^{\circ}\text{C}$; $r = 1\text{g/l}$; pH libre ; $V_{\text{ag}} = 250$ tours/min ; UV $300\text{ nm} < \lambda < 450\text{ nm}$

Figure III.70: Différentes étapes pour la préparation du charbon actif et du nouveau catalyseur CA-ZnO

Figure III.71: Spectres de diffraction des rayons X : (A) charbon actif pure (AC), (B) nouveau catalyseur synthétisé (CA-ZnO)

Figure III.72: (a) isothermes d'adsorption-désorption d'azote. (b) distributions de taille des pores pour le catalyseur (CA-ZnO)

Figure III.73: Spectre Raman du nouveau catalyseur synthétisé (CA-ZnO)

Figure.III.74: Potentiel Zeta (ζ) en fonction du pH pour 1 mg/ml du (CA-ZnO) dans une solution de dispersion aqueuse de KNO_3 (0.01 M)

Figure.III.75: (a) Spéctre UV-vis de diffusion réflectance du (AC-ZnO), (b) Tauc graphe du (CA-ZnO)

Figure.III.76: Analyse thermogravimétrique du (CA-ZnO)

Figure III.77 : Cinétique d'adsorption de l'Éthyle Violet(a) et du Rouge Congo (b) sur le (CA-ZnO), $[\text{EV}] = 10\text{ppm}$; $[\text{ROUGE CONGO}] = 10\text{ppm}$; $r = 1\text{g/l}$; $T^{\circ} = 22^{\circ}\text{C}$; pH libre ; $V_{\text{ag}} = 250$ tours/min

Figure.III.78: (a) Effet de la concentration en Rouge Congo sur l'adsorption de l'Éthyle Violet à (10 ppm); (b) Effet de la concentration en éthyle violet sur l'adsorption du Rouge Congo à (10 ppm) sur le (CA-ZnO), $r = 1\text{ g/l}$; $T^{\circ} = 22^{\circ}\text{C}$; pH libre ; $V_{\text{ag}} = 250$ tours/min

Figure.III.79: Evolution spectrale et processus de décoloration de l'Ethyle Violet(10ppm) par (CA-ZnO)/UV. Conditions: $T^{\circ} = 22^{\circ}\text{C}$; $r = 1\text{g/l}$; pH libre ; $V_{\text{ag}} = 250$ tours/min ; UV $300\text{ nm} < \lambda < 450\text{ nm}$

Figure.III.80: Evolution spectrale et processus de décoloration du Rouge Congo (10ppm) par (CA-ZnO)/UV. Conditions: $T^{\circ} = 22^{\circ}\text{C}$; $r = 1\text{g/l}$; pH libre ; $V_{\text{ag}} = 250$ tours/min ; UV $300\text{ nm} < \lambda < 450\text{ nm}$

Figure.III.81: Processus de décoloration du Rouge Congo (10ppm) et de l'Ethyle Violet (10ppm) par le système (CA-ZnO)/UV. Conditions: $T^{\circ} = 22^{\circ}\text{C}$; $r = 1\text{g/l}$; pH libre ; $V_{\text{ag}} = 250$ tours/min ; UV $300\text{ nm} < \lambda < 450\text{ nm}$

Figure.III.82: Influence de la concentration initiale de l'Ethyle Violet sur le processus de décoloration par le système (CA-ZnO/UV). Conditions: $T^{\circ} = 22^{\circ}\text{C}$; $r = 1\text{g/l}$; pH libre ; $V_{\text{ag}} = 250$ tours/min ; UV $300\text{ nm} < \lambda < 450\text{ nm}$

Figure.III.83: Influence de la concentration initiale du Rouge Congo sur le processus de décoloration par le système (CA-ZnO/UV). Conditions: $T^{\circ} = 22^{\circ}\text{C}$; $r = 1\text{g/l}$; pH libre ; $V_{\text{ag}} = 250$ tours/min ; UV $300\text{ nm} < \lambda < 450\text{ nm}$

Figure.III.84: Etude cinétique du processus de décoloration photocatalytique de l'Ethyle Violet par le système (CA-ZnO/UV)

Figure.III.85: Etude cinétique du processus de décoloration photocatalytique du Rouge Congo par le système (CA-ZnO/UV)

Figure.III.86: Influence de l'isopropanol (1% v/v) sur le processus de décoloration de l'Ethyle Violet par le système (CA-ZnO/UV). Conditions: $T^{\circ} = 22^{\circ}\text{C}$; $r = 1\text{g/l}$; pH libre ; $V_{\text{ag}} = 250$ tours/min ; UV $300\text{ nm} < \lambda < 450\text{ nm}$

Figure.III.87: Influence de l'isopropanol (1% v/v) sur le processus de décoloration du Rouge Congo par le système (CA-ZnO/UV). Conditions: $T^{\circ} = 22^{\circ}\text{C}$; $r = 1\text{g/l}$; pH libre ; $V_{\text{ag}} = 250$ tours/min ; UV $300\text{ nm} < \lambda < 450\text{ nm}$

Figure.III.88: Influence de l'oxygène sur le processus de décoloration de l'Ethyle Violet par le système (CA-ZnO/UV). Conditions: $T^{\circ} = 22^{\circ}\text{C}$; $r = 1\text{g/l}$; pH libre ; $V_{\text{ag}} = 250$ tours/min ; UV $300\text{ nm} < \lambda < 450\text{ nm}$

Figure.III.89: Influence de l'oxygène sur le processus de décoloration du Rouge Congo par le système (CA-ZnO/UV). Conditions: $T^{\circ} = 22^{\circ}\text{C}$; $r = 1\text{g/l}$; pH libre ; $V_{\text{ag}} = 250$ tours/min ; UV $300\text{ nm} < \lambda < 450\text{ nm}$

Figure.III.90: Intensité de la photoluminescence (PL) de l'acide téréphthalique (TA) avec le système (CA-ZnO/UV) en fonction du temps. Conditions: $T^{\circ} = 22^{\circ}\text{C}$; $r = 1\text{g/l}$; pH libre ; $V_{\text{ag}} = 250$ tours/min ; UV $300\text{ nm} < \lambda < 450\text{ nm}$

Figure.III.91: Effet de la concentration en Rouge Congo sur la photodégradation d'Ethyle Violet à (10 ppm) par CA-ZnO/UV. Conditions: $T^{\circ} = 22^{\circ}\text{C}$; $r = 1\text{g/l}$; pH libre ; $V_{\text{ag}} = 250$ tours/min ; UV $300\text{ nm} < \lambda < 450\text{ nm}$

Figure.III.92: Effet de la concentration en éthyle violet sur la photodégradation du Rouge Congo à (10 ppm) par CA-ZnO/UV. Conditions: $T^{\circ} = 22^{\circ}\text{C}$; $r = 1\text{g/l}$; pH libre ; $V_{\text{ag}} = 250$ tours/min ; UV $300\text{ nm} < \lambda < 450\text{ nm}$

Figure.III.93: Cinétique de la photodégradation de l'Ethyle Violet à (10 ppm) en présence du Rouge Congo à différents concentrations. Conditions: $T^{\circ} = 22^{\circ}\text{C}$; $r = 1\text{g/l}$; pH libre ; $V_{\text{ag}} = 250$ tours/min ; UV $300\text{ nm} < \lambda < 450\text{ nm}$

Figure.III.94: Cinétique de la photodégradation du Rouge Congo à (10 ppm) en présence de l'Ethyle Violet à différents concentrations. Conditions: $T^{\circ} = 22^{\circ}\text{C}$; $r = 1\text{g/l}$; pH libre ; $V_{\text{ag}} = 250$ tours/min ; UV $300\text{ nm} < \lambda < 450\text{ nm}$

Figure.III.95: Pourcentage de minéralisation de minéralisation de l'Ethyle Violet ($C_0 = 10$ ppm) et du Rouge Congo ($C_0 = 10$ ppm) par le système (CA-ZnO/UV) après 120 minutes de réaction. Conditions: $T^{\circ} = 22^{\circ}\text{C}$; $r = 1\text{g/l}$; pH libre ; $V_{\text{ag}} = 250$ tours/min ; UV $300\text{ nm} < \lambda < 450\text{ nm}$

Figure.III.96: Mécanisme de dégradation de l'Ethyle Violet par le système (CA-ZnO/UV) Conditions: $T^{\circ} = 22^{\circ}\text{C}$; $r = 1\text{g/l}$; pH libre ; $V_{\text{ag}} = 250$ tours/min ; UV $300\text{ nm} < \lambda < 450\text{ nm}$

Figure.III.97: Mécanisme de dégradation du Rouge Congo par le système (CA-ZnO/UV) Conditions: $T^{\circ} = 22^{\circ}\text{C}$; $r = 1\text{g/l}$; pH libre ; $V_{\text{ag}} = 250$ tours/min ; UV $300\text{ nm} < \lambda < 450\text{ nm}$

Figure.III.98: Spectres UV-visible de : NaOCl (ClO^-) (10^{-2}M ; pH=10.67); NaOCl (HOCl) (10^{-2}M ; pH=4.8); NaOCl (50%HOCl , 50% ClO^-) (10^{-2}M ; pH=7.2 \approx pKa=7.5); NH_2Cl (6 ppm ; pH=10.67); H_2O_2 (10^{-2}M ; pH=6.20); NH_4OH (10^{-2}M ; pH=10.70)

Figure.III.99: Photolyse directe de la monochloramine (NH_2Cl) (6 et 12 ppm) par la lampe (BP). Conditions: $T^{\circ} = 22^{\circ}\text{C}$; pH =9.69 ; $V_{\text{ag}} = 250$ tours/min ; UV (254 nm)

Figure.III.100: Photolyse directe de la monochloramine (NH_2Cl) (6 et 12 ppm) par la lampe (MP). Conditions: $T^{\circ} = 22^{\circ}\text{C}$; pH =9.69 ; $V_{\text{ag}} = 250$ tours/min ; UV (200 - 600 nm)

Figure.III.101: Evolution spectrale de la photolyse directe de la monochloramine (NH_2Cl) (6 ppm) par la lampe (BP). Conditions: $T^\circ = 22^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 9.69$; $V_{\text{ag}} = 250$ tours/min ; UV (254 nm)

Figure.III.102: Evolution spectrale de la photolyse directe de la monochloramine (NH_2Cl) (6 ppm) par la lampe (MP). Conditions: $T^\circ = 22^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 9.69$; $V_{\text{ag}} = 250$ tours/min ; UV (200 - 600 nm)

Figure.III.103: Spectres de la photoluminescence (PL) de l'acide téréphtalique (TA) a l'obscurité : (5ppm de H_2O_2), (5ppm NaOCl), après 10 min d'irradiation UV: $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}_{\text{BP}}$, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}_{\text{MP}}$, $\text{NaOCl}/\text{UV}_{\text{BP}}$ et $\text{NaOCl}/\text{UV}_{\text{MP}}$. Conditions: $T^\circ = 22^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 8.78$; $V_{\text{ag}} = 250$ tours/min

Figure.III.104: Schéma du mécanisme réactionnel de l'acide téréphtalique avec les radicaux libre ($\cdot\text{OH}$) et ($\text{Cl}\cdot$)

Figure.III.105: Photolyse directe (UV_{BP}) et photodegradation par le system ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}_{\text{BP}}$) de la monochloramine (NH_2Cl) (6 ppm) avec une concentration constante de H_2O_2 (5 ppm). Conditions: $T^\circ = 22^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 9.69$; $V_{\text{ag}} = 250$ tours/min ; UV (254 nm)

Figure.III.106: Photolyse directe (UV_{BP}) et photodegradation par le system ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}_{\text{BP}}$) de la monochloramine (NH_2Cl) (12 ppm) avec une concentration constante de H_2O_2 (5 ppm). Conditions: $T^\circ = 22^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 9.69$; $V_{\text{ag}} = 250$ tours/min ; UV (254 nm)

Figure.III.107: Photolyse directe (UV_{MP}) et photodegradation par le system ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}_{\text{MP}}$) de la monochloramine (NH_2Cl) (6 ppm) avec une concentration constante de H_2O_2 (5 ppm). Conditions: $T^\circ = 22^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 9.69$; $V_{\text{ag}} = 250$ tours/min ; UV (200 - 600 nm)

Figure.III.108: Photolyse directe (UV_{MP}) et photodegradation par le system ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}_{\text{MP}}$) de la monochloramine (NH_2Cl) (12 ppm) avec une concentration constante de H_2O_2 (5 ppm). Conditions: $T^\circ = 22^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 9.69$; $V_{\text{ag}} = 250$ tours/min ; UV (200 - 600 nm)

Figure.III.109: Evolution spectrale de la photodegradation de la monochloramine (NH_2Cl) (6 ppm) par le system ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}_{\text{BP}}$). Conditions: $T^\circ = 22^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 9.69$; $V_{\text{ag}} = 250$ tours/min ; UV (254 nm)

Figure.III.110: Evolution spectrale de la photodegradation de la monochloramine (NH_2Cl) (6 ppm) par le system ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}_{\text{MP}}$). Conditions: $T^\circ = 22^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 9.69$; $V_{\text{ag}} = 250$ tours/min ; UV (200 - 600 nm)

Figure.III.111: Photolyse directe (UV_{BP}) et photodégradation par le system ($\text{NaOCl}/\text{UV}_{\text{BP}}$) (en présence et en absence de NaHCO_3 (10^{-1} M)) de la monochloramine (NH_2Cl) (6 ppm) avec une concentration constante de NaOCl (5 ppm). Conditions: $T^\circ = 22^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 9.69$; $V_{\text{ag}} = 250$ tours/min ; UV (254 nm)

Figure.III.112: Photolyse directe (UV_{BP}) et photodégradation par le system ($\text{NaOCl}/\text{UV}_{\text{BP}}$) (en présence et en absence de NaHCO_3 (10^{-1} M)) de la monochloramine (NH_2Cl) (12 ppm) avec une concentration constante de NaOCl (5 ppm). Conditions: $T^\circ = 22^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 9.69$; $V_{\text{ag}} = 250$ tours/min ; UV (254 nm)

Figure.III.113: Photolyse directe (UV_{MP}) et photodégradation par le system ($\text{NaOCl}/\text{UV}_{\text{MP}}$) (en présence et en absence de NaHCO_3 (10^{-1} M)) de la monochloramine (NH_2Cl) (6 ppm) avec une concentration constante de NaOCl (5 ppm). Conditions: $T^\circ = 22^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 9.69$; $V_{\text{ag}} = 250$ tours/min ; UV (200 - 600 nm)

Figure.III.114: Photolyse directe (UV_{MP}) et photodégradation par le system ($\text{NaOCl}/\text{UV}_{\text{MP}}$) (en présence et en absence de NaHCO_3 (10^{-1} M)) de la monochloramine (NH_2Cl) (12 ppm) avec une concentration constante de NaOCl (5 ppm). Conditions: $T^\circ = 22^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 9.69$; $V_{\text{ag}} = 250$ tours/min ; UV (200 - 600 nm)

Figure.III.115: Evolution spectrale de la photodegradation de la monochloramine (NH_2Cl) (6 ppm) par le system ($\text{NaOCl}/\text{UV}_{\text{BP}}$). Conditions: $T^\circ = 22^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 9.69$; $V_{\text{ag}} = 250$ tours/min ; UV (254 nm)

Figure.III.116: Evolution spectrale de la photodegradation de la monochloramine (NH_2Cl) (6 ppm) par le system ($\text{NaOCl}/\text{UV}_{\text{MP}}$). Conditions: $T^\circ = 22^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 9.69$; $V_{\text{ag}} = 250$ tours/min ; UV (200 - 600 nm)

Figure.III.117: Photodécomposition de la monochloramine (NH_2Cl) (6 ppm) par photolyse directe UV (BP) Conditions: $T^\circ = 22^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 9.69$; $V_{\text{ag}} = 250$ tours/min ; UV (254 nm)

Figure.III.118: Photodécomposition de la monochloramine (NH_2Cl) (12 ppm) par photolyse directe UV (BP) Conditions: $T^\circ = 22^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 9.69$; $V_{\text{ag}} = 250$ tours/min ; UV (254 nm)

Figure.III.119: Photodécomposition de la monochloramine (NH_2Cl) (6 ppm) par photolyse directe UV (MP) Conditions: $T^\circ = 22^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 9.69$; $V_{\text{ag}} = 250$ tours/min ; UV (200 - 600 nm)

Figure.III.120: Photodécomposition de la monochloramine (NH_2Cl) (12 ppm) par photolyse directe UV (MP) Conditions: $T^\circ = 22^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 9.69$; $V_{\text{ag}} = 250$ tours/min ; UV (200 - 600 nm)

Figure.III.121: Photodécomposition de la monochloramine (NH_2Cl) (6 ppm) par le system ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}_{\text{BP}}$) Conditions: $T^\circ = 22^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 9.69$; $V_{\text{ag}} = 250$ tours/min ; UV (254 nm)

Figure.III.122: Photodécomposition de la monochloramine (NH_2Cl) (12 ppm) par le system ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}_{\text{BP}}$) Conditions: $T^\circ = 22^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 9.69$; $V_{\text{ag}} = 250$ tours/min ; UV (254 nm)

Figure.III.123: Photodécomposition de la monochloramine (NH_2Cl) (6 ppm) par le system ($\text{NaOCl}/\text{UV}_{\text{BP}}$) Conditions: $T^\circ = 22^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 9.69$; $V_{\text{ag}} = 250$ tours/min ; UV (254 nm)

Figure.III.124: Photodécomposition de la monochloramine (NH_2Cl) (12 ppm) par le system ($\text{NaOCl}/\text{UV}_{\text{BP}}$) Conditions: $T^\circ = 22^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 9.69$; $V_{\text{ag}} = 250$ tours/min ; UV (254 nm)

Figure.III.125: Photodécomposition de la monochloramine (NH_2Cl) (6 ppm) par le system ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}_{\text{MP}}$) Conditions: $T^\circ = 22^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 9.69$; $V_{\text{ag}} = 250$ tours/min ; UV (200 - 600 nm)

Figure.III.126: Photodécomposition de la monochloramine (NH_2Cl) (12 ppm) par le system ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}_{\text{MP}}$) Conditions: $T^\circ = 22^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 9.69$; $V_{\text{ag}} = 250$ tours/min ; UV (200 - 600 nm)

Figure.III.127: Photodécomposition de la monochloramine (NH_2Cl) (6 ppm) par le system ($\text{NaOCl}/\text{UV}_{\text{MP}}$) Conditions: $T^\circ = 22^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 9.69$; $V_{\text{ag}} = 250$ tours/min ; UV (200 - 600 nm)

Figure.III.128: Photodécomposition de la monochloramine (NH_2Cl) (12 ppm) par le system ($\text{NaOCl}/\text{UV}_{\text{MP}}$) Conditions: $T^\circ = 22^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 9.69$; $V_{\text{ag}} = 250$ tours/min ; UV (200 - 600 nm)

Figure.III.129: Cinétique de la photodégradation de la monochloramine (NH_2Cl) (6 ppm) par photolyse directe UV_{BP} , ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}_{\text{BP}}$), ($\text{NaOCl}/\text{UV}_{\text{BP}}$) en présence et en absence de (NaHCO_3) Conditions: $T^\circ = 22^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 9.69$; $V_{\text{ag}} = 250$ tours/min ; UV (254 nm)

Figure.III.130: Cinétique de la photodégradation de la monochloramine (NH_2Cl) (12 ppm) par photolyse directe UV_{BP} , ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}_{\text{BP}}$), ($\text{NaOCl}/\text{UV}_{\text{BP}}$) en présence et en absence de (NaHCO_3) Conditions: $T^\circ = 22^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 9.69$; $V_{\text{ag}} = 250$ tours/min ; UV (254 nm)

Figure.III.131: Cinétique de la photodégradation de la monochloramine (NH_2Cl) (6 ppm) par photolyse directe UV_{MP} , ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}_{\text{MP}}$), ($\text{NaOCl}/\text{UV}_{\text{MP}}$) en présence et en absence de (NaHCO_3) Conditions: $T^\circ = 22^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 9.69$; $V_{\text{ag}} = 250$ tours/min ; UV (200 - 600 nm)

Figure.III.132: Cinétique de la photodégradation de la monochloramine (NH_2Cl) (12 ppm) par photolyse directe UV_{MP} , ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}_{\text{MP}}$), ($\text{NaOCl}/\text{UV}_{\text{MP}}$) en présence et en absence de (NaHCO_3) Conditions: $T^\circ = 22^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 9.69$; $V_{\text{ag}} = 250$ tours/min ; UV (200 - 600 nm)

Sommaire

INTRODUCTION GENERALE.....	1
----------------------------	---

CHAPITRE I : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1. LES COLORANTS SYNTHÉTIQUES: PROPRIÉTÉS PHYSICOCHIMIQUES ET IMPACTS ENVIRONNEMENTAUX

I.1.1. INTRODUCTION.....	6
I.1.2. LES COLORANTS TEXTILES	6
I.1.2.1. Généralités	6
I.1.2.2. Classification des colorants textiles	8
I.1.2.2.1. Classification chimique	8
I.1.2.2.2. Classification tinctoriale	10
I.1.2.3. Colorants triphenylmethanes	13
I.1.2.3.1. Propriétés physico-chimiques	13
I.1.2.3.2. Toxicité	14
I.1.2.4. Nécessité de traiter les effluents textiles.....	15
I.1.2.4.1. Les dangers des rejets textiles?.....	15
I.1.2.5. Traitements des colorants.....	17

I.2. LES CHLORAMINES

I.2.1. INTRODUCTION.....	19
I.2.2. FORMATION DES CHLORAMINES.....	19
I.2.2.1. Chimie du chlore dans l'eau	19
I.2.2.2. Formation et spéciation.....	20
I.2.2.3. Dismutation des chloramines.....	21
I.2.2.4. Modélisation du point de rupture (break-point).....	23
I.2.3. LES PROBLÈMES LIÉS AUX CHLORAMINES.....	23

I.3. GENERALITES SUR LE PHENOMENE D'ADSORPTION

I.3.1. INTRODUCTION.....	25
I.3.2. TRANSFERT DE MASSE ET ADSORPTION SUR UN SOLIDE.....	25
I.3.3. LE PHENOMENE D'ADSORPTION.....	26
I.3.4. CAPACITE D'ADSORPTION.....	27
I.3.5. ISOTHERMES D'ADSORPTION.....	27
I.3.6. EXPRESSIONS MATHEMATQUES DE QUELQUES ISOTHERME.....	29
I.3.7. PARAMETRES INFLUENÇANT L'ADSORPTION.....	33

I.4. LES PROCEDES D'OXYDATION AVANCEE (POA)

I.4.1. INTRODUCTION	34
I.4.2. REACTIVITE DES RADICAUX HO'.....	34
I.4.2.1. Mécanismes réactionnels et mode d'action des radicaux hydroxyles.....	35
I.4.2.2. Constantes cinétiques de réactions entre les HO' et composés organiques.....	36
I.4.3. PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT DES PRINCIPALES TECHNIQUES D'OXYDATION AVANCEE.....	37
I.4.3.1. Procédé Fenton.....	37
I.4.3.2. Procédé Photo Fenton.....	38
I.4.3.3. H ₂ O ₂ /UV.....	38
I.4.3.4. O ₃ /UV.....	39
I.4.4. IRRADIATION AVEC LES ULTRASON.....	40
I.4.5. PHOTOCATALYSE HETEROGENE.....	40

CHAPITRE II : TECHNIQUES EXPERIMENTALES

II.1. CHOIX DES SUBSTRATS A ETUDIES.....	44
II.2. PRODUITS CHIMIQUES UTILISES.....	46
II.3. DISPOSITIF EXPERIMENTAUX.....	46

II.3.1. Essais d'adsorption sur le TiO ₂ (PC ₅₀₀) ET sur le catalyseur synthétisé (CA-ZnO).....	46
II.3.2. Dispositifs d'irradiations utilisés dans la dégradation des colorants.....	47
II.3.2.1. Irradiation polychromatique (300 nm < λ_{irr} < 450 nm) en présence du TiO ₂ (PC ₅₀₀).....	47
II.3.2.2. Irradiation polychromatique (300 nm < λ_{irr} < 600 nm) en présence du (CA-ZnO).....	48
II.3.3. Dispositifs d'irradiations utilisés dans la dégradation de la Monochloramine.....	49
II.4. PREPARATION DES SOLUTIONS.....	50
II.5. PROCESSUS D'ADSORPTION.....	50
II.6. PROCESSUS DE PHOTOCHEMIE.....	51
II.6.1. Processus de décoloration des deux colorants.....	51
II.6.2. Processus de dégradation de la Monochloramine.....	51
II.7. Mode d'analyse.....	52
II.7.1. pH métrie.....	52
II.7.2. Analyse par spectrophotométrie UV/visible.....	52
II.7.3. Caractérisation morphologique.....	52
II.7.3.1. Mesures de surface spécifique par analyse Brunauer-Emmet-Teller (BET).....	52
II.7.3.2. Diffraction des rayons X.....	53
II.7.3.3. La spectrométrie UV-Vis de réflexion et de diffusion "SRD".....	54
II.7.3.4. La spectroscopie Raman.....	54
II.7.3.5. Potentiel Zeta (ζ) et détermination du point isoélectrique (IEP).....	55
II.7.3.6. Analyse thermogravimétrique (ATG).....	55
II.7.4. Dosage du Carbone Organique Total (COT).....	55
II.7.5. Etude de la photoluminescence.....	55
II.7.6. Analyse des sous-produits de dégradations par spectroscopie de Masse.....	56
II.8. ETALONNAGE.....	56

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS

III.1. ADSORPTION DE L'ETHYLE VIOLET ET DU ROUGE CONGO PAR LE TiO₂ PC(500) SEPARÉS ET EN MELANGE

III.1.1. INTRODUCTION.....	59
III.1.2. ETUDE SPECTRALE DES COLORANTS.....	59
III.1.3. ETUDE DU TEMPS DE CONTACT.....	63
III.1.4. INFLUENCE DE PARAMETRES SUR L'ADSORPTION.....	65
III.1.4.1. Influence de la concentration initiale.....	66
III.1.4.2. Etude de l'influence de la masse d'adsorbant (rapport S/L).....	66
III.1.4.3. Influence du pH.....	68
III.1.4.4. Influence de la vitesse d'agitation.....	70
III.1.4.5. Influence des sels.....	71
III.1.4.6. Influence de la température.....	73
III.1.5. ORDRE DE LA CINETIQUE D'ADSORPTION.....	75
III.1.6. ETUDE DES ISOTHERMES D'ADSORPTIONS.....	83
III.1.7. ETUDE SPECTRALE DU MELANGE (Ethyle Violet – Rouge Congo).....	94
III.1.8. ADSORPTION DU MELANGE (ETHYLE VIOLET – ROUGE CONGO) SUR LE TiO ₂ (PC 500).....	95
III.1.9. CONCLUSION.....	105

III.2. DECOLORISATION DE L'ETHYLE VIOLET ET DU ROUGE CONGO PAR PHOTOLYSE DIRECTE UV ET PAR PHOTOCATALYSE TiO₂ (PC 500) / UV

III.2.1. INTRODUCTION.....	107
III.2.2. PHOTOLYSE DIRECT POLYCHROMATIQUE (300 nm λ <math>< 450</math> nm) DE L'ETHYLE VIOLET ET DU ROUGE CONGO (SEPARÉS).....	107
III.2.3. PHOTODEGRADATION HETEROGENE DE L'ETHYLE VIOLET ET DU ROUGE CONGO PAR LE SYSTEME TiO ₂ (PC500)/UV.....	108

III.2.3.1. Influence de la concentration initiale.....	110
III.2.3.2. Influence du pH sur la photodégradation.....	111
III.2.3.3. Influence de l'alcool.....	113
III.2.4. MODELISATION DE LA CINETIQUE DE LA PHOTOCATALYSE....	114
III.2.5. ETUDE DE DECOLORATION D'UN MELANGE DE DEUX	
COLORANTS PAR PHOTOCATALYSE.....	119
III.2.6. ETUDE DE LA CINETIQUE DE DEGRADATION	
DES COLORANTS.....	123
III.2.7. CONCLUSION.....	129
III.3. SYNTHESE D'UN NOUVEAU CATALYSEUR A BASE D'UN CHARBON ACTIF	
D'ORIGINE VEGETAL ET DU ZnO (CA-ZnO) ET ESSAIS DE DEGRADATION DE	
L'ETHYLE VIOLET ET DU ROUGE CONGO	
III.3.1. INTRODUCTION.....	131
III.3.2. PROTOCOLE OPERATOIRE DE PREPARATION DU CHARBON	
ACTIF A PARTIR DU GRIGNON D'OLIVE ET DU SEMI-	
CONDUCTEUR.....	131
III.3.3. DIFFRACTION RAYONS X POUFRE (P-XRD).....	133
III.3.4. MESURE DE LA SURFACE SPECIFIQUE PAR B.E.T.....	134
III.3.5. SPECTROSCOPIE RAMAN.....	136
III.3.6. POTENTIEL ZETA (ζ) ET DETERMINATION DU POINT	
ISOELECTRIQUE (IEP).....	136
III.3.7. LA SPECTROSCOPIE UV-VIS DE DIFFUSION	
REFLECTANCE (SRD).....	137
III.3.8. ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE (ATG).....	138
III.3.9. TRANSFORMATION PHOTOCATALYTIQUE DE L'ETHYLE	
VIOLET ET DU ROUGE CONGO PAR LE NOUVEAU	
CATALYSEUR (CA-ZnO).....	139
III.3.9.1. Adsorption des deux colorants (séparés et en mélange) sur le	
nouveau catalyseur (CA-ZnO).....	139
III.3.9.2. Etude de disparition de l'éthyle violet et du rouge congo par	
le système (CA-ZnO/UV).....	143
III.3.9.3. Influence de quelques paramètres sur la transformation de	

l'éthyle violet et du rouge congo en présence du catalyseur (CA-ZnO) sous irradiation UV.....	145
III.3.9.3.1. Influence de la concentration initiale.....	145
III.3.9.3.2. Influence des alcools.....	148
III.3.9.3.3. Influence de l'oxygène (O ₂).....	150
III.3.9.4. Production des radicaux (HO•) par le système (CA-ZnO/UV).....	152
III.3.9.5. Dégradation photocatalytique d'un mélange de deux colorants.....	152
III.3.9.6. Etude de la cinétique de dégradation des colorants.....	154
III.3.9.7. Etude de la minéralisation des colorants.....	156
III.3.9.8. Identification des produits intermédiaires de dégradation par spectrométrie de masse (MS).....	157
III.3.9.9. Proposition d'un mécanisme de photodégradation.....	163
III.10. CONCLUSION.....	167

III.4. DEGRADATION DE LA MONOCHLORAMINE (NH₂Cl) PAR PHOTOLYSE DIRECT ET PAR OXYDATION HOMOGENE

III.4.1. INTRODUCTION.....	168
III.4.2. ETUDE SPECTRALE DE DIFFERENTES SOLUTIONS PAR UV-VISIBLE.....	168
III.4.3. PHOTOLYSE DIRECT DE LA MONOCHLORAMINE (NH₂Cl) PAR LAMPE DE MERCURE BASE PRESSION (BP) ET MOYENNE PRESSION (MP).....	170
III.4.4. PRODUCTION DES RADICAUX (•OH) PAR LES DIFFERENTS SYSTEMES HOMOGENES (H₂O₂/UV_{MP}, H₂O₂/UV_{BP}, NaOCl/UV_{MP} et NaOCl/UV_{BP}).....	173
III.4.5. PHOTODEGRADATION DE LA MONOCHLORAMINE (NH₂Cl) PAR LES SYSTEMES H₂O₂/UV_{MP} ET H₂O₂/UV_{BP}.....	175
III.4.6. PHOTODEGRADATION DE LA MONOCHLORAMINE (NH₂Cl) PAR LES SYSTEMES NaOCl/UV_{MP} et NaOCl/UV_{BP} ET L'EFFET DU NaHCO₃.....	180

III.4.7. PHOTOPRODUITS ISSUS DE LA DEGRADATION PAR LES DIFFERENTS SYSTEMES.....	185
III.4.8. ETUDE DE LA CINETIQUE DE DEGRADATION.....	192
III.4.9. CONCLUSION.....	197
CONCLUSION GENERALE.....	198
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	203
ANNEXES.....	213

INTRODUCTION GENERALE

En l'espace d'un siècle, la consommation mondiale d'eau a considérablement augmenté. Estimée à 400 milliards de m³ en 1900, elle s'élevait à 7 000 milliards de m³ en 2001. Les prélèvements d'eau pour l'ensemble des industries représentent 32 % du volume total prélevé sur la ressource en eau, [Blieffert., 2001].

Les traitements industriels sont encore à l'heure actuelle responsable de la moitié des rejets ponctuels de pollution organique dans le milieu naturel, auxquels s'ajoutent les pollutions du secteur agricole et des rejets urbains.

Depuis quelques années, des efforts relativement soutenus sont réalisés : développement de procédés moins consommateurs d'eau, recyclage de l'eau par les procédés existant modernisation des systèmes d'exploitation,.....etc. À l'heure actuelle, on estime malheureusement que seule 60% des eaux polluées sont acheminées vers une station d'épuration, le reste étant évacué vers le milieu naturel. C'est pourquoi, la pollution des eaux est un problème mondial dont les aspects et la portée sont évidemment différents selon le niveau de développement des pays. Il importe que les concentrations des produits polluants soient les plus faibles possibles.

La prévention est donc d'une grande importance et repose sur les trois aspects suivants :

- *L'aspect réglementaire* qui consiste à fixer des normes,
- *L'aspect sanitaire* qui comporte en particulier le contrôle technique des installations,
- *L'aspect scientifique et technologique* qui correspond à l'amélioration des procédés de dépollution.

La pollution par les déchets organiques toxiques est plus insidieuse qu'une pollution directe (odeur, couleur, trouble) puisqu'elle est moins visible. Dans ces conditions, la santé des organismes vivants se détériore lentement, leur vie est écourtée, leur descendance pourrait être atteinte de malformations, leur probabilité d'être atteints par un cancer augmentera....etc. La faune aquatique n'est pas la seule à être touchée. L'homme est également touché car il consomme en grande quantité ces mêmes polluants toxiques sans le savoir, par le biais de la chaîne alimentaire, en consommant la chair de ces organismes vivants, les végétaux et les différentes sortes de fruits et légumes. La dépollution des eaux usées urbaines, industrielles et agricoles peut être réalisée par différents procédés qui sont actuellement bien maîtrisés à l'échelle du laboratoire et appliqués à grande échelle dans l'industrie tout en incluant les traitements physico chimiques et biologiques nécessaires. Citons à titre d'exemples quelques systèmes classiques utilisés dans l'élimination des colorants :

- les procédés chimiques d'oxydation en phase liquide sont largement utilisés dans les eaux résiduaires industrielles, [Bazer Bachi, 1980] et [Kuo W.G., 1992].
- les procédés chimiques d'épuration biologiques à boue activée également très utilisés dans les eaux résiduaires industrielles du textile.
- les procédés de séparation non dégradables et qui regroupent les techniques membranaires, les techniques d'adsorption sur supports, [Sepecchair A.T. *et al* 1988] et enfin celles de la coagulation –floculation, [Lisheng Z. et Dobias B., 1992].

Les progrès les plus récents dans le traitement de l'eau ont été réalisés avec l'oxydation des composés chimiques. Ces méthodes reposent sur la formation d'entités très réactives qui vont décomposer les molécules, les plus récalcitrantes, en molécules biologiquement dégradables ou en composés minéraux tels que CO_2 et H_2O : ce sont les Procédés d'Oxydation Avancés (POAs). Ces procédés reposent sur la formation *in situ* des radicaux hydroxyles HO^\bullet qui possèdent un pouvoir oxydant supérieur à celui des oxydants traditionnels tels que Cl_2 , ClO_2 ou O_3 . Ces radicaux sont capables de minéraliser partiellement ou en totalité la plupart des composés organiques. Ces POAs incluent des procédés d'oxydation en phase homogène tels que : $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$, O_3/OH^- , $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ des procédés photochimiques homogènes et hétérogènes tels que : (la photolyse directe, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, Fe^{3+}/UV , photo-Fenton, TiO_2/UV , ZnO/UV , O_3/UV ,...), des procédés électrochimiques directs et indirects et enfin des procédés électriques (sonolyse, faisceau d'électrons, [M.C., Edelahi., 2004].

Dans le présent travail, nous nous sommes intéressés à l'étude de la photodegradations de deux colorants qui sont l'Éthyle Violet et le Rouge Congo (colorants synthétiques) et aussi à la dégradation d'un autre produit en l'occurrence la monochloramine (produit azoté incolore). Parmi toutes les techniques de traitement des effluents aqueux contaminés, les procédés d'oxydation avancés (AOPs) apparaissent comme des méthodes de choix car ils permettent d'obtenir une élimination totale du polluant. Les POAs sont basés essentiellement sur la production d'espèces très actives et peu spécifiques : les radicaux hydroxyles.

Notre travail repose sur trois grands chapitres subdivisés chacun en plusieurs sous-chapitres.

Ainsi :

Le première chapitre se rapporte à la synthèse bibliographique et traite successivement :

- L'étude des colorants synthétiques, leurs classifications et leurs traitements.
- La formation et les dismutations des chloramines, la modélisation du point de rupture et les problèmes qui lui sont liés.

- Les aspects théoriques essentiels de l'adsorption et son application dans le domaine du traitement des eaux.
- Les aspects théoriques de photochimie comme la photolyse directe et les procédés d'oxydations avancés ainsi que leur applications.

Un second chapitre où sont reportés tous les moyens d'analyse, les différents produits chimiques utilisés et toutes les méthodes expérimentales mises en œuvre au cours de cette recherche.

Un troisième chapitre qui se subdivise lui-même en quatre sous chapitres dont le premier traite l'adsorption sur le TiO_2 $\text{PC}(500)$ de l'Éthyle Violet et du Rouge Congo séparés et mélangés. Le second qui se rapporte au traitement par photolyse et photocatalyse par TiO_2 $(\text{PC } 500)$ toujours des deux substrats séparés et mélangés.

Le troisième qui est consacré à la synthèse et à l'application d'un nouveau catalyseur (CA-ZnO) à base d'un charbon actif d'origine végétal (grignons d'olive et du $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$) toujours dans le but de l'élimination des deux colorants. Une étude analytique par spectroscopie de masse (SM) a été effectuée afin d'identifier les photoproduits et où un mécanisme réactionnel à l'issue de celle-ci a été proposé.

Le quatrième sous-chapitre se rapporte à l'étude de la dégradation de la monochloramine (NH_2Cl) par photolyse directe et par oxydation homogène par les deux systèmes tels que : $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ et NaOCl/UV . L'étude de la cinétique de dégradation ainsi que celle des photoproduits issus de celle-ci par les différents systèmes a été abordée.

A l'issue de ces travaux une conclusion générale ainsi que quelques perspectives sont présentées.

CHAPITRE I
SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1. LES COLORANTS SYNTHETIQUES: PROPRIETES PHYSICO CHIMIQUES ET IMPACTS ENVIRONNEMENTAUX

I.1.1. Introduction

Le premier écrit relatant l'utilisation de teintures naturelles est daté de 2600 ans avant J.C., mais ce n'est qu'en 1856 que William Henry Perkin, en essayant de synthétiser de la quinine artificielle à partir d'allyltoluidine pour soigner la malaria, découvrit la première matière colorante synthétique qu'il appela "mauve" (aniline, colorant basique). L'industrie des colorants synthétiques était née.

Les colorants synthétiques représentent aujourd'hui un groupe relativement large de composés chimiques organiques rencontrés dans pratiquement toutes les sphères de notre vie quotidienne. La production mondiale est estimée à 700 000 tonnes/ an, dont 140 000 sont rejetés dans les effluents au cours des différentes étapes d'application et de confection, [Zollinger., 1987] ; [Cooper., 1995]. Ces rejets, composés de surfactants, de composés biocides, de suspensions solides, d'agents de dispersion et de mouillage, des colorants et des métaux traces, sont toxiques pour la plupart des organismes vivants. L'hétérogénéité de leur composition rend difficile voire quasiment impossible l'obtention de seuils de pollution inférieurs ou égaux à ceux imposés par les normes environnementales, après traitement par les techniques traditionnelles.

I.1.2. Les colorants textiles

I.1.2.1. Généralités

Un colorant doit posséder, outre sa couleur propre, la propriété de teindre. Cette propriété résultant d'une affinité particulière entre le colorant et la fibre est à l'origine des principales difficultés rencontrées lors des traitements. En effet, selon le type d'application et d'utilisation, les colorants synthétiques doivent répondre à un certain nombre de critères afin de prolonger la durée de vie des produits textiles sur lesquels ils sont appliqués : résistance à l'abrasion, stabilité photolytique des couleurs, résistance à l'oxydation chimique (notamment les détergents) et aux attaques microbiennes. L'affinité du colorant pour la fibre est particulièrement développée pour les colorants qui possèdent un caractère acide ou basique accentué. Ces caractéristiques propres aux colorants organiques accroissent leur persistance dans l'environnement et les rendent peu disposés à la biodégradation, [Pagga *et al.*, 1986].

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm). La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophore où la molécule colorante étant le chromogène [Witt., 1876]. Plus la facilité du groupe chromophore à donner un électron est grande, plus la couleur sera intense (groupes chromophores classés par intensité décroissante dans le tableau I-1). D'autres groupes d'atomes du chromogène peuvent intensifier ou changer la couleur due au chromophore : ce sont les groupes auxochromes.

Les chromophores (en grec $\chi\rho\omicron\mu\alpha$ "je porte la couleur") sont les groupes responsables de la coloration des molécules. On a pu identifier les différents types de chromophores. Ils peuvent être :

- Un chromophore qualifié de radical, c'est à dire un atome seul dont une couche n'est pas saturée (un carbone entouré de sept électrons au lieu de huit par exemple).
- Un chromophore bi-radical, il s'agit de deux atomes non saturés, par exemple le groupe azoïque découvert par Witt, $-N=N-$ où chaque atome d'azote n'a que sept électrons autour de lui.
- Un chromophore ionique, par exemple dans le triphényl méthyle: dans lequel le carbone est un cation (il ne possède plus que trois électrons périphériques). Il formera trois doublets et sera entouré uniquement de six électrons et ne sera pas saturé.
- Un chromophore bi-polaire, où un atome est plus électronégatif que l'autre comme le groupe carbonyle $C=O$ du fait que la double liaison est plus attirée par l'oxygène.

La théorie qui unit la constitution chimique d'une molécule à sa couleur a été élaborée graduellement, chaque théorie nous permettant ainsi de se rapprocher petit à petit d'une théorie plus précise.

De manière générale, les colorants consistent en un assemblage de groupes chromophores, auxochromes et de structures aromatiques conjuguées (cycles benzéniques, anthracène, perylène, ...). Lorsque le nombre de noyau aromatique augmente, la conjugaison des doubles liaisons s'accroît et le système conjugué s'élargit. L'énergie des liaisons π diminue tandis que l'activité des électrons π ou n augmente et produit un déplacement vers les grandes longueurs d'onde. De même lorsqu'un groupe auxochrome donneur d'électrons (amino, hydroxy, alkoxy) est placé sur un système aromatique conjugué, ce groupe se joint

à la conjugaison du système π et la molécule absorbe alors dans les grandes longueurs d'ondes et donne des couleurs plus foncées, [Zhenwang., 2000].

Tableau I.1 : Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante.

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

I.1.2.2. Classification des colorants textiles

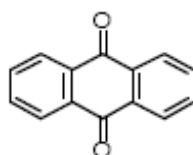
Les principes de classification les plus couramment rencontrés dans les industries textiles, sont basés sur les structures chimiques des colorants synthétiques et sur les méthodes d'application aux différents substrats (textiles, papier, cuir et matières plastiques).

I.1.2.2.1. Classification chimique

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupe chromophore (tableau I.1), Ainsi :

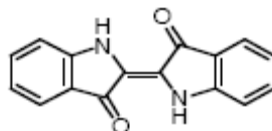
- *Les colorants anthraquinoniques*

Ces colorants sont du point de vue commercial, les plus importants après les colorants azoïques. Leur formule générale, dérivée de l'anthracène et montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amino.



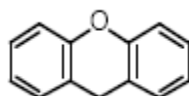
- *Les colorants indigoïdes*

Ils tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues sélénié, soufré et oxygéné du bleu indigo provoquent d'importants effets hypsochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise.



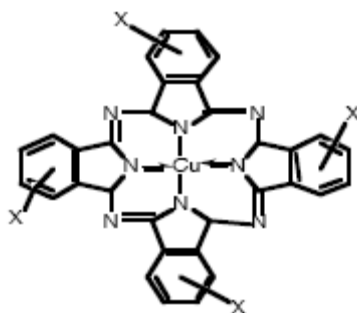
- *Les colorants xanthènes*

Le composé le plus connu est la fluorescéine. Ils sont dotés d'une intense fluorescence. Peu utilisés en tant que teinture, leur faculté de marqueurs lors d'accident maritime ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines est malgré tout bien établie.



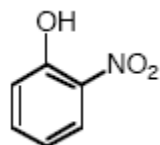
- *Les phtalocyanines*

Ces colorants ont une structure complexe basée sur l'atome central de cuivre. Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt).



- *Les colorants nitrés et nitrosés*

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



I.1.2.2.2. Classification tinctoriale

Si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par domaines d'application. Ainsi, il est renseigné sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et sur la nature de la fixation. Celle-ci est de force variable selon que la liaison colorant - substrat est du type ionique, hydrogène, de Van der Waals ou covalente. On distingue différentes catégories tinctoriales définies cette fois par les auxochromes [Encyclopaedia Universalis., 2008] :

- Les colorants acides ou anioniques

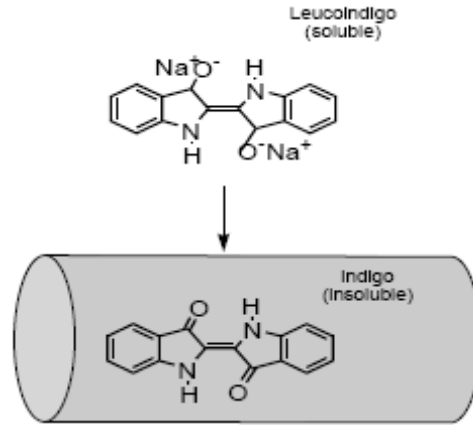
Ils sont solubles dans l'eau, grâce à leurs groupes sulfonates ou carboxylates. Ils sont ainsi dénommés parce qu'ils permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide. L'affinité colorant - fibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupes amino des fibres textiles.

- Les colorants basiques ou cationiques

Ce sont des sels d'amines organiques, qui ont une bonne solubilité dans l'eau. Les liaisons se font entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres. En passe de disparaître dans la teinture de la laine et de la soie, ces colorants ont bénéficié d'un regain d'intérêt avec l'apparition des fibres acryliques, sur lesquelles ils permettent des nuances très vives et très résistantes.

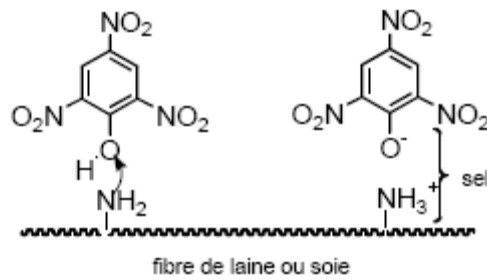
- Les colorants de cuve

Ils sont insolubles et doivent être transformés en leucodérivés par réduction alcaline. La teinture se termine par la réoxydation, in situ, du colorant sous sa forme insoluble initiale. De plus, ils sont réputés pour leur bonne résistance aux agents de dégradation et sont encore utilisés, à l'image de l'indigo, pour la teinture des articles jean ou denim.



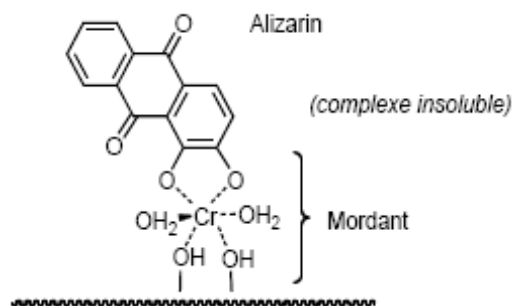
- Les colorants directs

Ils sont capables de former des charges positives ou négatives électrostatiquement attirées par les charges des fibres. Ils se distinguent par leur affinité pour les fibres cellulosiques sans application de mordant et sont liés à la structure plane de leur molécule.



- Les colorants à mordants

Ils contiennent généralement un ligand fonctionnel capable de réagir fortement avec un sel d'aluminium, de chrome, de cobalt, de cuivre, de nickel ou de fer pour donner différents complexes colorés avec le textile.

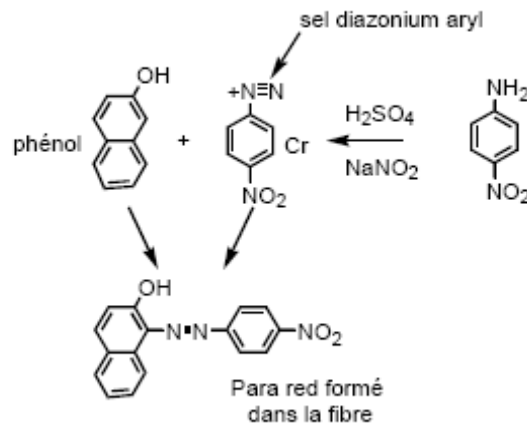


- Les colorants réactifs

Ces colorants contiennent des groupes chromophores issus essentiellement des familles azoïques, anthraquinonique et phtalocyanine. Leur appellation est liée à la présence d'une fonction chimique réactive, de type triazinique ou vinylsulfone, assurant la formation d'une liaison covalente forte avec les fibres. Solubles dans l'eau, ils entrent de plus en plus fréquemment dans la teinture du coton et éventuellement dans celle de la laine et des polyamides.

- Les colorants développés ou azoïques insolubles

Ces colorants sont formés directement sur la fibre. Au cours d'une première étape, le support textile est imprégné d'une solution de naphthol ou copulant. Les précurseurs de la molécule suffisamment petits pour diffuser dans les pores et les fibres, sont ensuite traités avec une solution de sel de diazonium qui par réaction de copulation, entraîne le développement immédiat du colorant azoïque.



- Les colorants dispersés

Ces colorants sont très peu solubles dans l'eau et sont appliqués sous forme d'une fine poudre dispersée dans le bain de teinture. Ils sont en mesure, lors d'une teinture à haute température, de diffuser dans les fibres synthétiques puis de s'y fixer.

I.1.2.3. Colorants triphénylméthanés

I.1.2.3.1. Propriétés physico-chimiques

Les colorants triphénylméthanés et leurs dérivés hétérocycliques constituent la plus ancienne classe de colorants synthétiques, la majorité d'entre eux ayant été découvert à la fin du XIXe. Actuellement, étant nettement moins importants que les colorants azoïques et anthraquinoniques, ils ont conservé une certaine valeur commerciale, car ils permettent de couvrir la totalité de la gamme de nuances. Les triphénylméthanés sont utilisés intensivement dans les industries papetières et textiles pour teindre le nylon, la laine, la soie et le coton. Leur utilisation ne se limite pas à l'industrie; on les retrouve également dans le domaine médical comme marqueur biologique et comme agent antifongique chez les poissons et la volaille.

Le triphénylméthane et ses homologues constituent les carbures fondamentaux d'où dérivent toute une série de matières colorantes, essentiellement des colorants basiques (vert malachite, cristal violet et autres) et des colorants acides. Les triarylméthanés sont des dérivés du méthane pour lesquels les atomes d'hydrogène sont remplacés par des groupes phényles substitués dont au moins un, est porteur d'un atome d'oxygène ou d'azote en para vis-à-vis du carbone méthanique. Un exemple de structure chimique est représenté en figure I.1.

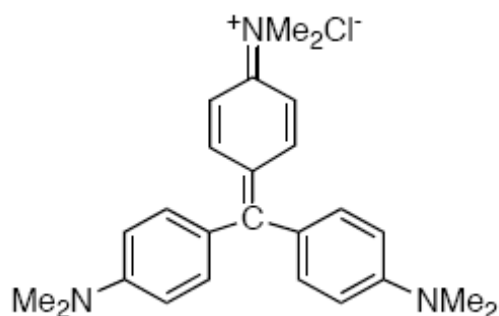


Figure I.1 : Structure chimique du colorant triphénylméthane "gentian violet".

La coloration intense des triphénylméthanés provient du large système conjugué de l'ion cationique. En effet, le carbocation central est en conjugaison avec les trois noyaux benzéniques, par lesquels la charge positive est fortement délocalisée.

I.1.2.3.2. Toxicité

Les composés de la famille des triphénylméthanés sont des composés reconnus comme étant génotoxiques pour les cellules bactériennes et mammifères. [Combes et Haveland-Smith., 1982] ; [Cho *et al.*, 2003] ; [Fernandes *et al.*, 1991] ; [Rao., 1995] et [Culp *et al.*, 2002], ont établi que le malachite green, un colorant couramment utilisé en industrie et comme antifongique, est un composé fortement cytotoxique pour les mammifères.

La nature cancérigène des triphénylméthanés se manifeste principalement par leurs métabolites leuco dont les dérivés N-déméthylés sont obtenus par voie bactérienne, [Yatome *et al.*, 1981] ou par voie de levure, [Kwasniewska., 1985], [Bumpus et Brock., 1988]. Ces composés peuvent subir une activation métabolique semblable à celle observée avec les amines aromatiques, avant de réagir directement sur l'ADN, [Cho *et al.*, 2003]. Dans le cas du malachite green, c'est suite à l'exposition à son métabolite, le leucomalachite green, que le nombre de cancer chez les rats et les souris augmente [Culp *et al.*, 2002]. Son homologue, le cristal violet, est dégradé par digestion bactérienne en une cétone de Michler et en p-diméthylaminophenol (figure I.2) [Azmi *et al.*, 1998]. Or ces composés sont facilement convertis par biodégradation en amines cancérigènes et mutagènes, [Au *et al.*, 1978]. Par conséquent, le traitement par voie biologique de tels composés est susceptible de rendre la solution plus toxique que celle du départ.

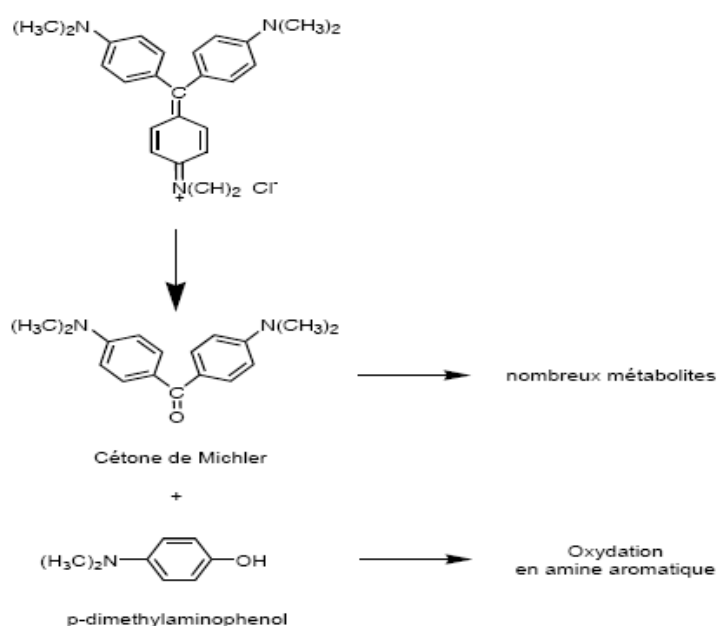


Figure I.2 : Dégradation du cristal violet par bactérie, *N. Corallina*, Azmi *et al.*, (1998)

I.1.2.4. Nécessité de traiter les effluents textiles

I.1.2.4.1. Les dangers des rejets textiles

- *La couleur, turbidité, odeur*

L'accumulation des matières organiques dans les cours d'eau induit l'apparition de mauvais goûts, la prolifération bactérienne, les odeurs pestilentielle et la coloration anormale. [Willmott *et al.*, 1998] ont évalué qu'une coloration pouvait être perçue par l'œil humain à partir de 5×10^{-6} g/L. En dehors de l'aspect inesthétique, les agents colorants ont la capacité d'interférer avec la transmission de la lumière dans l'eau, bloquant ainsi la photosynthèse des plantes aquatiques.

- *La sous-oxygénation*

Lorsque des charges importantes de matière organique sont apportées au milieu via des rejets ponctuels, les processus naturels de régulation ne peuvent plus compenser la consommation bactérienne d'oxygène Manahan., (1994) estime que la dégradation de 7 à 8 mg de matière organique, par des micro-organismes, suffit pour consommer l'oxygène contenu dans un litre d'eau

- *Eutrophisation*

Sous l'action des microorganismes, les colorants libèrent des nitrates et des phosphates dans le milieu naturel. Ces ions minéraux, introduits en quantité trop importante, peuvent devenir toxiques pour la vie piscicole et altérer la production d'eau potable. Leur consommation par les plantes aquatiques accélère leur prolifération anarchique et conduit à l'appauvrissement en oxygène par inhibition de la photosynthèse dans les strates les plus profondes des cours d'eau et des eaux stagnantes.

- *La persistance*

Les colorants organiques synthétiques sont des composés impossibles à épurer par dégradations biologiques naturelles, [Pagga et Brown., 1986]. Cette persistance est en étroite relation avec leur réactivité chimique. Ainsi :

- Les composés insaturés sont moins persistants que les saturés,
- Les alcanes sont moins persistants que les aromatiques,
- La persistance des aromatiques augmente avec le nombre de substituants,

- Les substituants halogènes augmentent plus la persistance des colorants que les groupements alkyles.

- *Bioaccumulation*

Si un organisme ne dispose pas de mécanismes spécifiques, soit pour empêcher la résorption d'une substance, soit pour l'éliminer une fois qu'elle est absorbée, alors cette substance s'accumule. Les espèces qui se trouvent à l'extrémité supérieure de la chaîne alimentaire, y compris l'homme, se retrouvent exposées à des teneurs en substances toxiques pouvant être jusqu'à mille fois plus élevées que les concentrations initiales dans l'eau (illustration du phénomène de bio-accumulation de pesticides (figure I.3).

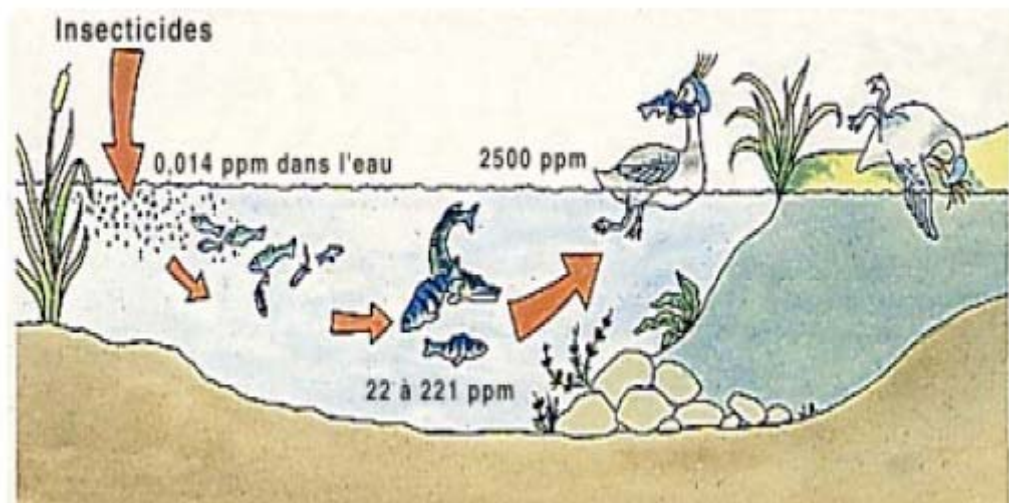


Figure I.3 : Conséquence de la bioaccumulation après déversement de substances toxiques (insecticides) dans un cours d'eau. Servais, (1999).

- *Cancer*

Si la plupart des colorants ne sont pas toxiques directement, une portion significative de leurs métabolites l'est [Ganesh., 1992]. Leurs effets mutagènes, tératogènes ou cancérigènes apparaissent après dégradation de la molécule initiale en sous-produits d'oxydation : amine cancérigène pour les azoïques : [Brown et De Vito., 1993] et leuco-dérivé pour les triphénylméthanes, [Culp *et al.*, 2002].

- *Sous-produits de chloration (SPC)*

Le chlore utilisé pour éliminer les microorganismes pathogènes réagit avec la matière organique pour former des trihalométhanes (THM), pouvant atteindre plusieurs centaines de mg/L [Santé Canada., 1999a]. Les SPC sont responsables des développements du cancer du foie, des poumons, des reins et de la peau chez l'homme, [Santé Canada., 1999b] et [Mills *et al.*, 1998].

I.1.2.5. Traitements des colorants

Au cours des différentes étapes de teintures, des quantités plus ou moins importantes de colorants sont perdues par manque d'affinité avec les surfaces à teindre ou à colorer (tableau I.2). Ces rejets organiques sont toxiques et nécessitent une technique de dépollution adaptée.

Tableau I.2 : Taux de fixation sur textile pour les différentes classes de colorants, [U.S. EPA., 1996] et [Azbar *et al.*, 2003].

Classe de colorant	Fixation (%)	Fibres utilisées
Acide	80 - 93	Laine, nylon
Azoïque	90 - 95	Cellulose
Basique	97 - 98	Acrylique
De cuve	80 - 95	Cellulose
Direct	70 - 95	Cellulose
Dispersé	80 - 92	Synthétique
Réactif	50 - 80	Cellulose
Soufré	60 - 70	Cellulose

Le traitement des rejets textiles et compte tenu de leur hétérogénéité de composition, conduira toujours à la conception d'une chaîne de traitement assurant l'élimination des différents polluants par étapes successives. La première étape consiste à éliminer la pollution insoluble par l'intermédiaire de prétraitements (dégrillage, dessablage, déshuilage...etc.) et/ou de traitements physiques ou physico-chimiques assurant une séparation solide-liquide. Les techniques de dépollution intervenant le plus couramment en

deuxième étape dans les industries textiles d'après Barclay et Buckley., (2000) et Kurbus *et al*, (2002) se divisent en trois catégories tels que :

Le traitement Physique qui comprend :

- les méthodes de précipitation (coagulation, floculation, sédimentation),
- l'adsorption,
- l'osmose inverse, filtration,
- l'incinération.

Le traitement Chimique qui inclue :

- l'oxydation classique (oxygène, ozone, oxydants tels que NaOCl, H₂O₂),
- la réduction par Na₂S₂O₄,
- la méthode complexométrique,
- la résine échangeuse d'ions,
- les procédés d'oxydation avancés en phase homogène et hétérogène (H₂O₂/UV, O₃/UV, TiO₂/UV, H₂O₂/Fe²⁺ (Fe³⁺)/UV, H₂O₂/Fe²⁺).

Le traitement Biologique qui se compose du :

- traitement aérobique,
- traitement anaérobique.

I.2. LES CHLORAMINES

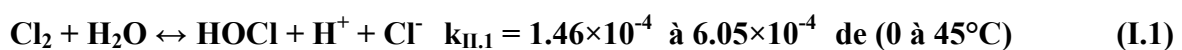
I.2.1. Introduction

Le chlore a été utilisé comme oxydant dans le traitement de l'eau au cours des 100 dernières années. Bien que de nombreux avantages aient été acquis en utilisant ce produit comme oxydant, il présente aussi des inconvénients [Mosteo *et al.*, 2009]. Il est bien connu que ce produit réagit avec la matière organique naturellement présente dans l'eau pour former des sous-produits de désinfection halogénés (SPD) qui peuvent être nocifs pour la santé humaine [Richardson *et al.*, 2007]. Parmi les (SPD) chlorés, on trouve les chloramines inorganiques telles que : mono-, di- et trichloramine. Ces produits sont communs dans les eaux qui contiennent l'azote réduit sous forme d'ammoniac [Jafvert *et al.*, 1992]. Dans de nombreux procédés industriels utilisant l'eau municipale chlorée, les résidus du chlore combiné doivent être éliminés, étant donné que ces dernières peuvent endommager les résines d'ionisation et les membranes d'osmose inverse comme ils peuvent aussi générer une odeur et un goût désagréable dans l'eau potable. Ils peuvent également irriter les yeux et les voies respiratoires significativement chez les nageurs et les employés des piscines. En outre, les chloramines peuvent également modifier les propriétés chimiques de l'eau, qui peut augmenter la nature corrosive de l'eau et conduire donc à des problèmes avec la lixiviation des métaux à partir de tuyaux et des conduites [Technical Note Chloramines., 1998]. Parmi les méthodes d'élimination de ces produits, on peut citer la filtration sur charbon actif ou l'ajout d'un agent réducteur comme le dioxyde de soufre ou un sel de sulfite [Ganesh *et al.*, 2006]. Les réacteurs UV ont été également utilisés pour contrôler la concentration des chloramines dans l'eau [Cassan *et al.*, 2006, Li et Blatchley *et al.*, 2007].

I.2.2. Formation des chloramines

I.2.2.1. Chimie du chlore dans l'eau

Le chlore est oxydant très largement employé pour la désinfection des eaux potables. Le chlore gazeux (Cl_2) est un gaz jaune-vert soluble dans l'eau qui s'hydrolyse presque instantanément dans l'eau pour former l'acide hypochloreux (HOCl) selon l'équilibre (I.1) [Connick *et al.*, 1959].

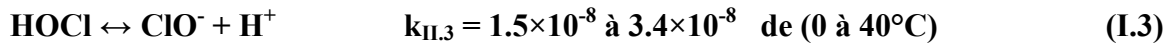


Par ailleurs, il convient de mentionner que :

- le chlore peut former l'ion trichlorure (Cl_3^-) par réaction avec les ions chlorures selon l'équilibre (I.2) [Sherrill *et al.*, 1931] ; [Zimmerman *et al.*, 1957] :



- l'acide hypochloreux est un acide faible et existe en équilibre avec l'ion hypochlorite ClO^- selon l'équilibre (I.3) [Morris., 1966] :



L'ensemble de ces espèces (Cl_2 , Cl_3^- , HOCl , ClO^-) est communément appelé chlore libre par opposition au chlore combiné et où le chlore total est la somme du chlore libre et du chlore combiné. La figure I.4 présente le diagramme de spéciation simplifié du chlore en milieu aqueux et résume les différentes réactions possibles dans l'eau pure.

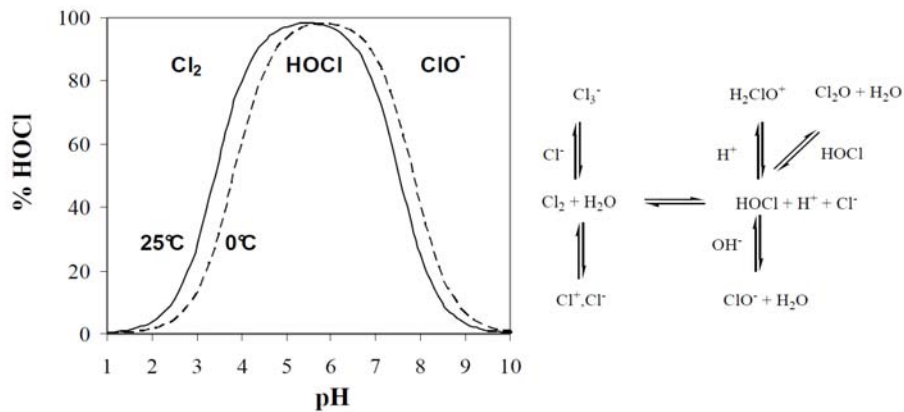
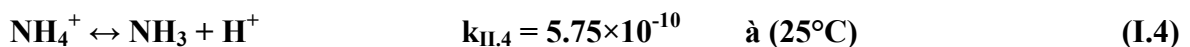


Figure I.4 : Les différentes formes du chlore dans l'eau pure

I.2.3. Formation et spéciation

L'ammoniaque est une base faible pouvant être retrouvée dans les eaux de surface, les eaux souterraines [Fenelon *et al.*, 1998] ainsi que dans les eaux usées [Doré., 1989]. L'ammoniaque est en équilibre entre sa forme moléculaire (NH_3) et ionique (ion ammonium NH_4^+) selon l'équilibre (I.4) [Bates *et al.*, 1950] ; [Thurston *et al.*, 1981].



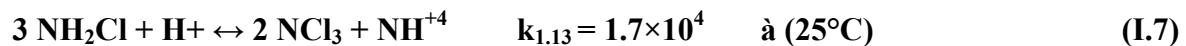
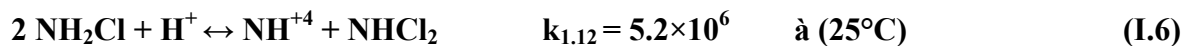
L'addition de chlore à ce composé conduit à la formation de monochloramine (NH_2Cl) selon la réaction (I.5) :



L'oxydation de l'ammoniaque par le chlore est une réaction très rapide dans laquelle les espèces actives correspondent à des formes moléculaires tels que : NH_3 et HOCl [Weil *et al.*, 1949] ; [Qiang *et al.*, 2004]. En présence d'un excès de chlore, la monochloramine est attaquée par l'acide hypochloreux pour former la dichloramine (NHCl_2) puis la trichloramine (NCl_3). L'ensemble des chloramines comme : NH_2Cl , NHCl_2 et NCl_3 est communément appelé chlore combiné.

I.2.4. Dismutation des chloramines

Les concentrations en azote total et en chlore total sont des données importantes à prendre en compte dans le calcul de spéciation des chloramines. Le paramètre N/Cl est défini comme le rapport molaire entre les concentrations en espèces azotées et le chlore total. Le rapport N/Cl n'est pas le seul paramètre qui influe sur la répartition des différentes formes des chloramines. En effet, les réactions de dismutation de la monochloramine et de la dichloramine sont aussi fonction du pH. La dichloramine peut être formée par chloration d'un excès d'ammoniaque à $\text{pH} = 4.4 - 7.5$ avec un maximum de formation vers $\text{pH} = 4.5 - 5.0$ [Chapin., 1929]. Il en est de même pour la trichloramine à des pH plus faibles. Les réactions (I.6) et (I.7) présentent les équilibres de dismutation [Soulard *et al.*, 1984] :



Il s'avère que la dismutation de la monochloramine est une réaction complexe catalysée en milieu acide et que de nombreuses espèces inorganiques peuvent influencer la cinétique de cette réaction. Ainsi les équilibres (I.6-I.7), permettent de représenter la distribution des différentes espèces du chlore total en fonction du rapport molaire N/Cl (figure I-5). Il apparaît nettement que, pour $\text{N/Cl} > 1$, la quasi-totalité du chlore total est représenté par les chloramines (chlore combiné). De plus, la figure I.6 illustrant la spéciation des chloramines

en fonction du pH, montre que pour des $\text{pH} > 7.2$, la majorité des chloramines est sous forme « monochloramine ».

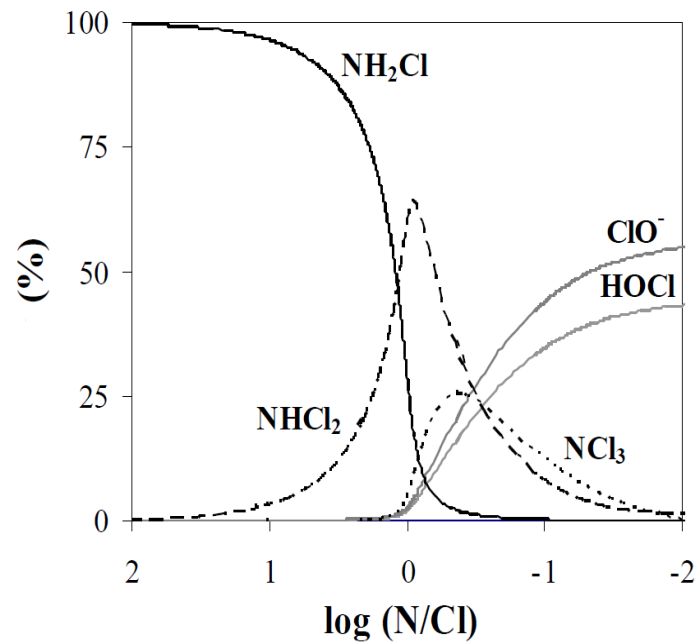


Figure 1.5 : Distribution des espèces du chlore total en fonction du Rapport molaire N/Cl
 $[Cl_2]_0 = 1 \times 10^{-4} \text{ M}$; $[Cl^-] = 1 \times 10^{-3} \text{ M}$; $\text{pH} = 7.5$; 25°C

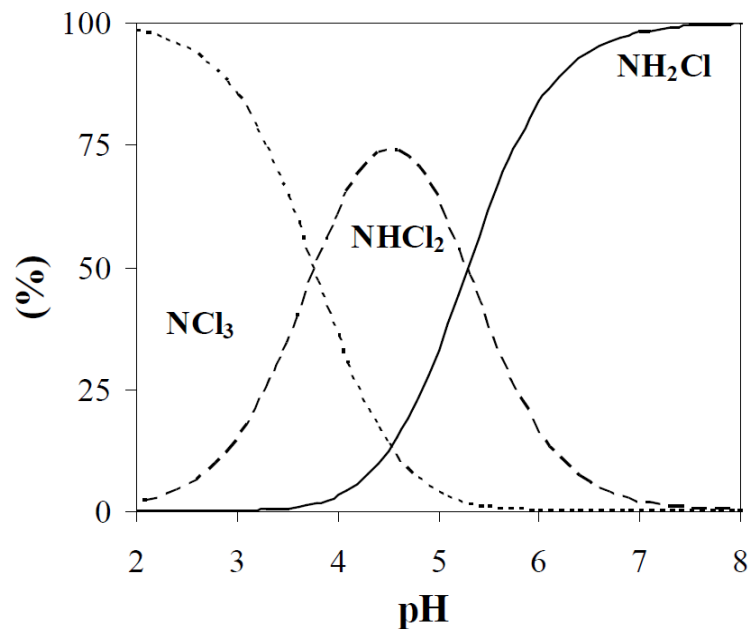


Figure 1.6 : Distribution des chloramines en fonction du pH. D'après les équilibres
 (II.6-II.7) ; $[Cl_2]_{tot} = 1 \times 10^{-3} \text{ M}$; $(N/Cl) = 1$; 25°C

I.2.5. Modélisation du point de rupture (break-point)

Lors de la chloration d'eau contenant de l'azote ammoniacal, on assiste tout d'abord à une augmentation du chlore total, sous forme de chlore combiné uniquement. Cette étape correspond à la formation de monochloramine (réaction I.5) pour des rapports molaires $N/Cl > 1$. Pour des rapports molaires compris entre 1 et 0.7, on observe une diminution du chlore total jusqu'au point de rupture (break-point) ($N/Cl = 0.66$) où celui-ci est nul. Pour des rapports plus élevés, on assiste à sa re-augmentation sous forme de chlore libre. La figure I.7 présente de manière schématique l'évolution du chlore total et celle du chlore combiné lors de la chloration à différents taux d'une eau contenant de l'azote ammoniacal. Cette figure est plus connue sous le nom de courbe du break-point (ou courbe du point de rupture).

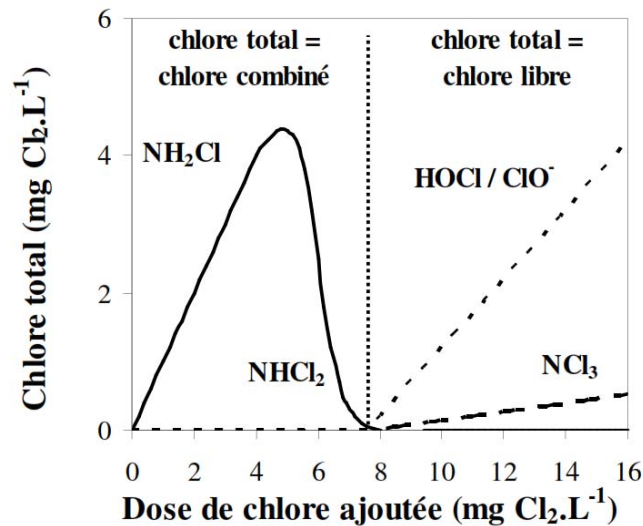


Figure I.7 : Courbe du point de rupture pour $[NH_4^+]_0 = 1 \text{ mg N} \times L^{-1}$

I.2.6. Les problèmes liés aux chloramines

✓ Formation des sous-produits de désinfection ou « SPD » dangereux

Les chloramines sont connus pour former de nombreux SPD non halogénés où deux de ces espèces liées aux chloramines sont: les oxacides et les nitrosamines. Les oxacides ont été classés comme SPD très toxiques et qui endommagent l'ADN dans les cellules des mammifères, tandis que les nitrosamines peuvent être 100 à

10.000 fois plus cancérigènes que les trihalométhanes (THMs). Le plus connu de ces nitrosamines est la N-nitrosodiméthylamine (NDMA).

✓ **Augmentation de la nature corrosive de l'eau**

La présence des chloramines a été liée à la corrosion excessive du plomb et du cuivre dans les réseaux de distributions anciens. Bien que ce composé ne puisse pas augmenter le risque de corrosion, celui-ci peut affecter indirectement la corrosion du plomb et du cuivre. En effet, lorsque la chloramine est présente dans l'eau, elle peut donner lieu à des changements. Ce qui peut influencer ensuite sur la corrosion du plomb et du cuivre. En outre, certaines conditions liées au pH, à l'alcalinité et aux niveaux de carbonates inorganiques dissouts dans l'eau peuvent entraîner une augmentation de la corrosivité. Ce fait pouvait engendrer une dissociation du Pb et Cu plus facilement.

✓ **Odeur et goût désagréable**

Si la concentration de chloramines est assez grande, l'eau prend une odeur et un goût désagréable réduisant ainsi la consommation de l'eau.

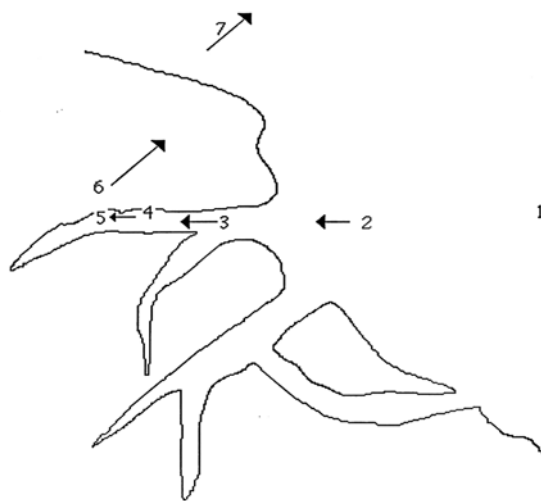
I.3. GENERALITES SUR LE PHENOMENE D'ADSORPTION

I.3.1. Introduction

Le terme adsorption a été proposé pour la première fois par Kayser en 1881 pour différencier entre une condensation de gaz à la surface et une adsorption de gaz, processus dans lequel les molécules de celui-ci pénètrent dans la masse. Enfin, le terme désorption a été proposé en 1909 par M.C. Bain. Il désigne aussi bien le phénomène d'adsorption que celui de désorption [S. E. Chitour., 1981].

I.3.2 Transfert de masse et adsorption sur un solide

L'adsorption est une interaction entre une molécule adsorbable (adsorbat) et la surface d'un solide. Elle est due à des phénomènes de diffusion et à des interactions entre la surface de l'adsorbant et les molécules adsorbables, elle est donc favorisée sur des matériaux ayant d'importantes surfaces spécifiques. Les réactions d'adsorption sont souvent exothermiques et d'une façon générale, le phénomène d'adsorption se décompose en plusieurs étapes décrites sur la figure I.8.



1. Diffusion de la molécule d'adsorbat du fluide vers la couche limite.
2. Transfert à travers la couche limite (diffusion externe).
3. Diffusion dans le volume poreux
4. Adsorption en surface.
5. Diffusion de l'adsorbat en surface.
6. Conduction thermique dans la particule d'adsorbant due à corrélation de la réaction.
7. Conduction thermique dans la couche limite puis dans le fluide.

Figure I.8 : Représentation schématique des phénomènes de transport, de transfert et d'interactions dans une structure poreuse.

I.3.3. Le phénomène d'adsorption

On admet généralement que les réactions catalysées par des solides se déroulent entre espèces adsorbées à la surface du catalyseur. Il existe deux modes d'adsorption :

- **La physisorption** : c'est une interaction physique où les liaisons molécule-surface sont de faible énergie et sont en général comprises entre 0 et 40 KJ/mol. Les éléments chimiques sont liés à la surface du solide par la formation de liaisons de type Van der Waals. Il n'existe pas de sites spécifiques d'adsorption et la couche adsorbée peut être multimoléculaire. Ce processus est instantané et ne réclame pas le franchissement d'une barrière énergétique. On distingue différents types d'interactions comme :

- ✓ les interactions ioniques dites de Gouy-Chapman
- ✓ les forces associées aux interactions entre des dipôles permanents (Forces de Keesom) ou interaction entre dipôles permanents et dipôles induits (forces de Debye)
- ✓ les forces de dispersion de London. Dans ces conditions l'interaction tire son origine des fluctuations de densité électronique au sein des liaisons qui créent à un instant donné un moment dipolaire instantané. Celui-ci entraîne donc la création d'un moment induit dans une autre molécule.

- **La chimisorption** c'est une interaction chimique où les énergies de liaison mises en jeu sont de l'ordre de 40 kJ/mole et plus. C'est un phénomène qui, par sa spécificité, son énergie d'activation et sa chaleur dégagée, s'apparente à une réaction chimique entre une molécule en solution et la surface du support. Dans ce cas, Il y a formation de liaisons de type covalent (ou liaisons fortes) entre l'adsorbat et certains sites spécifiques de la surface. Ces interactions nécessitent donc la présence de groupements fonctionnels de surface. C'est par exemple le cas pour le charbon actif ou le dioxyde de titane. La couche adsorbée est au mieux monomoléculaire. Ce phénomène est plus lent que la physisorption et nécessite une énergie d'activation. Il est à noter que la physisorption est souvent la première étape de la chimisorption ou l'adsorption chimique et que l'apport d'une énergie d'activation (sous forme thermique par exemple) permet de franchir la barrière énergétique et l'établissement de la liaison covalente surface/adsorbat. Les phénomènes d'adsorption induisent une orientation de la molécule adsorbée à la surface du catalyseur [P. Le Cloirec., *et al.*, 1988].

I.3.4. Capacité d'adsorption

La capacité d'adsorption est la courbe liant, à une température fixée, la quantité de produit adsorbée par masse initiale d'adsorbant à la concentration restant en phase fluide après équilibre d'adsorption, Elle nécessite la prise en compte de nombreux paramètres aussi bien de l'adsorbat (taille des molécules, solubilité dans l'eau) que de l'adsorbant (surface spécifique, structure et type de particules).

Elle peut être généralement exprimée par la relation suivante : [Bellir., 2002] et [Monarrez., 2004] :

$$q_t = \frac{(C_o - C_t)}{m_{adsorbant}} V \quad (I.8)$$

q_t : Capacité d'adsorption du support (mg/g).

C_o : Concentration initiale (mg/l) à $t=0$.

C_t : Concentration du colorant (mg/g) à l'instant t du processus d'adsorption.

V : Volume de la solution (substrat) (litre).

$m_{adsorbant}$: Masse du support (g).

I.3.5. Isothermes d'adsorption

Une isotherme d'adsorption est la variation $q_e = f(C_e)$ de la quantité adsorbée sur un solide à l'équilibre en fonction de la concentration à l'équilibre C_e du composé adsorbable, à une température donnée. La quantité adsorbée à l'équilibre peut s'exprimer dans différentes unités où on utilise principalement dans le cas d'adsorption en phase aqueuse, la mole d'adsorbat par masse de solide ou masse d'adsorbat par masse de solide.

Les isothermes d'adsorption en milieu aqueux sont déterminées expérimentalement en mettant en contact un adsorbat en solution aqueuse (par exemple le phénol) et un adsorbant (par exemple TiO_2). En faisant varier d'une expérience à l'autre la concentration initiale en adsorbat, on obtient, une fois l'équilibre atteint, plusieurs valeurs des couples : (C_e, q_e) . Ces données expérimentales peuvent être corrélées à des modèles mathématiques qui doivent représenter au mieux les isothermes d'adsorption dans une plage étendue de concentrations et de températures. Un grand nombre de modèles d'isothermes d'adsorption a été développé par différents chercheurs et les isothermes ont été classées suivant leur forme

par Brunauer, Emmet et Teller en 1938 (d'où le nom de classification BET). La figure I.9 reproduit les principaux types d'isothermes d'adsorption recensés dans la classification BET. La plupart de ces isothermes ont d'abord été proposées en phase gazeuse, puis en phase liquide.

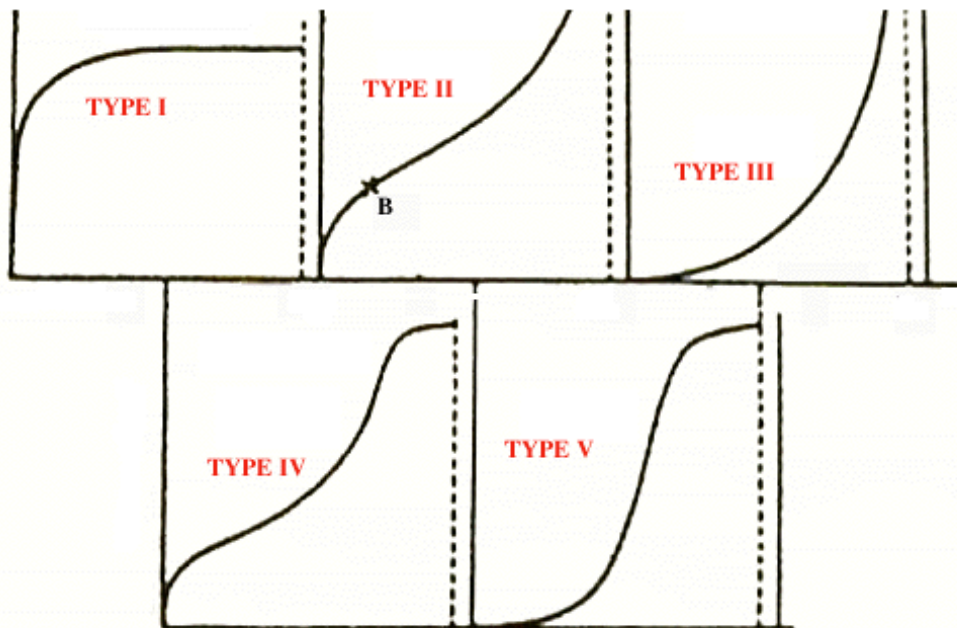


Figure I.9 : les principales allures répertoriées pour les courbes isothermes d'adsorption.

TYPE I : Isotherme dite « de Langmuir ». Le type d'isotherme le plus simple a été défini par Langmuir. La surface du solide adsorbant est assimilée à un nombre de sites d'adsorption définis. Les sites sont occupés au fur et à mesure par les composés adsorbables présents en solution jusqu'à la formation d'une monocouche de molécules occupant les sites disponibles du matériau adsorbant. Quand tous les sites d'adsorption du matériau sont occupés, l'augmentation de la concentration d'adsorbat en solution, n'entraîne pas un accroissement dans la quantité adsorbée. Dans ces conditions, on peut déduire que la quantité maximale adsorbée est atteinte. Il y a apparition d'un plateau sur la courbe isotherme, indiquant la saturation de l'adsorbant.

TYPE II : C'est une adsorption qui se produit en multicouche et représente de nombreux cas. Le point B est considéré comme le point où la monocouche est atteinte. Contrairement

à l'isotherme décrite par Langmuir, on remarque qu'une fois la monocouche atteinte et que si la concentration de l'adsorbat augmente, il y a formation d'une nouvelle couche recouvrant la première.

TYPE III : Cette isotherme est observée lors de l'adsorption de certains gaz sur des solides. Elle traduit une énergie d'adsorption égale ou plus petite que l'énergie de liquéfaction du gaz (ex : azote adsorbé sur de la glace).

TYPE IV et V : Ces isothermes sont, comme celles du type III, observées lors de l'adsorption de gaz sur des solides. Ces deux types d'isothermes traduisent des phénomènes de condensation capillaire induisant un retard ou une précocité de l'atteinte du plateau de saturation. Lors de la désorption, l'isotherme peut être différente de l'isotherme d'adsorption, toujours à cause de ces phénomènes de retard/précocité dus à la condensation de gaz dans les pores de l'adsorbant (effet d'hystérésis).

I.3.6. Expressions mathématiques de quelques isothermes

Plusieurs modèles ont été proposés pour décrire les courbes isothermes d'adsorption en milieux aqueux ou gazeux. Si l'on considère le phénomène d'adsorption comme un équilibre entre la concentration en solution d'un composé et la quantité de ce composé fixée à la surface d'un solide placé en contact de la solution, les équations lient logiquement la concentration à l'équilibre C_e (mg/L par exemple, ou mol/L) à la quantité adsorbée à l'équilibre q_e

a. modèle de Langmuir

La théorie proposée par Langmuir (1918) repose sur une vision cinétique de l'adsorption de molécules sur une surface plane : il n'y a pas d'accumulation des molécules où celles-ci sont continuellement « bombardées » sur la surface et un processus d'équilibre d'adsorption et de désorption de ces molécules se met en place Do, (1998). Les hypothèses de ce modèle sont les suivantes :

- les sites d'adsorption sur la surface solide sont homogènes d'un point de vue énergétique : on parle de « surface d'adsorption homogène » ;
- chacun de ces sites peut adsorber une seule molécule et une seule couche de molécules peut se former ;

- chacun des sites à la même affinité pour les molécules en solution ;
- il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées.

A l'équilibre on a la relation suivante :

$$q_e = \frac{q_m a C_e}{1 + a C_e} \quad (\text{I.9})$$

Où la meilleure linéarisation d'après Zahou, (1992) serait celle de Weber, (1972).

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m a C_e} + \frac{1}{q_m} \quad (\text{I.10})$$

Où C_e : Concentration résiduelle du soluté en solution à l'équilibre (mg/l).

q_e : Capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g)

q_m : Capacité maximum d'adsorption (mg/g)

a : Coefficient d'adsorption de Langmuir (l/mg).

L'isotherme de Langmuir présente l'avantage de prévoir l'existence d'une limite supérieure pour les fortes concentrations. Elle décrit, en outre, les phénomènes sous une forme analytique simple cependant aux faibles concentrations.

b. modèle de Freundlich

La relation de Freundlich (1906), a été reliée par Halsey (1952) dans le cas des gaz à un modèle thermodynamique tenant compte d'une distribution exponentielle des énergies des sites d'adsorption à la surface du solide. Ce modèle a été transporté aux équilibres liquide-solide en remplaçant la pression partielle par la concentration, terme par lequel s'exprime l'activité d'un soluté en solution diluée. On obtient alors la relation :

$$q_e = k_f . C_e^{1/n} \quad (\text{I.11})$$

Linéarisable en :

$$\text{Ln} q_e = \text{Ln} k_f + \frac{1}{n} \text{Ln} C_e \quad (\text{I.12})$$

k_f : Constante de la relation de Freundlich.

n : Coefficient de l'équation de Freundlich.

D'après HALSEY, (1952) n est un nombre proportionnel à l'énergie d'adsorption et, d'après ZELDOVITCH, (1971), $n = Q_0/R.T$, Q_0 : étant la constante énergétique de distribution numérique des sites.

R : constante des gaz parfaits.

T : température en degrés Kelvin.

c. modèle d'Elovich

La relation d'Elovich, (1962) diffère de celle de Langmuir par l'évolution du recouvrement des sites d'adsorption où le nombre de sites disponibles varie exponentiellement au cours de l'adsorption. Ce qui implique donc une adsorption en plusieurs couches, s'exprimant à l'équilibre par la relation :

$$k_{elov} C_e e^{-(q_e/q_m)} = \frac{q_e}{q_m} \tag{I.13}$$

linéarisable en :

$$\ln \frac{q_e}{C_e} = \ln(k_{elov} q_m) - q_e \left(\frac{1}{q_m} \right) \tag{I.14}$$

Ce qui correspond à une pente égale à $(-1/q_m)$ et d'ordonnée à l'origine égale à $\ln(k_{elov} \cdot q_m)$

d. modèle de Dubinin et radushkevich

Dubinin et Radushkevich (1947) ont proposé une relation permettant de décrire l'adsorption de molécules organiques sur les charbons actifs [Dubinin M.M. et Radushkevich L.V., (1947)]. Ce modèle est basé sur la corrélation entre la quantité adsorbée et le potentiel d'adsorption. Ce potentiel représente le changement d'énergie libre entre la phase d'adsorbat et la phase adsorbée. L'équation de Dubinin-Radushkevich (DR) s'écrit :

$$\ln q_e = \ln q_m - k_{D-B} \varepsilon^2 \tag{I.15}$$

Où les différents termes représentent :

q_e : Capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g)

q_m : Capacité maximum d'adsorption (mg/g)

k_{D-B} : Constante liée à l'énergie libre moyenne de l'adsorption ($\text{mg}^2 \cdot \text{kJ}^{-2}$).

ε (potentiel de Polanyi) : $RT \ln (1+1/C_e)$.

C_e : Concentration résiduelle du soluté en solution à l'équilibre (mg/l).

R : constante des gaz parfaits.

T : température en degrés Kelvin.

e. modèle de Temkin

Une seule équation permet d'accéder à la variation d'énergie (ΔQ) et s'obtient par l'équation de Temkin, (1941) formulée dans le cas l'adsorption des gaz sur des solides et transposée à la phase liquide par, Zarrouki, (1990). il suppose que la chaleur d'adsorption varie linéairement avec le degré de recouvrement q_e/q_m . Cette décroissance linéaire peut s'expliquer sur une surface uniforme par des interactions entre molécules adsorbées. Sur une surface non uniforme, cet effet se superpose à ceux dûs à l'hétérogénéité de la surface.

On a :

$$\frac{q_e}{q_m} = \left(\frac{RT}{\Delta Q}\right) \ln(C_e) + \left(\frac{RT}{\Delta Q}\right) \ln(k_{Tem}) \quad (I.16)$$

En traçant $q_e/q_m = f(\ln C_e)$, la pente conduit à $RT/\Delta Q$ et l'ordonnée à l'origine à $RT/\Delta Q \cdot \ln k_{Tem}$.

f. modèle de Redlich–Peterson

C'est un modèle empirique combinant les paramètres des équations de Langmuir et Freundlich. Ce modèle peut s'appliquer sur une large gamme de concentrations. Dans la publication initiale de Redlich et Peterson (1959), celui-ci est appliqué à l'adsorption en phase gazeuse. Par analogie, son expression en phase liquide s'exprime par la relation suivante [Hinz, 2001] ; [Limousin., *et al* 2007] et [Almardini. F., *et al*, 2008] :

$$\ln \left[\frac{k_R C_e}{q_e} - 1 \right] = \ln a_R + \beta \ln C_e \quad (I.17)$$

Où les termes représentant cette équation sont :

q_e : Capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g)

C_e : Concentration résiduelle du soluté en solution à l'équilibre (mg/l).

a_R : Constante de la relation de Redlich–Peterson.

β : Coefficient d'adsorption de Redlich–Peterson (l/g)

I.3.7. Paramètres influençant l'adsorption

Parmi les paramètres qui peuvent influencé le processus d'adsorption et notamment la capacité et la cinétique de rétention nous pouvons citer :

- La température qui définit la nature de l'adsorption,
- La structure de l'adsorbant qui joue un rôle déterminant dans la fixation du substrat, par la taille de ses particules. En effet plus la taille est petite, plus la surface de contact sera grande; ce qui va donc augmenter son pouvoir de rétention. En outre, cette surface s'accroît lorsque le support est poreux,

- La taille des molécules de l'adsorbat qui peut influencer grandement le processus d'adsorption par leur disposition sur la surface du matériau. Nous citons en exemple, la fixation sur un support et à la verticale, des acides et des alcools à longue chaîne carbonée par l'intermédiaire de leur groupement carboxylique (-COOH) et hydroxyle (-OH) respectivement dans le cas d'un recouvrement élevé (forte concentration du substrat).

Ceci conduit à une fixation forte du substrat dans ces conditions, [Bekouche Salim., 2003] [Damel S.G., 1951].

I.4. LES PROCÉDES D'OXYDATION AVANCÉS (POAs)

I.4.1. Introduction

Durant ces deux dernières décennies, de nouvelles réglementations concernant les produits toxiques sont devenues nécessaires étant donné l'augmentation des risques sur la santé publique et sur l'environnement. Plusieurs technologies de traitement ont été alors développées dans le but de faire face à ces problèmes. Parmi ces technologies on note les Procédés d'Oxydation Avancés (POAs). Les POAs sont basés sur la génération et l'utilisation d'un oxydant très fort qui est le radical hydroxyle OH^\bullet . Ce dernier peut être produit par différents procédés tels que : chimiques, photochimiques, biologiques, électrochimiques et autres [Andreozzi R., 1999] et [Dussert B.W., 1997].

Les POAs peuvent être regroupés en cinq catégories :

- (1) *Les procédés d'oxydation en phase homogène et en absence de la lumière* : Les radicaux sont générés par la réaction de Fenton et celle de $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$.
- (2) *Les procédés d'oxydation en phase homogène et en présence de lumière*: ces procédés emploient la photolyse UV de H_2O_2 et/ou O_3 en solution homogène pour générer les radicaux HO^\bullet .
- (3) *La photocatalyse hétérogène* : Une source lumineuse induit des réactions photochimiques à la surface du photocatalyseur tel que TiO_2 .
- (4) *La radiolyse* : Des espèces HO^\bullet , H^\bullet , e^-_{aq} sont produites par irradiation de forte énergie (rayon- γ) des solutions à traiter.
- (5) *Les procédés électrochimiques d'oxydation* : les radicaux sont générés dans le milieu à partir de réactifs formés par électrochimie (Electro-Fenton) ou à partir du solvant aqueux (oxydation anodique de l'eau).

I.4.2. Réactivité des radicaux HO^\bullet

Le radical HO^\bullet est une espèce très réactive et dont le pouvoir oxydant est le plus élevé (Tableau I.3). C'est pourquoi l'oxydation par HO^\bullet a été l'objet de l'attention de la plupart des développeurs des technologies d'oxydation avancées.

Tableau I.3 : Potentiel d'oxydation pour différents oxydants dans l'eau [CRC Handbook of Chemistry and Physics (CRC Handbook)., 1985]

Oxydant	Potentiel d'oxydation (V/ENH)
$\cdot\text{OH}$	2.8
O_3	2.07
H_2O_2	1.77
$\text{HO}_2\cdot$	1.70
MnO_4^-	1.67
ClO_2	1.50
Cl_2	1.36
O_2	1.23

I.4.3. Mécanismes réactionnels et mode d'action des radicaux hydroxyles

Les POAs sont principalement basés sur la chimie des radicaux hydroxyles. En effet, le radical $\text{HO}\cdot$ est le plus important réactif intermédiaire responsable de l'oxydation des composés organiques. Ce radical peut dégrader les composés organiques essentiellement, par 3 mécanismes différents :

Par abstraction d'un atome d'hydrogène :

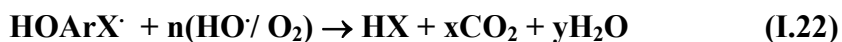


Une fois le radical libre $\text{R}\cdot$ produit, il réagit avec l'oxygène moléculaire pour donner le radical peroxy $\text{ROO}\cdot$, initiant ainsi une séquence de réaction de dégradation oxydante conduisant à la minéralisation complète du polluant [Buxton G.U., *et al.*, 1988] :



Par addition électrophyle sur la double liaison :





Par transfert d'électrons :



Les radicaux hydroxyles peuvent aussi attaquer les cycles aromatiques dans les positions occupés par des halogènes (attaque ipso), conduisant à la génération des phénols correspondant. Atkinson *et al* (1994) ont démontré que la réactivité des radicaux hydroxyles est proportionnelle au nombre de position de site occupé du cycle aromatique. La nature activant ou désactivant des substituants joue aussi un rôle très important dans la réactivité de ces radicaux. Il est à noter que CCl_4 et C_2Cl ne subissent pas de dégradation par le radical hydroxyle, car ces molécules ne possèdent ni de double liaison, ni d'atome d'hydrogène.

I.4.4. Constantes cinétiques de réactions entre les HO^\cdot et composés organiques

La valeur de la constante cinétique de réaction du radical HO^\cdot sur des composés organiques est généralement comprise entre $10^6 - 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ [Haag R.W., *et al.*, 1992] ; [Hoigné J., *et al.*, 1983] ; [Cater S.R., *et al.*, 1990] comme il est indiqué sur le tableau I.4.

Tableau I.4 : Constante de vitesse de réaction de O_3 et HO^\cdot avec différentes molécules organiques en milieu aqueux.

Composé	$k_{\text{HO}^\cdot} (\text{M}^{-1} \text{s}^{-1})$	$k_{\text{O}_3} (\text{M}^{-1} \text{s}^{-1})$
Benzène	7.8×10^9	2
Chlorobenzène	4×10^9	0.75
Trichloréthylène	4×10^9	17
Aromatiques	10^8 à 10^{10}	1 à 10^2
Phénols	10^9 à 10^{10}	10^3
Acide oxalique	0.014×10^8	ND
Acide formique	1.3×10^8	5
Acide acétique	0.2×10^8	$\leq 3 \times 10^{-5}$

Parmi les différentes classes de composés organiques, nous pouvons noter que le radical hydroxyle :

- ✓ Réagit plus rapidement sur les composés insaturés (éthyléniques et aromatiques) que sur les composés aliphatiques,
- ✓ Réagit plus rapidement sur les composés aromatiques possédant des groupements activants (dérivés du phénol et de l'aniline) que sur ceux qui présentent des groupements désactivants,
- ✓ Présente une assez faible réactivité sur les composés aliphatiques tels que les acides organiques, qui sont des sous-produits d'oxydation,
- ✓ Réagit plus rapidement sur les composés organiques que l'ozone moléculaire.

Comme les radicaux hydroxyles sont des espèces très réactives et instables, ils doivent être produits de façon continue au moyen de plusieurs réactions : chimiques, photochimiques, biologique ou électrochimiques. Une classification des principaux procédés de production de ces radicaux est donnée sur le tableau 1.5.

Tableau 1.5 : Classification des Procédés d'Oxydations Avancées

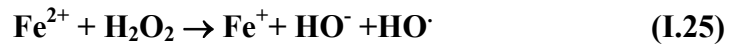
$\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}(\text{Fe}^{3+})$	Fenton
$\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}(\text{Fe}^{3+})/\text{UV}$	Photo-Fenton (photocatalyse homogène)
TiO_2/UV	Photocatalyse hétérogène
O_3/UV	Oxydation UV
$\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	Photochimie assisté
Nouvelle technologie	Electrochimie, Irradiation sous vide et sonochimie (ultrason)

Les procédés de production de radicaux hydroxyles utilisés dans le cadre de ce travail ainsi que d'autres techniques sont décrits ci-dessous.

I.4.5. Principe de fonctionnement des principales techniques d'oxydation avancée

I.4.5.1. Procédé Fenton

Ce procédé a été découvert au siècle dernier par Henry John Horstman Fenton mais fait encore l'objet d'un grand nombre de recherches dans le domaine du traitement d'eau [Rivas F. J., *et al*, 2004], [Bandala E. R., *et al*, 2004], [Peralta-Hernández J.M., *et al.*, 2006]. C'est un procédé d'oxydation très simple produisant des radicaux hydroxyles à partir d' H_2O_2 et de Fe^{2+} en absence de lumière et pour un pH optimum égale à 3.0 :



Les radicaux $\cdot\text{OH}$ générés par cette réaction, peuvent ensuite dégrader les polluants organiques dissous dans l'effluent à traiter par une réaction d'oxydoréduction classique. Ce procédé est attractif car il a déjà prouvé son efficacité pour la dégradation et la minéralisation de nombreux polluants. De plus, le fer et le peroxyde d'hydrogène sont des réactifs relativement peu chers et non toxiques. Les inconvénients de ce procédé sont d'une part la génération de boues ferrugineuses et d'autre part la nécessité de contrôler le pH de manière très stricte pour un bon déroulement de la réaction ($2.8 < \text{pH} < 3$).

I.4.5.2. Procédé Photo Fenton

Le procédé Fenton est aujourd'hui moins étudié que le procédé Photo Fenton, qui a fait l'objet de nombreuses études ces dernières années [Pichat P., 1997] ; [Oliveros E., *et al.*, 1997] ; [Bauer R., *et al.*, 1999] ; [Da Hora Machado E., *et al.*, 2004]. La réaction de base de ce procédé est toujours la réaction du procédé Fenton. Cependant on a constaté qu'en présence d'un rayonnement UV ($\lambda > 254 \text{ nm}$), l'efficacité du procédé de Fenton est grandement améliorée. En présence d'un rayonnement UV, l'hydrolyse des complexes formés par Fe^{3+} entraîne la régénération de Fe^{2+} consommés par la réaction Fenton et produit des radicaux hydroxyles additionnels :



Grâce à cette irradiation, on obtient une régénération du catalyseur Fe^{2+} et une source supplémentaire de $\cdot\text{OH}$. Le procédé Photo Fenton est plus efficace que le procédé Fenton, mais présente les mêmes inconvénients : génération de boues ferrugineuses et nécessite un contrôle stricte du pH ($2.8 < \text{pH} < 3$).

I.4.5.3. H_2O_2 /UV

Le peroxyde d'hydrogène est introduit dans l'effluent à traiter où le mélange subit ensuite une irradiation UV. Les longueurs d'onde choisies sont généralement dans le domaine de l'UVC ($\approx 254 \text{ nm}$) [Mazellier P., *et al.*, 2004] ou de l'UVA ($\approx 365 \text{ nm}$) [Muruganandham M., *et al.*, 2004], [Ghiselli G., *et al.*, 2004]. Certains auteurs ont aussi utilisé une lampe à vapeur de mercure moyenne pression présentant des raies d'émissions

en UVA, B et C [Malik P. K., *et al.*, 2004]. Le rayonnement UV provoque le clivage homolytique de la molécule d' H_2O_2 :

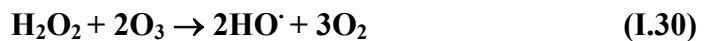
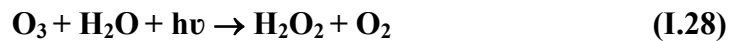


La vitesse de décomposition photolytique du peroxyde d'hydrogène augmente en milieu basique [Legrini O., *et al.*, 1993]. Mais en fonction du polluant à traiter, des auteurs ont prouvé que la décomposition pouvait être plus rapide en milieu acide [Aleboye H., *et al.*, 2005]. Le procédé est donc très dépendant du pH.

Le principal inconvénient est que la présence de composés organiques dans l'eau provoque l'absorption d'une partie du rayonnement UV, ralentissant ainsi la vitesse de décomposition de H_2O_2 en deux radicaux $\cdot\text{OH}$ (l'eau absorbe le rayonnement à $\lambda < 200 \text{ nm}$)

1.4.5.4. O_3 /UV

Le procédé O_3 /UV est un procédé d'oxydation avancé utilisé largement dans le traitement des eaux potables pour l'élimination des polluants organiques toxiques et réfractaires [Hoigné J., 1983]. Le procédé d'oxydation par O_3 /UV est plus complexe parce que les radicaux $\cdot\text{OH}$ sont produits à travers différents chemins réactionnels :



Le coefficient d'absorption molaire ε d' O_3 à 254 nm est de l'ordre de $3600 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ est supérieur à celui de H_2O_2 ($18,6 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) à 254 nm. Donc, la photolyse de l'ozone ne possède pas les mêmes limitations qu'offre la photolyse de peroxyde d'hydrogène lorsqu'on utilise une lampe UV à basse pression de mercure.

I.4.5.5. Irradiation avec les ultrasons

L'irradiation d'une solution aqueuse par des ultrasons avec des fréquences allant de 15 à 100 MHz provoque plusieurs transformations chimiques et physiques [Macounova K., *et al.*, 1998] :

- Des phénomènes physiques, avec micro-mélange de la solution et amélioration du transfert de matière,
- Des phénomènes chimiques, avec l'apparition de température et de pression très élevées (Hot Spot) lors de la compression des bulles et la génération d'espèces oxydantes comme les radicaux oxygénés, $\cdot\text{OH}$ et $\text{HO}\cdot_2$.

Une dégradation des micropolluants organiques par les ultrasons en solution aqueuse se produit principalement par deux types de réaction qui sont, une pyrolyse dans les bulles de cavitation et une oxydation par les radicaux $\cdot\text{OH}$ formés lors de la sonolyse de l'eau :



I.1.4.5.6. Photocatalyse hétérogène

Les réactions photocatalytiques sont initiées lorsqu'un semi-conducteur de type « n » absorbe des photons d'énergie égale ou supérieure à celle de sa bande interdite. Cette excitation photonique implique donc une transition électronique de la bande de valence remplie à la bande de conduction. Il en résulte la création de paires : électron (e^-) / trou (h^+) ou lacune électronique. La durée de vie des charges ainsi séparées, est assez longue pour permettre la capture des e^- de la bande de conduction par un accepteur (A) adéquat via un transfert interfacial et le remplissage des trous de la bande de valence par un donneur (D) adsorbé (Figure I.10).

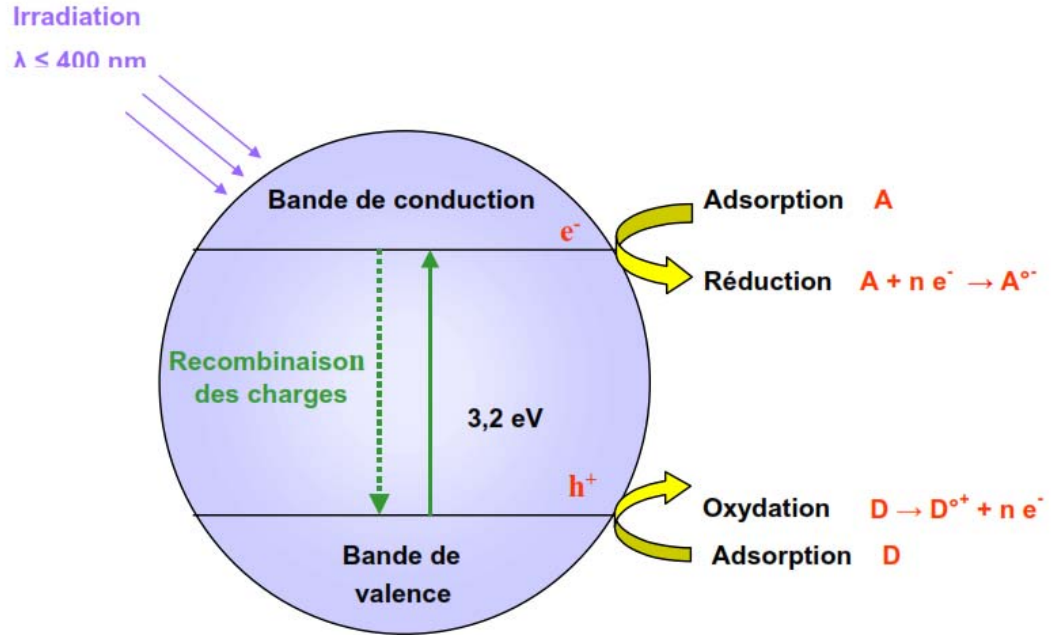


Figure I.10 : Principe de la photocatalyse hétérogène avec un semi-conducteur de type *n*

Le dioxyde de titane (TiO_2) est le semi-conducteur le plus utilisé en photocatalyse hétérogène. D'autres semi-conducteurs ont été aussi testés [Mills A., *et al.*, 1997], en particulier ZnO [Sehili T., *et al.*, 1989], [Richard C., *et al.*, 1992]. CdS et GaP ont l'avantage d'absorber, par rapport au TiO_2 , une fraction plus importante du spectre solaire. Malheureusement ces semi-conducteurs sont dégradés pendant le processus photocatalytique. Le TiO_2 , au contraire, est stable et constitue un bon compromis entre efficacité et stabilité. Sa non-toxicité et son faible coût présentent par ailleurs des avantages considérables. L'étape initiale dans ce procédé photocatalytique est l'absorption des radiations UV avec formation des paires électrons-trous positif.



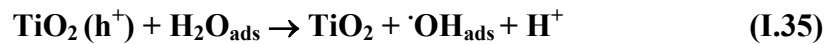
Les électrons qui se trouvent dans la bande de conduction du métal peuvent réduire l'oxygène dissous avec formation d'ion superoxyde radicalaire O_2^- [Trillas M., *et al.*, 1996] :



L'ion superoxyde O_2^- peut réagir avec H_2O pour donner $\cdot OH$ et O_2 comme il est montré sur les réactions suivantes :



Par ailleurs, les trous positifs (h^+) sont capables d'oxyder principalement H_2O adsorbé en radical $\cdot OH$ [Hoffmann M.R., *et al*, 1995], [Prairie R.M., *et al*, 1993] selon les réactions suivantes :



Ces réactions ont une grande importance dans le procédé de dégradation oxydante, étant donné la grande concentration de H_2O et $\cdot OH$ adsorbé sur les surfaces des particules. On peut aussi assister à une oxydation directe par transfert d'électrons du substrat adsorbé à la surface selon la réaction :



Une grande partie des paires électron-trous se recombinent et diminue donc le rendement quantique. Cependant beaucoup de travaux sont consacrées à l'obtention d'un semi-conducteur dopé lequel est caractérisé par un large spectre d'absorption et un rendement quantique élevé. La photocatalyse peut aussi fonctionner en utilisant des rayonnements solaires comme source d'énergie [Konstantinou K.I., *et al.*, 2003].

CHAPITRE II
TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Dans cette partie, nous exposons les propriétés physico-chimiques des différents substrats utilisés (l'Éthyle Violet, le Rouge Congo et la monochloramine) ainsi que les méthodes expérimentales et analytiques, propres à chaque technique d'élimination de ces substrats.

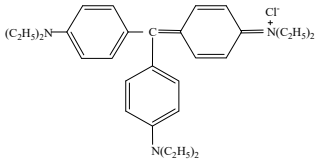
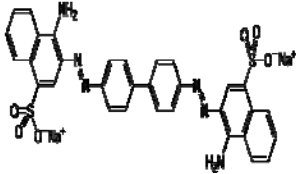
II.1. Choix des substrats a étudiés

Le choix des composés répond aux critères suivants :

- Solubilité élevée dans l'eau,
- Tension de vapeur faible voire nulle,
- Analyse par spectrophotomètre UV/visible,
- Choix des modèles de structure différente : cationique pour le l'Éthyle Violet, diazoïque neutre pour le Rouge Congo et en fin un composé azoté simple et non coloré : la monochloramine. Ce choix permettra de mettre en exigence le mode de réactivité de chacun.

L'ensemble des propriétés et des caractères physico-chimiques des trois composés, est récapitulé dans le tableau (II.1).

Tableau II.1 : Caractéristiques physico-chimiques de l'Éthyle Violet, Rouge Congo et la monochloramine

Nom Usuel	Éthyle Violet	Rouge Congo	Monochloramine
Nom chimique	Ethanaminium, N-(4-(bis (4-(diethylamino)phényle) méthylène)-2,5-cyclo hexadien-1-ylidene)-N- éthyle-, chlorure	Disodium 4-amino-3-[4-[4-(1-amino-4-sulfonato-naphthalen-2-yl)diazenylphenyl]phenyl] diazenyl-naphthalene-1-sulfonate	Monochloramine
Formule empirique	$C_{31}H_{42}ClN_3$	$C_{32}H_{22}N_6Na_2O_6S_2$	NH_2Cl
Structure			$H_2N - Cl$
Masse molaire	492.158 g	696 g	51.48 g
Densité	1.10	0.995	/
Classe	Triarylméthane	Azoïque	Chloramines
Absorption maximale	596 nm	500 nm	244 nm
Visuel transition	pH 0.1 - 3.5, jaune- bleu pH 3.5- 14, bleue- violet	pH 3.0 – 5.2, rouge –bleu	/
Aspect	Solide vert violet foncé	Solide brun rouge	liquide
Odeur	Inodore	Inodore	
Solubilité dans l'eau	9 g/l dans l'eau à 20 °C	8 à 9.5 g/l dans l'eau à 20 °C	/
Volatilité	Négligeable	Négligeable	Négligeable
Utilité	Textile	Textile	Traitement des eaux

II.2. Produits chimiques utilisés

Les expériences menées dans le cadre de cette recherche et dans diverses conditions ont nécessité les produits de qualités analytiques ci après :

- Éthyle Violet ($C_{31}H_{42}ClN_3$),	Sigma Aldrich (d = 1.10)
- Rouge Congo ($C_{32}H_{22}N_6Na_2O_6S_2$)	Sigma Aldrich (d = 0.995)
- Hypochlorite de sodium (NaOCl)	Sigma Aldrich (10-15%)
- Hydroxide ammonium (NH_4OH)	Sigma Aldrich (25%)
- Acide téréphtalique ($C_8H_6O_4$)	Sigma Aldrich (98%)
- Peroxyde d'hydrogène non stabilisé (H_2O_2)	Labosi (30%; d = 1.11)
- Hexane (C_6H_{14})	Sigma Aldrich (98%)
- Nitrate de zinc hexahydraté ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$)	Sigma Aldrich (98%)
- Acide sulfurique concentré (H_2SO_4)	Merck (99%; d = 1.84)
- Hydroxyde de sodium (NaOH)	Carlo Erba (98%)
- Hydroxyde de potassium (KOH)	Sigma Aldrich (98%)
- Chlorure de sodium (NaCl)	Labosi (99.5%)
- Sulfate de sodium (Na_2SO_4)	Prolabo (99%)
- Bicarbonate de sodium ($NaHCO_3$)	Panreac (99.5%)
- Chlorure de baryum ($BaCl_2 \cdot 2H_2O$)	Labosi (99%)
- Chlorure de calcium ($CaCl_2 \cdot 4H_2O$)	Prolabo (99.5%)
- Sulfate de magnésium ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$)	Prolabo (99%)
- Méthanol (CH_3OH)	Prolabo (99 %)
- Isopropanol ($CH_3CH(OH)-CH_3$)	Sigma Aldrich (99 %)
- Tertiobutanol (C_4H_9OH)	Prolabo (99 %)
- TiO_2 (PC500)	Millenium Tiona
- Charbon Actif (CA) végétal	Issu des grignons d'olive (Bejaia)

II.3. Dispositif expérimentaux

II.3.1. Essais d'adsorption sur le TiO_2 (PC500) et sur le catalyseur synthétisé (CA-ZnO) pour le RC et l'EV

Les expériences se sont déroulées en "batch method" à température ambiante (22 ± 2 °C) et sous une agitation magnétique (250 tours/min). Le contrôle de la température a été effectué par simple lecture au thermomètre. Par ailleurs pour assurer une bonne dispersion

des particules solides des deux adsorbants, nous avons adopté la valeur de 1g/l pour le rapport solide/liquide.

II.3.2. Dispositifs d'irradiations utilisés dans la dégradation des colorants

II.3.2.1. Irradiation polychromatique ($300 \text{ nm} < \lambda_{\text{irr}} < 450 \text{ nm}$) en présence du TiO_2 (PC500)

Le dispositif utilisé est constitué d'un cylindre à base elliptique à l'intérieur duquel est placé, à l'endroit de l'un des axes focaux, un tube fluorescent de type « Philips TLAD 15 W/05 » (figure.II.1). Le spectre d'émission de cette lampe présente un maximum vers 365 nm et une largeur de bande à mi-hauteur de 50 nm (figure.II.2). Le réacteur en Pyrex muni d'une double enveloppe et permettant une circulation d'eau, est placé selon l'autre axe focal. Ce réacteur doit répondre à deux impératifs : éviter la perte du réactif par évaporation d'une part et permettre le renouvellement en oxygène d'autre part. L'homogénéité du milieu est assurée par une agitation magnétique.

- 1- Lampe
- 2- Cylindre à base elliptique
- 3- Réacteur en Pyrex
- 4- Agitateur
- 5- Robinet de remplissage

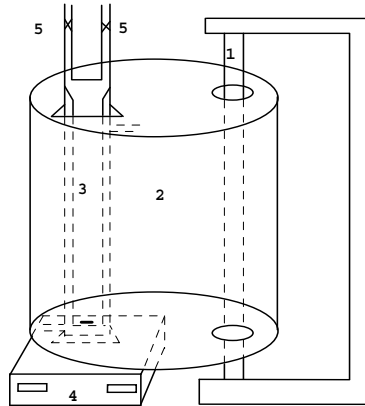


Figure.II.1 : Dispositif d'irradiation à $300 \text{ nm} < \lambda_{\text{irr}} < 450 \text{ nm}$ utilisé en présence du TiO_2 (PC500)

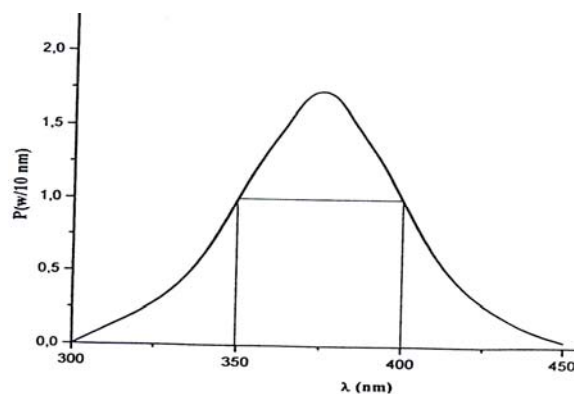


Figure.II.2 : Spectre d'émission de la lampe polychromatique utilisé en présence du TiO_2 (PC500)

II.3.2.2. Irradiation polychromatique ($300 \text{ nm} < \lambda_{\text{irr}} < 600 \text{ nm}$) en présence du (CA-ZnO)

Les irradiations ont été réalisées dans réacteur cylindrique en quartz a double enveloppe permettant la circulation de l'eau de refroidissement avec une lampe Xenon (Newport 1000 W), où tout cet ensemble est contenu dans une enceinte en bois (figure.II.3). La raie la plus intense de cette lampe se situe dans le proche UV à une longueur d'onde voisine de 365nm. Les raies caractéristiques de la lampe correspondante sont représentées sur la figure.II.4.

- 1-Lampe
- 2- Enceinte en bois
- 3- Réacteur en quartz
- 4- Agitateur
- 5- Tube de refroidissement

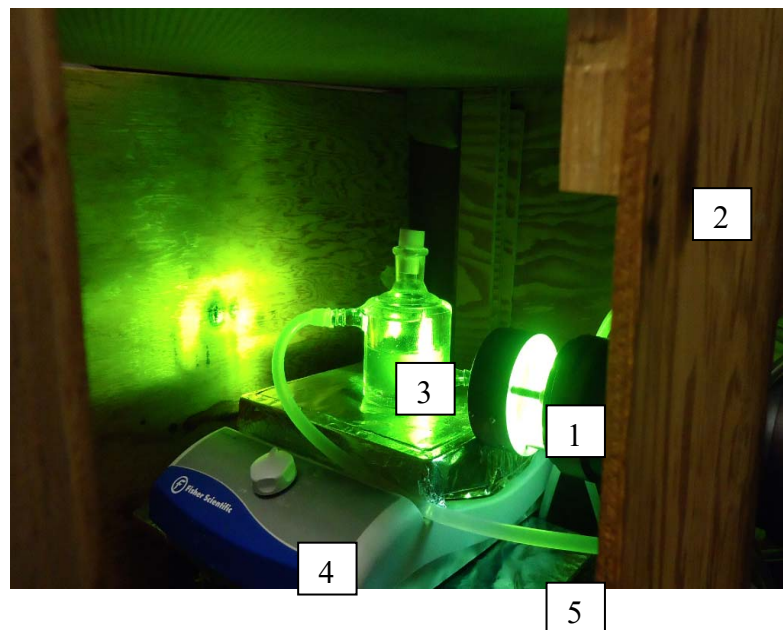


Figure.II.3 : Dispositif d'irradiation à 275-350 nm utilisé en présence du (CA-ZnO)

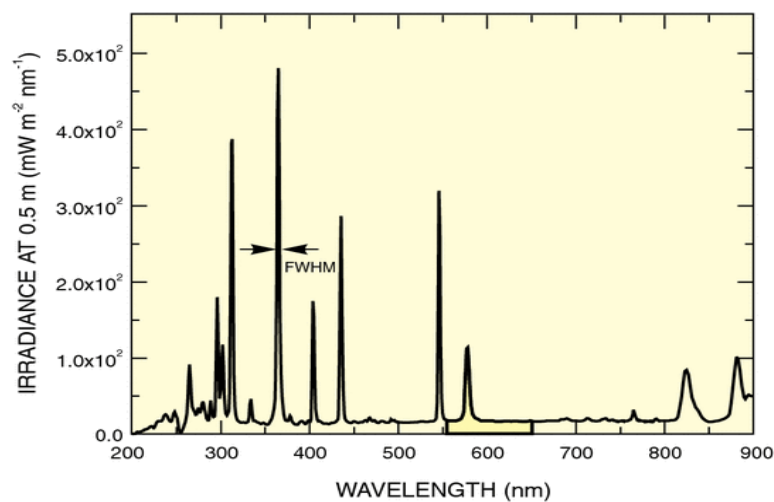


Figure.II.4 : Spectre d'émission de la lampe polychromatique utilisé en présence du (CA-ZnO)

II.3.3. Dispositifs d'irradiations utilisés dans la dégradation de la Monochloramine

Les expériences ont été menées dans un photoréacteur cylindrique en verre du type 'Heraeus Noblelight' d'un volume de 800 ml, de 90 mm de diamètre, de 175 mm de hauteur et de 6 mm d'épaisseur. D'autre part, le diamètre du tube de refroidissement et sa longueur sont égaux à 39 mm et à 340 mm respectivement. Pour le tube d'immersion son diamètre et sa la longueur sont égaux à 25 mm et à 380 mm. Les deux tubes de refroidissement et d'immersion qui sont en quartz, permettent le transfert des rayons UV. Ce photoréacteur est utilisé à la fois pour la lampe basse pression (BP) ($\lambda = 254$ nm) et la lampe moyenne pression (MP) ($\lambda = 200-600$ nm) (figure.II.5).

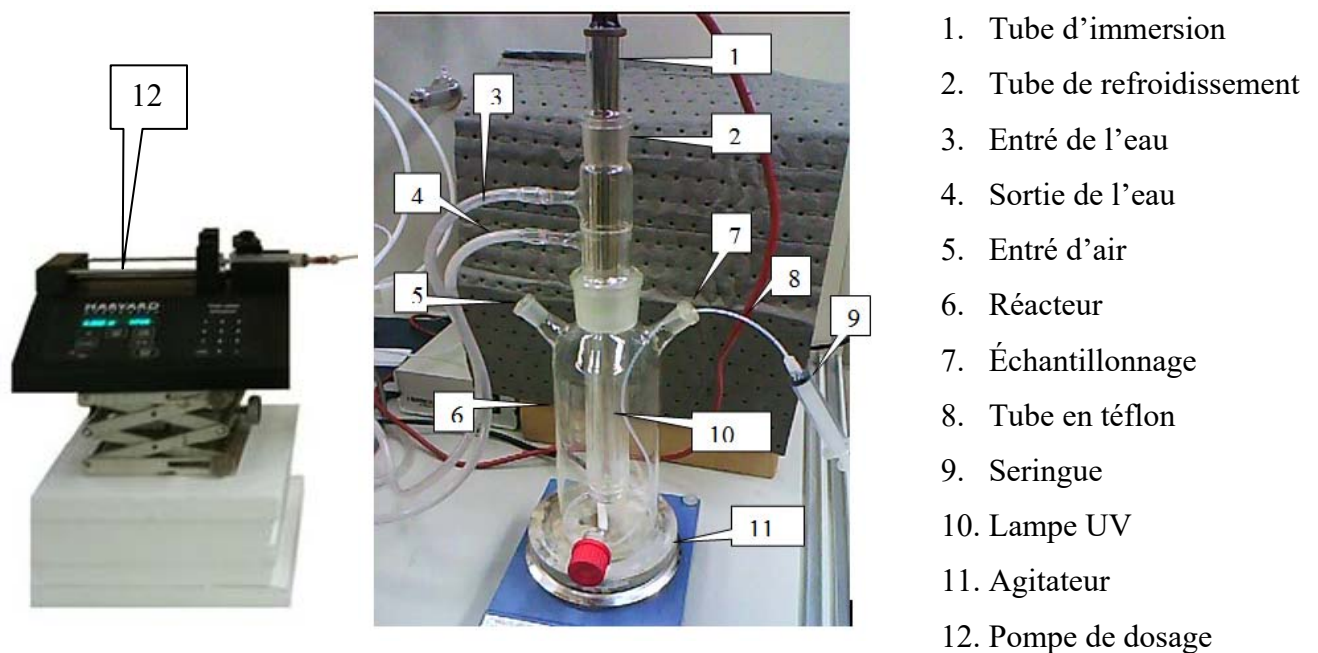


Figure.II.5 : Dispositifs d'irradiations utilisés dans la dégradation de la monochloramine

Les spectres d'émissions des deux lampes basse pression (BP) ($\lambda = 254$ nm) et moyenne pression (MP) ($\lambda = 200-600$ nm) sont montrés dans les figures.II.6 et II.7 respectivement.

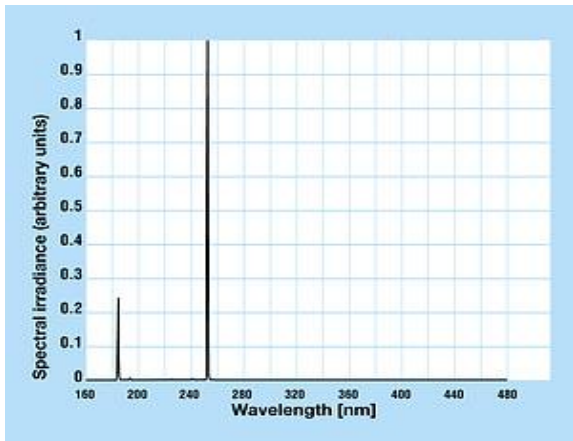


Figure.II.6: Spectre de la lampe (BP)

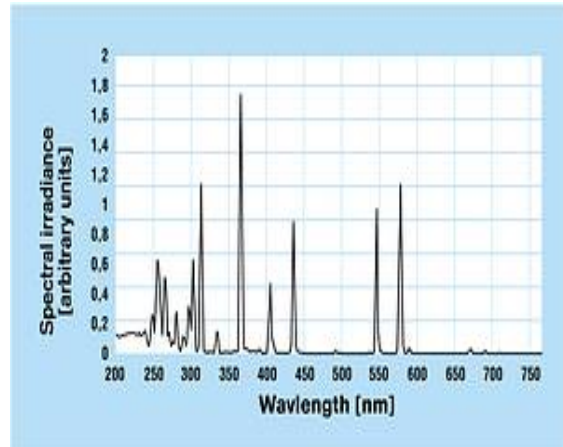


Figure.II.7: Spectre de la lampe (MP)

II.4. Préparation des solutions

Les solutions mères de l'Éthyle Violet et du Rouge Congo (100 ppm) ont été préparées par dissolution respective de leur sel dans l'eau bi-distillée. Les solutions filles devant servir à l'analyse, ont été obtenues par des dilutions successives jusqu'aux concentrations désirées. Les droites d'étalonnages représentant les densités optiques DO mesurées, au maximum des bandes d'absorption des deux colorants en fonction de leur concentration initiales, ont été établies pour déterminer les concentrations résiduelles. Les solutions de la monochloramine ($[\text{NH}_2\text{Cl}]_0 = 6$ ou 12 ppm) ont été fraîchement préparées avant chaque expérience en utilisant un rapport molaire totale tel que : azote-chlore (N/Cl) = 1 et tout en additionnant goutte à goutte l'hypochlorite de sodium (NaOCl) dans une solution contenant de l'ammoniac (NH_4OH) sous une bonne agitation. Le temps de réaction est d'environ 1 heure à $\text{pH} = 9.69$. Dans ces conditions, la conversion de chlore libre en monochloramine est supérieure à 98%.

II.5. Processus d'adsorption

En adsorption, le mode opératoire comporte les étapes suivantes qui sont :

- la préparation des solutions en colorants,
- l'introduction des supports, TiO_2 (PC500) et le catalyseur (CA-ZnO) dans les différents erlenmeyers,
- la mise en agitation (250 tour/min) à température ambiante,

- les prélèvements effectués aux temps de réactions requis et à l'aide de seringues et filtrées sur des membranes (Millipore HA 0.45 μ m). Ils permettent la séparation des phases solides et liquides,
- L'analyse du filtrat par spectrophotomètre UV/ visible.

II.6. Processus de photochimie

II.6.1. Processus de décoloration des deux colorants

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

- L'introduction des solutions des colorants dans les réacteurs des différents dispositifs d'irradiation.
- L'irradiation continue de ces solutions.
- Les prélèvements effectués aux différents temps de réaction à l'aide d'une seringue.

Pour les expériences de photocatalyse, 30 minutes d'agitation dans l'obscurité sont nécessaires afin d'homogénéiser la suspension et de permettre que les équilibres d'adsorption soient atteints. Après cette étape préliminaire, le processus d'irradiation est mis en place. On effectue alors des prélèvements de 3 ml de suspension en fonction du temps. Les aliquotes sont ensuite filtrés sur des filtres en acétate de cellulose de porosité 0.45 μ m où ces derniers sont à usage unique. Dans les deux cas, le nettoyage de toute la verrerie, a été réalisé par l'acide sulfurique ou l'acide nitrique concentré suivi d'un rinçage abondant à l'eau distillée.

II.6.2. Processus de dégradation de la Monochloramine

Le photoréacteur à la figure.II.5 a été utilisé pour la photolyse directe et pour la photocatalyse homogène avec les deux types de lampes, basse (BP) et moyenne pression (MP). La température de tout le système est maintenue à 22 ° C par la circulation d'eau. Une pompe de dosage continue de marque '*Harvard Appareil PHD 2000 Infusion*' a été utilisée pour assurer l'approvisionnement continu en H₂O₂ ou en NaOCl pour garder la concentration de ces deux derniers constants pendant le temps de l'expérience. Des prélèvements sont effectués aux différents temps de réaction à l'aide d'une seringue.

II.7. Mode d'analyse

II.7.1. pH métrie

Le pH des solutions a été mesuré à l'aide d'un pH-mètre à microprocesseur de type 'HANNA, HI 8521'. L'étalonnage de l'appareil a été effectué avec des tampons commerciaux de pH : 4.7 et 10. Le pH a été ajusté à différentes valeurs en utilisant l'acide sulfurique H_2SO_4 ($10^{-2}M$) et la soude NaOH ($10^{-2}M$).

II.7.2. Analyse par spectrophotométrie UV/visible

Pour le suivi de la concentration des deux colorants, le spectrophotomètre que nous avons utilisé est un appareil qui permet de mesurer directement les densités optiques. Les analyses sont effectuées sur des spectrophotomètres "Helios α -Unicam Spectronic" et "Cary 100 Bio UV-Vis" pilotés par un ordinateur. Les longueurs d'ondes maximales sont obtenues directement par balayage automatique entre 200 et 800 nm. Des cuves en quartz de 1 cm de trajet optique sont utilisées. Les mesures des concentrations résiduelles ont été obtenues par interpolation à l'aide de la courbe d'étalonnage. Pour la monochloramine (chlore combiné), le chlore et l'hydrogène du peroxyde ont été analysés en utilisant un spectromètre "SPI Handmeter D141" et des réactifs appropriés. Pour la détermination de la concentration de H_2O_2 , un réactif de molybdate a été utilisé où la longueur d'onde de détection est de 350 nm. L'hypochlorite ou le chlore libre réagit immédiatement avec le réactif DPD (N,N-diéthyl-phénylènediamine) pour donner une couleur rose. Quant au chlore total, il a été également quantifié par l'oxyde d'iode présent dans le réactif pour former de l'iode lequel réagit avec le DPD. Ainsi, la différence entre les résultats du chlore total et le chlore libre donne le chlore combiné (la monochloramine). La longueur d'onde de détection photométrique est de 530 nm.

II.7.3. Caractérisation morphologique

II.7.3.1. Mesures de surface spécifique par analyse Brunauer-Emmet-Teller (BET)

La surface spécifique représente la surface totale par unité de masse du photocatalyseur accessible aux atomes et aux molécules. C'est une donnée qui a un rôle très important dans l'efficacité photocatalytique. Plus la surface spécifique du photocatalyseur est grande, plus l'adsorption des substrats accepteurs ou donneurs d'électrons à sa surface sera effective. Le principe physique pour la détermination de l'aire massique est basé sur l'adsorption de gaz à basse température. Ce phénomène d'adsorption

s'effectue grâce à des forces faibles ou secondaires (forces de Van der Waals) à la surface de la poudre ou du solide. Il rend possible une mesure de la texture géométrique sans modification de l'échantillon ainsi que la détermination de l'aire de la totalité de la surface des particules de poudre, y compris la surface des pores ouverts, accessible aux molécules de gaz extérieures.

Avant l'analyse, les échantillons ont été séchés pendant une nuit dans une étuve à 80 - 90 ° C et par la suite dégazée pendant au moins 1 h à 100 ° C. Les mesures ont été effectuées à l'aide de l'équipement d'analyse de surface '*Quantachrome NOVA*'. L'équation de Brunauer-Emmett-Teller (BET) a été utilisée pour le calcul de la surface spécifique. Le volume des pores a été estimé à partir de la quantité d'azote adsorbée à la pression relative la plus élevée : $P/P_0 \approx 0,99$. L'équation de Barrett-Joyner Le-Halenda (BJH) a été utilisée pour calculer le diamètre des pores à partir de l'isotherme de désorption.

II.7.3.2. Diffraction des rayons X

La diffractométrie de rayons X est une technique d'analyse basée sur la diffraction des rayons X par la matière cristalline. Les corps cristallins sont représentés comme des assemblages de plans réticulaires parallèles dont les indices de Miller sont $h k l$ et la distance interplanaire $d_{h k l}$. Du fait de la périodicité de leur structure interne, on constate qu'un faisceau de rayons X parallèle et monochromatique de longueur d'onde λ , frappe les plans $h k l$ sous un certain angle d'incidence $\theta_{h k l}$. Ce qui provoque la diffraction du faisceau. Pour que les faisceaux réfléchis émergent en un mono-faisceau détectable, les conditions de diffraction à respecter sont données par la relation de Bragg qui relie l'espacement entre les plans cristallographiques ($d_{h k l}$) à l'angle d'incidence :

$$n\lambda = 2 d_{h k l} \sin \theta_{h k l}$$

Où :

d =distance inter-réticulaire

θ =angle de Bragg

n = ordre de diffraction

λ = longueur d'onde des rayons X

Pour notre étude, les diagrammes de diffraction des rayons X ont été recueillis à température ambiante sur un appareil '*RigakuUltima IV*' en utilisant les paramètres suivants: Cu $K\alpha$ radiation ($\lambda = 1,5408 \text{ \AA}$), un voltage d'accélération de 40 kV et un courant d'émission de 44 mA. Les échantillons ont été scannés à partir de $2\theta = 20$ à 75° avec un

pas de $0,02^\circ$ et à une vitesse de balayage de $1^\circ/\text{min}$. Les spectres de diffraction ont été analysés en utilisant un logiciel 'PDXL' fourni par 'Rigaku'.

II.7.3.3. La spectrométrie UV-Vis de réflexion et de diffusion "SRD"

Pour les mesures de la spectrométrie de réflectance et de diffusion ou la spectrophotométrie UV-visible des poudres, l'utilisation d'une sphère d'intégration est requise. La sphère d'intégration est un accessoire qui s'ajoute à un spectrophotomètre UV-visible. C'est une sphère creuse dont l'intérieur est revêtu d'une couche d'un composé très réfléchissant (oxyde de baryum) dans le domaine de l'UV-visible. Celle-ci est munie d'un détecteur spécifique et peut se placer dans le compartiment du spectrophotomètre normalement utilisé pour les cuves de référence et de mesure. La transmission totale peut alors être analysée par le détecteur de cette sphère. L'échantillon peut également être placé à l'arrière de la sphère, permettant de mesurer la réflexion totale et qui comprend la réflexion régulière et la réflexion de diffusion. La mesure de la réflectance en fonction de la longueur d'onde s'effectue selon une méthode différentielle dans laquelle la référence est constituée par une surface recouverte d'oxyde de baryum. Le spectrophotomètre UV-Vis du type « Cary 100 Bio » qui est équipé d'un accessoire Harrick RD, a été utilisée pour obtenir les spectres SRD. Le spectre a été enregistré entre 200-700 nm avec une vitesse de balayage de 300 nm/min.

II.7.3.4. La spectroscopie Raman

L'interaction rayonnement-matière conduit à de nombreux phénomènes physiques différents: la réflexion, la transmission, l'absorption et la diffusion (élastique ou inélastique) de la radiation excitatrice par le milieu, etc... La diffusion Raman (diffusion inélastique de la lumière) permet d'observer les énergies de certaines vibrations d'un matériau. Le spectrophotomètre de marque 'Horiba Jobin Yvon LabRam ARAMIS' équipé d'un laser d'excitation interne He-Ne (532 nm), a été utilisé pour enregistrer les spectres Raman. Le faisceau de rayonnement laser non filtré et diffusé, a été focalisé sur l'échantillon à travers une lentille d'objectif de microscope (x50) pendant un temps d'acquisition de 10 secondes. Le rayonnement a été dispersé par une grille (1800 ligne/mm) sur le détecteur CCD (Charge Coupled Device).

II.7.3.5. Potentiel Zeta (ζ) et détermination du point isoélectrique (IEP)

Le potentiel zêta (potentiel électrocinétique) est un paramètre fondamental utilisé dans l'étude des interactions, (répulsion ou attraction), entre des particules en suspension dans un liquide. Dans notre travail l'instrument '*Malvern NanoZS-90 zetasizer*' qui est équipé d'un titreur '*MPT2*', a été utilisé pour mesurer le Potentiel Zeta (ζ) où l'eau distillée a été utilisée comme diluant. Une quantité connue d'échantillon a été dispersés dans une solution aqueuse 0,01 M KNO_3 (1mg/ml). Le pH a été contrôlé par addition de KOH (0,1 M) et/ou HNO_3 .

II.7.3.6. Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique (ATG) fournit des informations concernant la température minimale requise pour éliminer les impuretés dans les pores. En outre, les pertes de poids fournissent aussi des informations sur la nature des espèces éliminées lors de l'étape de calcination. Les analyses ont été effectuées avec un analyseur thermogravimétrique du type '*Perkin-Elmer (TGA 7)*' sous air sec, en utilisant des creusets en platine et une vitesse de chauffage constante de 10 °C/min. La température a été portée jusqu'à 800 °C.

II.7.4. Dosage du Carbone Organique Total (COT)

Le COT est la teneur en carbone lié à la matière organique. Il représente la somme des matières organiques dissoutes et en suspension. Sa détermination permet de suivre le processus de minéralisation lors des réactions de dégradation oxydative. L'appareil utilisé est un '*Shimadzu COT-V CSN*'. Une combustion à 680 °C provoque la minéralisation de toutes les matières organiques en CO_2 . Un détecteur infrarouge quantifie le CO_2 qui se forme à 2350 cm^{-1} .

II.7.5. Etude de la photoluminescence

La spectroscopie de luminescence ou la photoluminescence (PL) est une technique puissante et simple à mettre en œuvre pour analyser tout genre de matériaux absorbants. Elle exploite le fait qu'un matériau, une fois excité électroniquement, se désexcite en plusieurs étapes, dont certaines donnent lieu à des émissions optiques. Il existe diverses méthodes pour induire une excitation électronique dans un matériau par exemple en l'irradiant avec des électrons, des protons ou des photons. Nous avons réalisé nos mesures

sur un fluoromètre 'PIT Quanta Modèle Master CM-1' et 'Flouromax-4 (JY Horiba)' à une longueur d'onde de 425 nm après excitation à 325 nm.

II.7.6. Analyse des sous-produits de dégradations par spectroscopie de masse

Un spectromètre de masse de type 'Varian 500-MS', a été utilisé pour l'identification des composés qui se sont formés au cours de la dégradation photocatalytique des colorants avec le semi-conducteur CA-ZnO. Le mode d'ionisation qui a été utilisé pour séparer les fragments, est un processus dit : positive électrospray (ESI). Les échantillons d'essai ont été perfusés à la vitesse de 10 µL/min, alors que les autres paramètres ont été maintenus comme suit : Pulvérisant de tension = 600 V, tension capillaire = 80 V, tension de l'aiguille = 5,000 V, température du gaz de séchage = 400 °C, pression de nébulisation = 10 psi et tension des électrons multiplicateur = 1.360 V.

II.8. Etalonnage

L'étalonnage se fait par une méthode simple, qui consiste à préparer une série de solutions de concentrations bien déterminées. Celles-ci sont, par la suite analysées par spectrophotométrie. La droite d'étalonnage est déduite de la densité optique D.O mesurée au maximum de la bande d'absorption, en fonction de la concentration initiale C (ppm) (figures.II.8 et II.9).

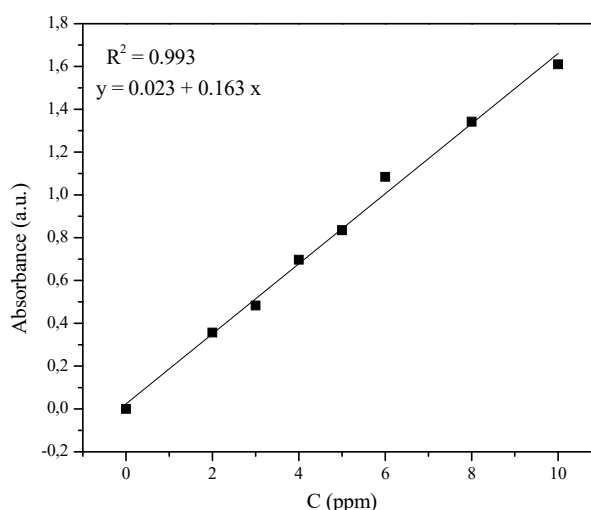


Figure.II.8 : Courbe d'étalonnage de l'Éthyle Violet.

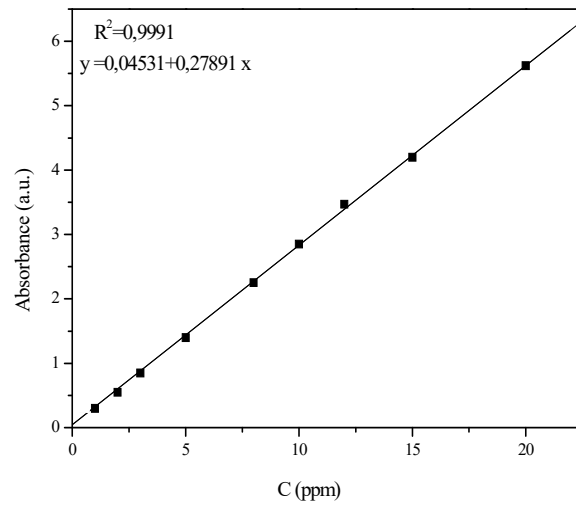


Figure.II.9 : Courbe d'étalonnage du Rouge Congo

CHAPITRE III
RESULTATS ET DISCUSSION

III.1. ADSORPTION DE L'ETHYLE VIOLET ET DU ROUGE CONGO PAR LE TiO₂ (PC500) SEPARÉS ET MÉLANGÉS

III.1.1. Introduction

Dans cette partie, nous présentons les résultats relatifs à l'adsorption de l'Ethyle Violet et du Rouge Congo sur le TiO₂ (PC 500).

Pour ce faire, nous déterminerons successivement:

- 1- L'étude spectrale des colorants en milieu acide, naturel et basique.
- 2- Le temps de contact nécessaire à l'établissement de l'équilibre ou de saturation.
- 3- L'influence de paramètres tels que le pH, la concentration initiale de chaque substrat, le rapport S/L (S=adsorbant, L=adsorbat), la vitesse d'agitation, les sels et la température. Ce qui permettra de bien situer l'efficacité de l'adsorption par rapport à ces paramètres.
- 4- La cinétique d'adsorption qui permettra de déterminer d'une part, l'ordre de la cinétique de rétention de l'Ethyle Violet et du Rouge Congo en présence du TiO₂ (PC 500), les constantes apparentes de vitesse et d'autre part, les constantes de diffusion intraparticulaires des deux colorants.
- 5- Les isothermes d'adsorption qui jouent un rôle important dans la détermination des capacités maximales d'adsorption. Ainsi dans notre étude, nous nous intéresserons à quelques modèles comme ceux de Langmuir, de Freundlich, d'Elovich, de Temkin et de Redlich Peterson.

III.1.2. Etude spectrale des colorants

La figure.III.1 représente le spectre de l'Ethyle Violet obtenu à pH naturel (6.8) et en milieu dilué (10^{-5} M). Elle montre l'existence de quatre bandes qui correspondent au groupement phényle et à la double liaison carbon-azote, [Jun W., *et al.*, 2006]. La bande la plus intense est située à 596 nm et possède un coefficient d'absorption molaire ϵ de l'ordre de $93000 \text{ l.mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Les trois autres bandes qui sont moins intenses sont localisées à 308 nm, 252 nm et 208 nm respectivement. Le pH influe sur le comportement d'Ethyle Violet, principalement, en milieu acide ($\text{pH} < 4.5$) où l'on a observé de visu, un changement de couleur de la solution virant ainsi du violet au jaune ($\text{pH} = 0.66$) en passant par le vert ($\text{pH} = 1.25$) et le bleu ($\text{pH} = 2.5$).

Dans ce milieu acide (pH = 1.98), nous avons constaté un élargissement et un déplacement de la bande la plus intense du spectre de 596 nm à 636 nm et une diminution relativement importante du coefficient d'absorption. Un calcul simple conduit à une valeur de $25800 \text{ l.mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (figure.II.2).

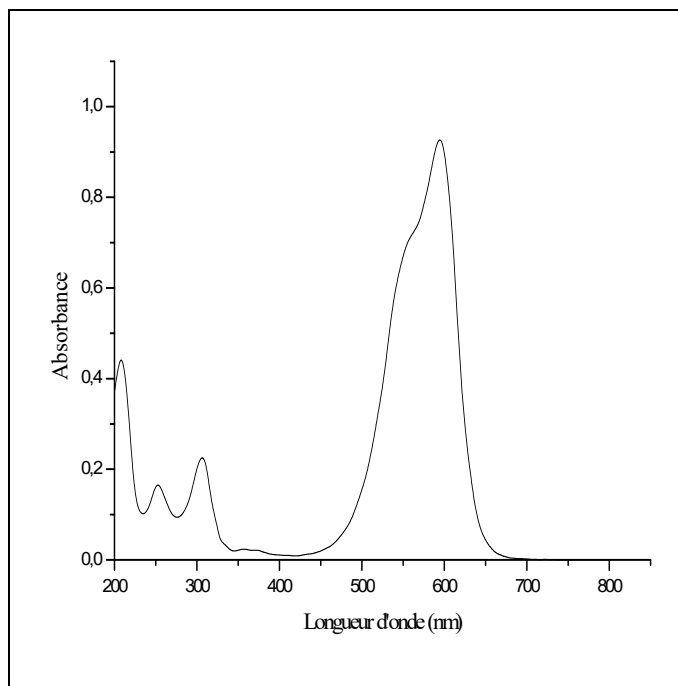


Figure.III.1 : Spectre de l'Ethyle Violet ($10^{-5}M$) en solution aqueuse à pH naturel

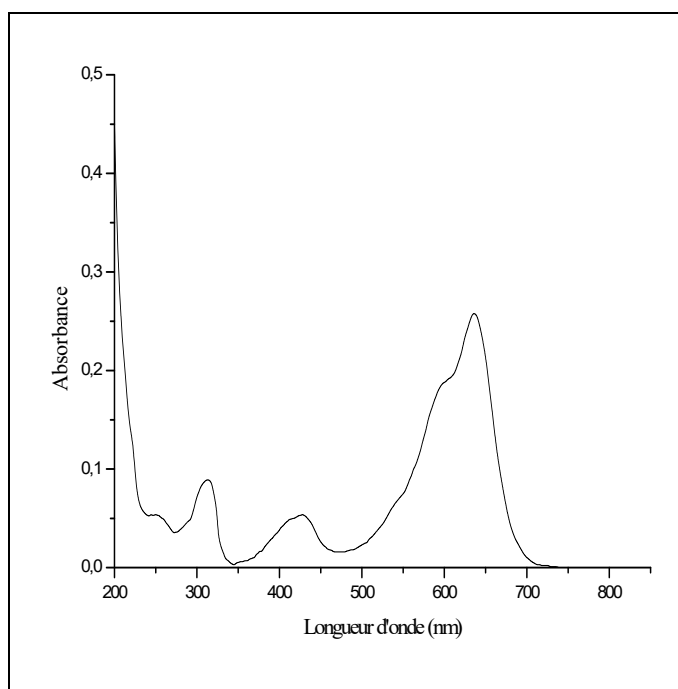


Figure.III.2 : Spectre de l'Ethyle Violet ($10^{-5}M$) en solution aqueuse à pH = 1.98

Ce fait, nous a amené à déterminer le pKa de l'Ethyle Violet du couple acido-basique en traçant la densité optique (D.O) en fonction du pH. D'après les résultats reportés dans la figure III.3, la valeur du pKa est de 3.05.

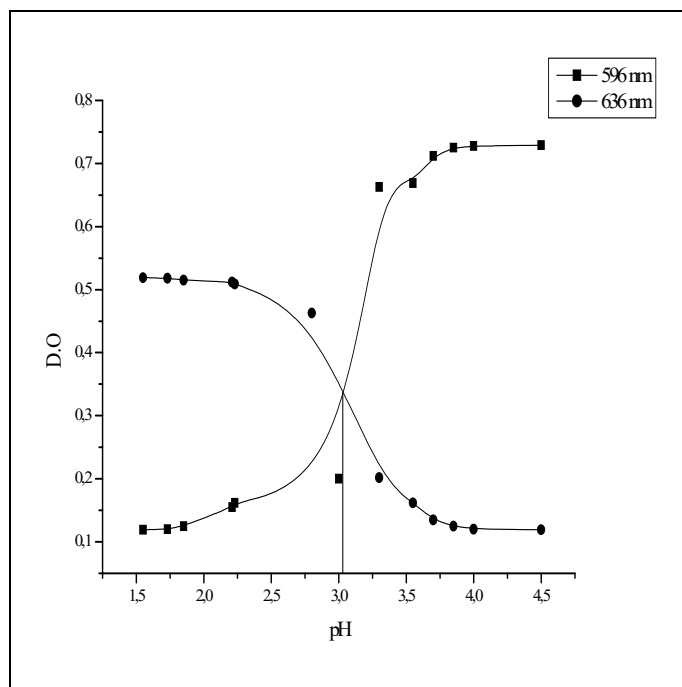


Figure.III.3: Variation de l'absorbance à 596 nm et 636 nm en fonction du pH, $[EV] = 10^{-5} M$

Le spectre du Rouge Congo $5 \cdot 10^{-5} M$, obtenu à pH naturel qui est de 6.65, montre l'existence de trois bandes d'absorption, d'intensité inégale et situées successivement à : 237, 340 et à 498 nm (figure.III.4). Les coefficients d'absorption molaires de ces bandes sont de l'ordre de : $18800 L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$, $15200 L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ et $21200 L \cdot mol \cdot cm^{-1}$ respectivement. On remarque aussi que le pH influe sur le comportement du Rouge Congo, principalement, en milieu acide (pH= 2.5) où l'on a observé un changement de la couleur de la solution, virant du rouge au bleu violacé. Dans ces conditions, nous avons constaté aussi un élargissement et un déplacement de la bande la plus intense du spectre de 500 nm à 570 nm et une diminution importante du coefficient d'absorption qui passe à une valeur de $10400 L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ (figure.III.5).

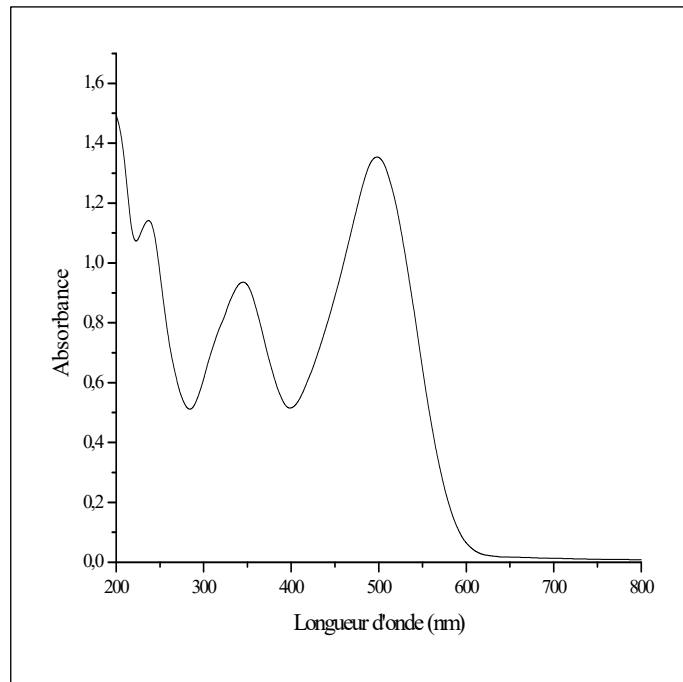


Figure.III.4 : Spectre du Rouge Congo ($5 \cdot 10^{-5} M$) en solution aqueuse à pH naturel

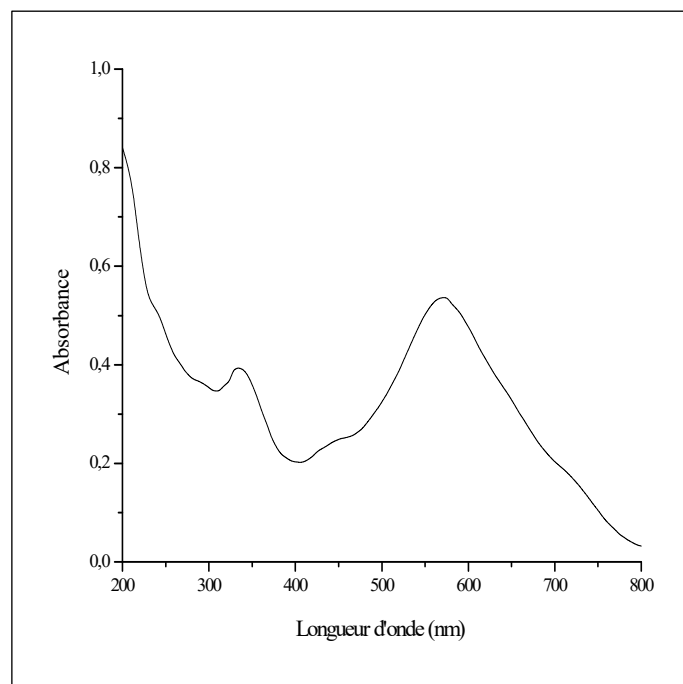


Figure.III.5 : Spectre du Rouge Congo ($5 \cdot 10^{-5} M$) en solution aqueuse à pH = 2.5

Pour déterminer le pKa du couple acido-basique du Rouge Congo on a tracé de la même façon que précédemment, la densité optique (D.O) en fonction du pH. D'après les résultats reportés dans la figure.III.6, la valeur du pKa est de 3.6.

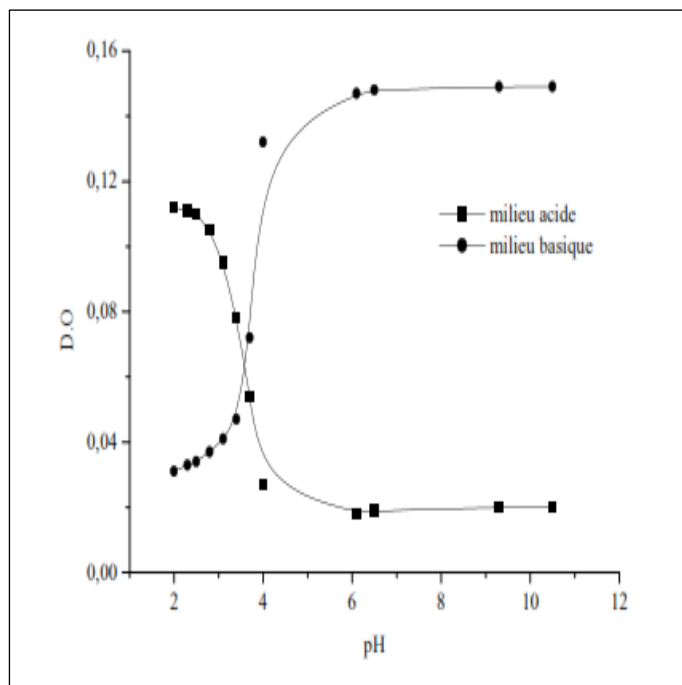


Figure.III.6: Variation de l'absorbance à 500 nm et 656 nm en fonction du pH, $[RC] = 5.10^{-5}M$

III.1.3. Etude du temps de contact

L'étude de l'adsorption de l'Ethyle Violet et du Rouge Congo sur le TiO_2 (PC 500), implique de toute évidence la détermination du temps de contact, temps qui correspond à l'équilibre d'adsorption ou à un état de saturation du support par le substrat.

La procédure expérimentale suivie est simple (Batch méthode) et consiste à mettre en contact, séparément, 10 ppm de l'Ethyle Violet ou du Rouge Congo avec 0.1g/100ml de TiO_2 (PC 500). L'analyse par spectrophotométrie UV/Visible, permettra de déterminer les concentrations résiduelles de chaque substrat lors des prélèvements effectués à différents temps. Ainsi, la détermination du temps d'équilibre pour les deux colorants sur le support, conduira au calcul de la capacité maximale d'adsorption pour chacun des deux cas. La figure.III.7 montre que la vitesse d'adsorption est rapide au début du processus et devient de plus en plus lente au cours du temps pour atteindre finalement l'équilibre. Les temps d'équilibre d'adsorption de ces deux colorants sont donc de 45 minutes pour l'Ethyle Violet et de 30 minutes pour le Rouge Congo.

De plus, on note que la capacité d'adsorption du Rouge Congo est plus grande comparativement à celle de l'Ethyle Violet.

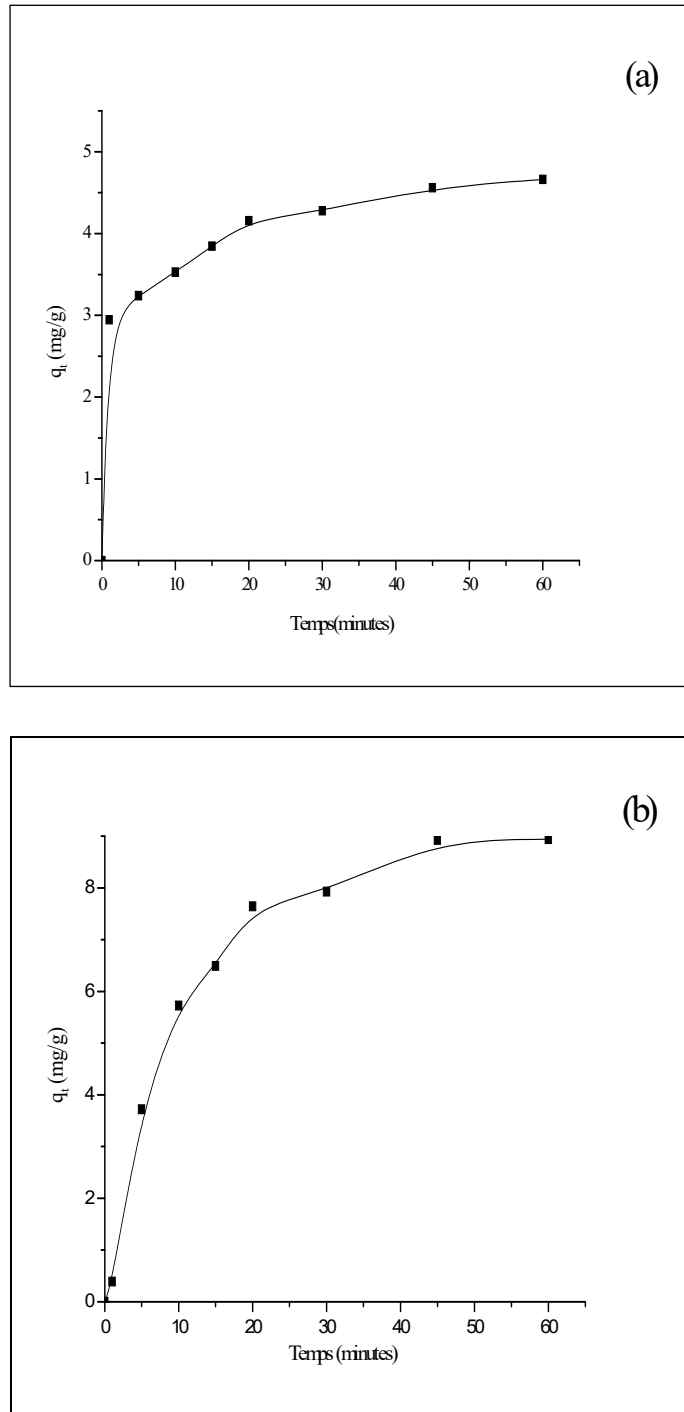


Figure.III.7 : Cinétique d'adsorption des deux colorants sur TiO_2 . (a) l'Ethyle Violet ; (b) du Rouge Congo. Conditions expérimentales : $[EV] = 10ppm$; $[RC] = 10ppm$; $r = 1g/l$; $T^\circ = 22^\circ C$; pH libre ; $V_{ag} = 250$ tours/min

III.1.4. Influence de paramètres sur l'adsorption

III.1.4.1. Influence de la concentration initiale

D'après les résultats reportés dans figures.III.8 et III.9, on remarque que l'augmentation de la concentration initiale de chaque substrat, entraîne une augmentation de la quantité adsorbée pour les deux colorants. Dans ce cas, ces résultats indiquent clairement que si la concentration de l'Ethyle Violet ou du Rouge Congo dans la solution est élevée, il y aura plus de molécules qui vont diffuser vers la surface des sites des particules du support, entraînant par conséquent une augmentation importante de la rétention. Des résultats similaires ont été également observés par Tsai W.T (2005). On constate aussi que le temps nécessaire pour atteindre le palier de saturation maximale est plus important pour l'Ethyle Violet que pour le Rouge Congo. Ce phénomène est encore mieux perçu pour les concentrations initiales les plus élevées.

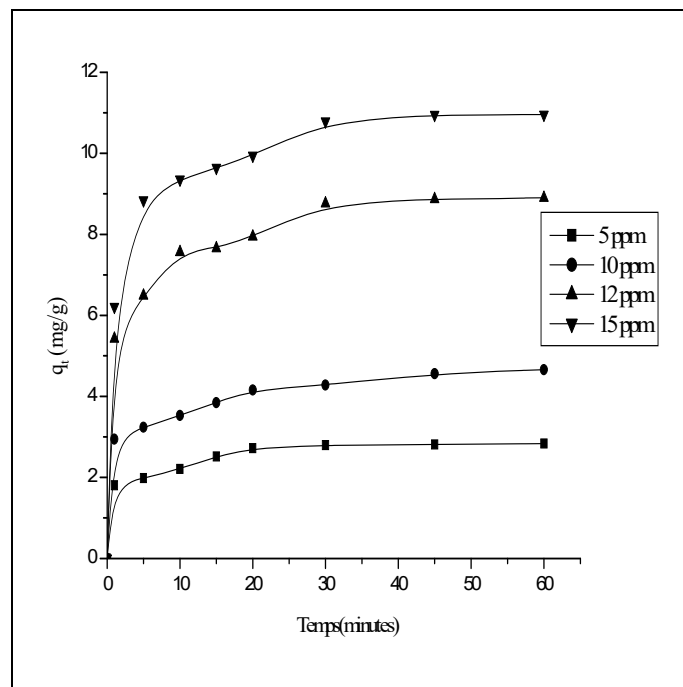


Figure.III.8 : Influence de la concentration initiale de l'Ethyle Violet sur sa rétention sur TiO_2

Conditions expérimentales : $r = 1$ g/l ; $T^\circ = 22^\circ C$; pH libre ; $V_{ag} = 250$ tours/min.

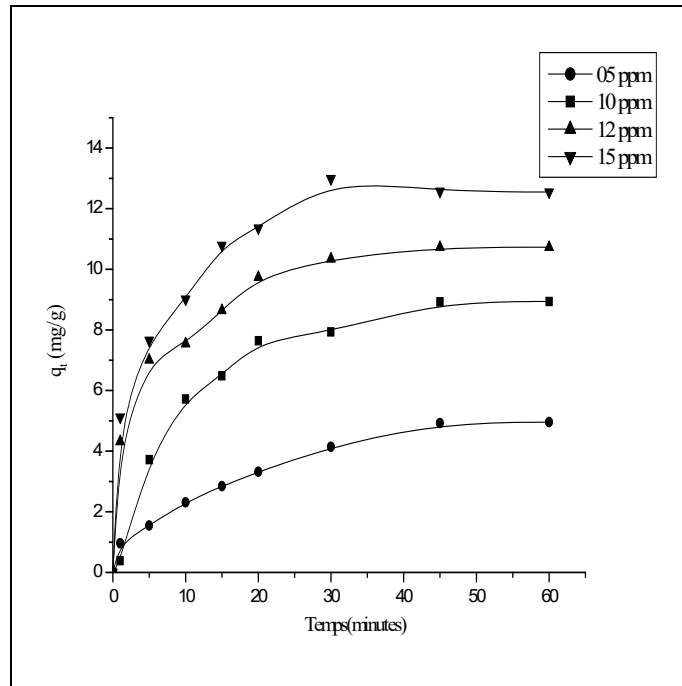


Figure.III.9 : Influence de la concentration initiale du Rouge Congo sur sa rétention sur TiO_2 .

Conditions expérimentales : $r = 1 \text{ g/l}$; $T^\circ = 22^\circ\text{C}$; pH libre ; $V_{ag} = 250 \text{ tours/min}$.

III.1.4.2. Etude de l'influence de la masse d'adsorbant (rapport S/L)

Sur les figures.III.10 et III.11, nous avons représenté la variation des quantités adsorbées des deux colorants en faisant varier la quantité initiale de l'adsorbant tout en conservant la concentration du colorant constante en solution (10 ppm). Les résultats obtenus montrent que l'accroissement de la masse de l'adsorbant dans le milieu réactionnel, influe inversement sur la capacité de rétention et par conséquent sur la quantité adsorbée de chaque colorant. Autrement dit, une diminution de la masse du support entraîne une amélioration sensible du rendement de fixation. Cette variation est attribuée à une augmentation de la surface libre des grains de notre adsorbant pour les faibles rapports. En effet, si la masse du solide dans la solution est de plus en plus importante, le nombre des sites d'adsorption le sera aussi. Par conséquent, la probabilité de rencontre "molécule-site" s'accroît également. Ce qui aboutira donc à une meilleure rétention, [Bellir K., *et al.*, 2002].

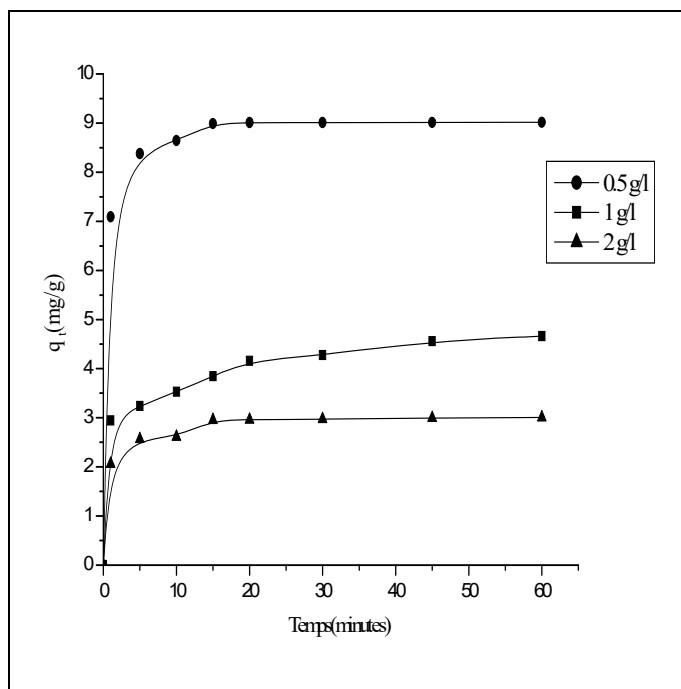


Figure.III.10 : Influence du rapport S/L sur la rétention de l'Ethyle Violet sur TiO₂. Conditions expérimentales : [EV] 10 ppm ; T° = 22°C ; pH libre ; V_{ag} = 250 tours/min.

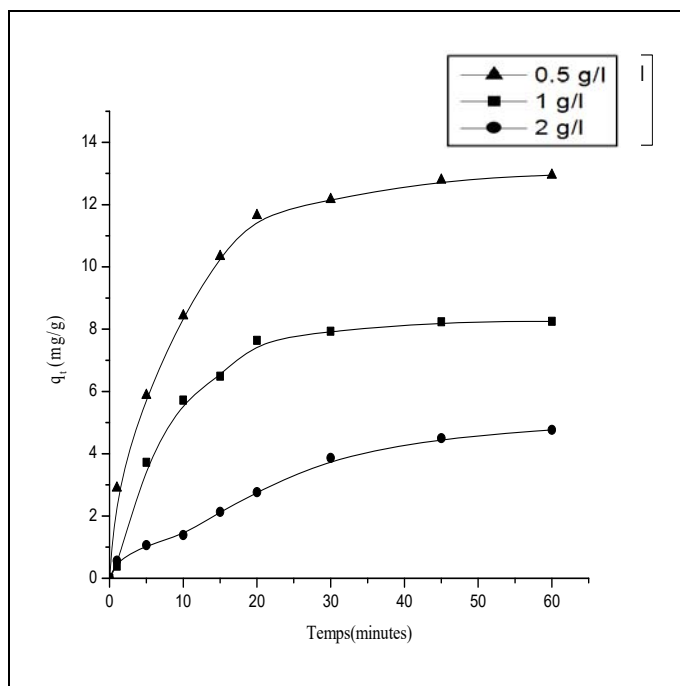


Figure.III.11 : Influence du rapport S/L sur la rétention du Rouge Congo sur TiO₂. Conditions expérimentales : [RC] 10 ppm ; T° = 22°C ; pH libre ; V_{ag} = 250 tours/min.

III.1.4.3. Influence du pH

Le pH est un facteur important pour toute étude en adsorption. Il peut conditionner à la fois la charge superficielle de l'adsorbant et la structure de l'adsorbât. Cette grandeur caractérise aussi les eaux et sa valeur dépendra de l'origine de l'effluent.

Dans notre étude, nous avons suivi l'effet du pH sur l'adsorption de chaque colorant pour une concentration initiale de 10 ppm et également pour une concentration en TiO_2 (PC 500) de 1g/l. L'étude de l'influence du pH sera envisagée seulement en milieu basique où aucune modification sur le spectre d'absorption de nos deux colorants n'est observée. L'influence de ce paramètre est étudiée expérimentalement, en ajustant les solutions aux valeurs désirées du pH par NaOH (2N). Les courbes des figures.III.12 et III.13, montrent que l'élévation du pH du milieu provoque un simple accroissement de la quantité adsorbée du colorant cationique : l'Ethyle Violet. On note alors que celui-ci a été de 3.86% et de 18% à pH = 9 et 12 respectivement, tandis que pour le Rouge Congo on observe une diminution de cette capacité en milieu alcalin. Cette diminution peut s'expliquer à la fois par l'état chimique de la surface du TiO_2 (PC 500) et par l'état de la molécule organique laquelle est ionisable à ce pH. Il est bien connu que pour des valeurs de pH plus élevées que celle du point de charge zéro (pzc), par exemple à pH = 6.5, la surface devient chargée négativement pour le TiO_2 . [Hu C., *et al.*, 2003]. Toutefois, pour des valeurs de pH plus élevés, le Rouge Congo avec deux groupes sulfoniques, s'ionise plus facilement et par conséquent devient un anion soluble. Dans ces conditions, celui-ci se trouve éloigné de la surface négative du TiO_2 (PC 500), entraînant ainsi une diminution de sa capacité de rétention. Ce résultat est contraire à celui obtenu dans le cas de l'Ethyle Violet qui rappelons-le a une structure cationique.

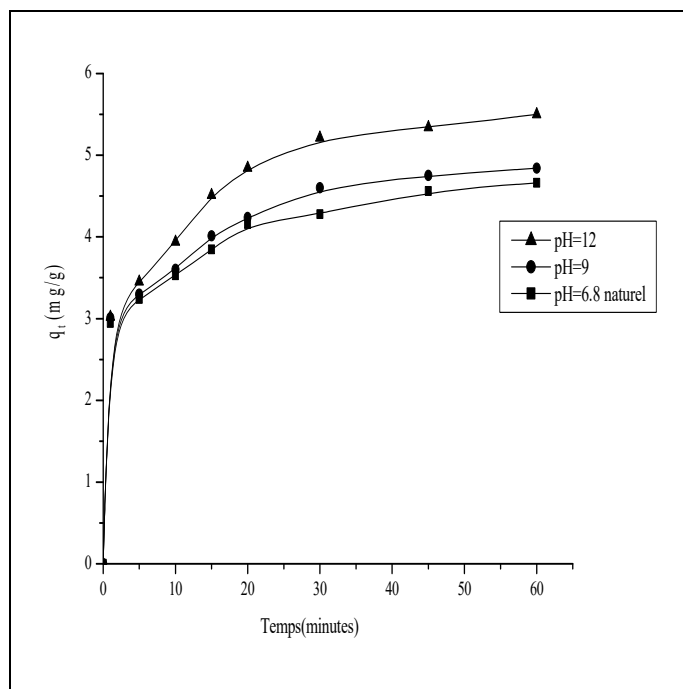


Figure.III.12 : Influence du pH sur la rétention de l'Ethyle Violet sur TiO_2 . Conditions expérimentales : $[EV] = 10 \text{ ppm}$; $T^\circ = 22^\circ C$; $r = 1 \text{ g/l}$; $V_{ag} = 250 \text{ tours/min}$.

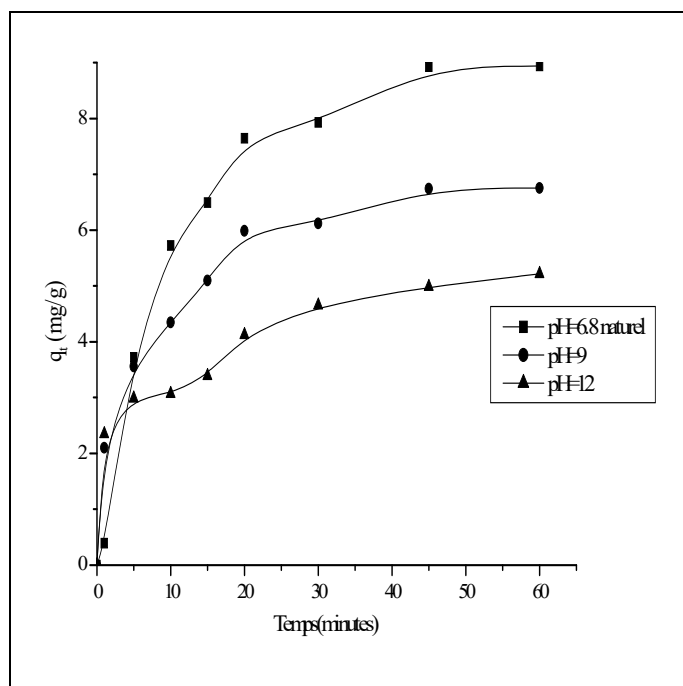


Figure.III.13 : Influence du pH sur la rétention du Rouge Congo sur TiO_2 . Conditions expérimentales : $[RC] = 10 \text{ ppm}$; $T^\circ = 22^\circ C$; $r = 1 \text{ g/l}$; $V_{ag} = 250 \text{ tours/min}$.

III.1.4.4. Influence de la vitesse d'agitation

Les résultats de la variation de la vitesse d'agitation sur la rétention de l'Ethyle Violet et du Rouge Congo sont représentés sur les figures.III.14 et III.15. D'après cette représentation, on remarque que la capacité de rétention des deux colorants augmente légèrement en fonction de la vitesse d'agitation. Ces résultats peuvent s'expliquer par le fait que l'augmentation de celle-ci agit favorablement sur la probabilité de contact du substrat avec le support, en créant une zone de turbulence. Par ailleurs, la diminution de l'épaisseur de couche de limite autour des particules d'adsorbants attribuée à l'accroissement du phénomène dit « of mixing » [Weberet J., *et al.*, 1996], favorise ainsi le processus d'adsorption. Ces résultats sont en accord avec ceux de HO (2001).

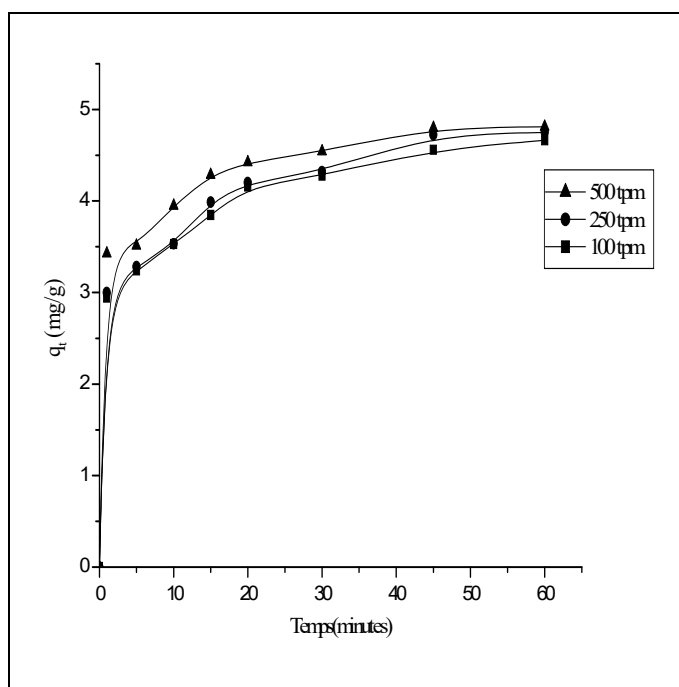


Figure.III.14 : Influence de la vitesse d'agitation sur la rétention de l'Ethyle Violet sur TiO_2 .

Conditions expérimentales : $[EV] = 10 \text{ ppm}$; $T^\circ = 22^\circ C$; $r = 1 \text{ g/l}$; pH libre.

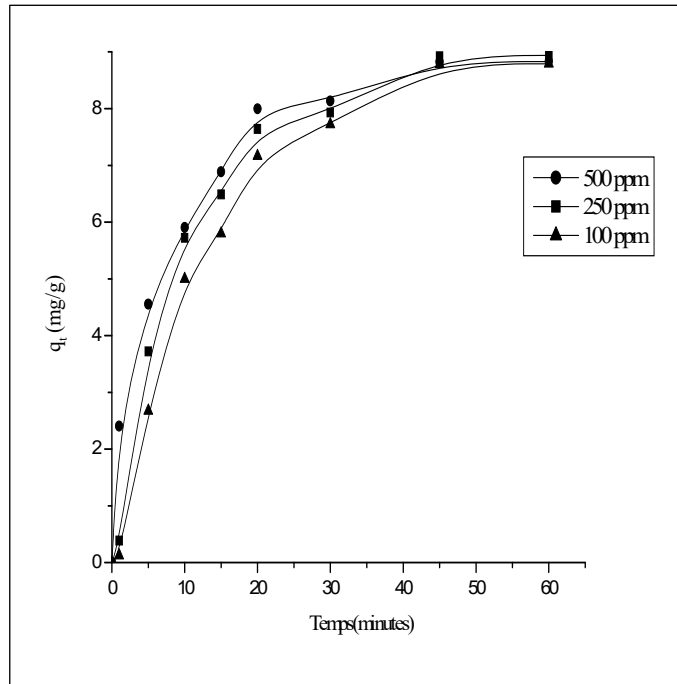


Figure.III.15 : Influence de la vitesse d'agitation sur la rétention du Rouge Congo sur TiO_2
 Conditions expérimentales : $[RC] = 10 \text{ ppm}$; $T^\circ = 22^\circ C$; $r = 1 \text{ g/l}$; pH libre.

III.1.4.5. Influence des sels

Les résultats de ces études ont montré que l'augmentation de la force ionique peut causer une augmentation ou une diminution de l'adsorption des composés organiques [Bohmer M.R., *et al.*, 1994]. L'adsorption peut être également insensible aux variations de la force ionique [Fontaine D.D., *et al.*, 1991]. Généralement, l'effet de cette force ionique dépend de la nature de l'adsorbât, de l'adsorbant et des réactifs tels que : $NaCl$, Na_2SO_4 et $NaHCO_3$ [Davis J.A., *et al.*, 1982] ; [Haderlein S.B., *et al.*, 1996]. Pour étudier l'effet de la force ionique sur l'adsorption des deux colorants en présence de TiO_2 (PC 500), nous avons mené deux expériences :

- La première consiste à étudier en absence du support, le mélange constitué de sels de cations monovalents ($NaCl$, Na_2SO_4 et $NaHCO_3$) pris à des concentrations identiques (10^{-5} M) et de chaque solution des deux colorants pris également à des concentrations identiques (10 ppm). Les résultats obtenus pour un temps de réaction de 120 min, n'ont montré aucun changement de structure des deux colorants.
- La seconde est conduite dans les mêmes conditions utilisées précédemment mais en présence du support TiO_2 (PC 500). Les résultats représentés dans les figures.III.16 et III.17 n'ont montré aucune variation significative de la capacité de rétention des deux colorants.

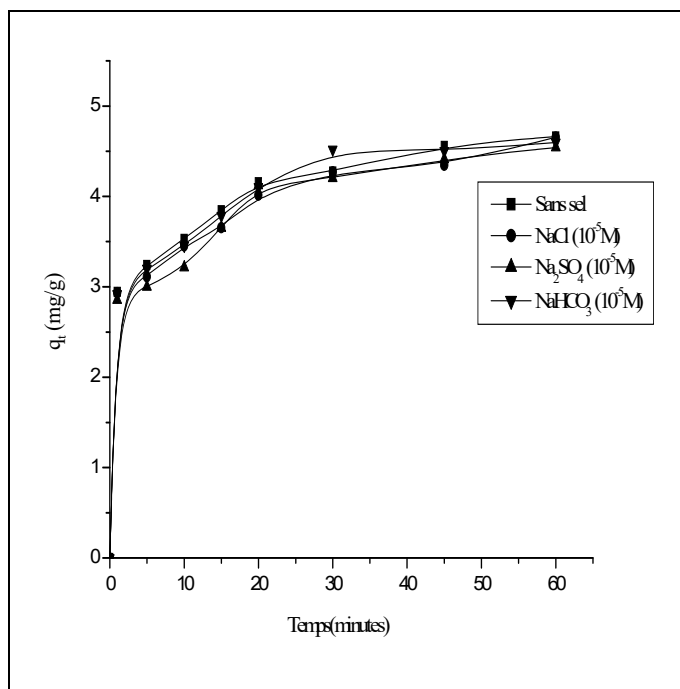


Figure.III.16 : Influence des sels [$10^{-5}M$] sur l'adsorption de l'Ethyle Violet sur TiO_2 . Conditions expérimentales : $[EV] = 10 \text{ ppm}$; $T^\circ = 22^\circ C$; $r = 1 \text{ g/l}$; pH libre ; $V_{ag} = 250 \text{ tours/min}$.

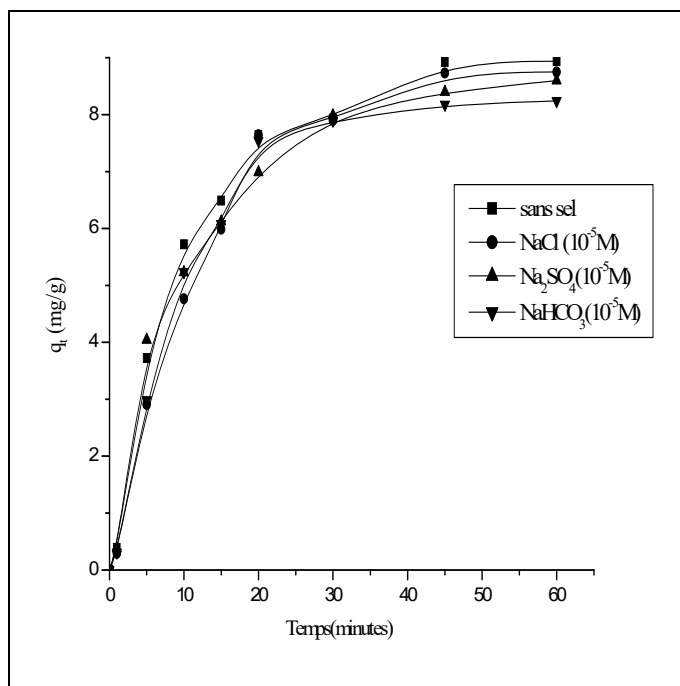


Figure.III.17 : Influence des sels [$10^{-5}M$] sur l'adsorption du RC sur TiO_2 . Conditions expérimentales : $[RC] = 10 \text{ ppm}$; $T^\circ = 22^\circ C$; $r = 1 \text{ g/l}$; pH libre ; $V_{ag} = 250 \text{ tours/min}$.

III.4.6. Influence de la température

L'expérience a montré que la température a deux effets majeurs sur le processus d'adsorption. Le premier, lié à l'augmentation de (T°), favorise la diffusion des molécules à travers la couche limite externe et les pores internes des particules de l'adsorbant (diminution de la viscosité) tandis que le second, lié toujours à l'augmentation de (T°), peut affecter la capacité d'adsorption. Ce qui a donc conduit à l'évaluation de la fonction thermodynamique ΔH . [Al-qodah Z., 2000]. Les courbes des figures.III.18 et III.19 montrent l'effet de la température sur les quantités adsorbées de l'Ethyle Violet et du Rouge Congo. Ces courbes indiquent que l'augmentation de la température favorise la rétention des deux colorants.

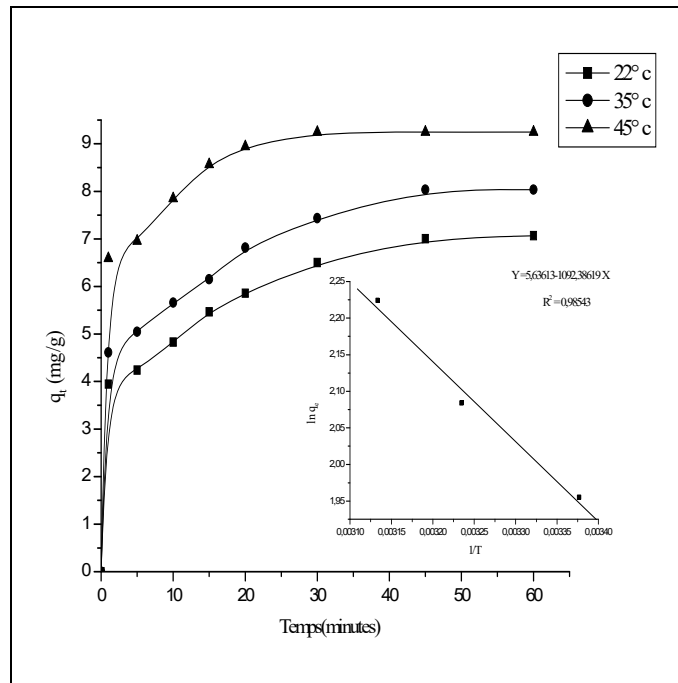


Figure.III.18 : Influence de la température sur la rétention de l'Ethyle Violet sur TiO_2 .

Conditions expérimentales : $[EV] = 10 \text{ ppm}$; $V_{ag} = 250 \text{ tours/min}$; $r = 1 \text{ g/l}$; pH libre. En insertion : Variation linéaire de $(\ln q_e)$ en fonction de $(1/T)$.

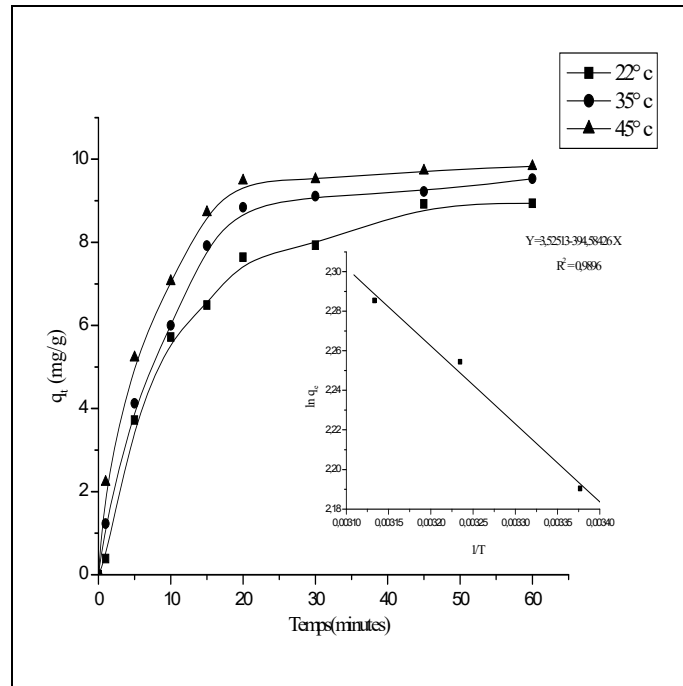


Figure.III.19 : Influence de la température sur la rétention du Rouge Congo sur TiO_2
 Conditions expérimentales : $[RC] = 10 \text{ ppm}$; $V_{ag} = 250 \text{ tours/min}$; $r = 1 \text{ g/l}$; pH libre. En
 insertion : Variation linéaire de $(\ln q_e)$ en fonction de $(1/T)$.

Les enthalpies d'adsorption (ΔH) ont été calculées en utilisant l'équation suivante:

$$q_t = q_e \exp\left[-\left(\frac{\Delta H}{RT}\right)\right] \quad (\text{III-1})$$

q_t : Capacité adsorption au temps t (mg/g),

q_e : Capacité adsorption à l'équilibre (mg/g),

ΔH : Enthalpe d'adsorption (kJ/mole), R : Constant des gaz parfait ($J K^{-1} \text{ mol}^{-1}$),

T : Température (Kelvin).

La transformation linéaire de cette équation par l'expression « $\ln(q_t) = f(1/T)$ », donne une droite dont la pente est égale à $\Delta H/R$ (dans les figures.III.18 et III.119). Les valeurs des enthalpies d'adsorptions obtenues sont de l'ordre de : -9.626 kJ/mole et de -5.942 kJ/mole pour l'Ethyle Violet et le Rouge Congo respectivement. L'augmentation de l'adsorption en fonction de température, indique que celle-ci est endothermique. En effet, cet accroissement de température, favorise la mobilité des particules de colorants et produit un effet de gonflement de la structure interne de l'adsorbant. Elle va permettre aussi aux molécules du colorant de pénétrer plus loin

dans le support. [Yoshida H., *et al.*, 1993], [Venkat S.M., *et al.*, 2007]. Par conséquent, la capacité d'adsorption doit dépendre en grande partie de l'interaction chimique entre les groupes fonctionnels sur la surface adsorbante et les molécules adsorbées lesquelles doivent augmenter avec l'accroissement de la température. Cela peut être expliqué par une augmentation de la vitesse de diffusion de l'adsorbat dans les pores. Aux températures élevées, le TiO₂ (PC 500) contribuerait donc à l'adsorption des deux colorants puisque la diffusion est un processus exothermique.

III.1.5. Ordre de la cinétique d'adsorption

Plusieurs formalismes sont donnés dans la littérature pour décrire la cinétique d'adsorption. Pour ce faire, nous avons utilisé dans cette étude les lois cinétiques du premier et du deuxième ordre :

- La cinétique est du premier ordre; elle sera donc exprimée par la relation suivante, [Wu *et al.*, 2001] ; [Sakar *et al.*, 1999] ; [Gupta *et al.*, 1990] ; [Senthilkumaar *et al.*, 2006] :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 \cdot (q_e - q_t) \quad \text{(III-2)}$$

Avec k_1 : la constante de vitesse pour une cinétique d'adsorption du premier ordre.

q_t : la capacité d'adsorption au temps t .

q_e : la capacité d'adsorption à l'équilibre.

Après intégration et application des conditions initiales, l'équation (III-2) devient :

$$\text{Ln}(q_e - q_t) = \text{Ln } q_e - k_1 t \quad \text{(III-3)}$$

Cette relation doit donc être vérifiée chaque fois que la cinétique est du premier ordre.

- La cinétique est du deuxième ordre ; l'équation représentative de ce dernier est de la forme suivante, [Senthilkumaar *et al.*, 2006] :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 \cdot (q_e - q_t)^2 \quad \text{(III-4)}$$

k_2 : représente la constante de vitesse pour une cinétique d'adsorption du deuxième ordre.

L'intégration de l'équation (I-4) donne :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (\text{III-5})$$

Ainsi, afin de vérifier l'ordre quelconque d'une cinétique d'adsorption, il suffit de considérer les calculs respectifs des modèles décrits par les équations (III-3) et (III-5). Ainsi les résultats expérimentaux reportés dans les figures.III.20 et III.21 pour l'EV et dans les figures.III.22 et III.23 pour le RC, montrent que le processus d'adsorption est bien décrit par ces deux modèles. Cependant, en examinant la valeur du coefficient de corrélation R^2 , on remarque que celui appartenant à l'ordre 2 est plus proche de l'unité comparativement à celui d'ordre 1. En conséquence, on peut conclure que l'ordre 2 apparaît comme l'ordre le plus correct pour décrire le processus d'adsorption. L'ensemble des constantes apparentes de vitesse k_1 et k_2 et l'écart entre les capacités d'adsorption à l'équilibre (Δq_e) pour l'ordre 1 et 2 sont rassemblés dans les tableaux (III.1, III.2, III.3 et III.4). Il convient de mentionner que cet écart (Δq_e) est donné par la relation :

$$\Delta q_e = |q_{e(\text{exp})} - q_{e(\text{cal})}| \quad \text{Où :} \quad (\text{III-6})$$

$q_{e(\text{exp})}$: représente la capacité d'adsorption obtenu expérimentalement.

$q_{e(\text{cal})}$: représente la capacité d'adsorption théorique déduite à partir des relations des cinétique premier et deuxième ordre.

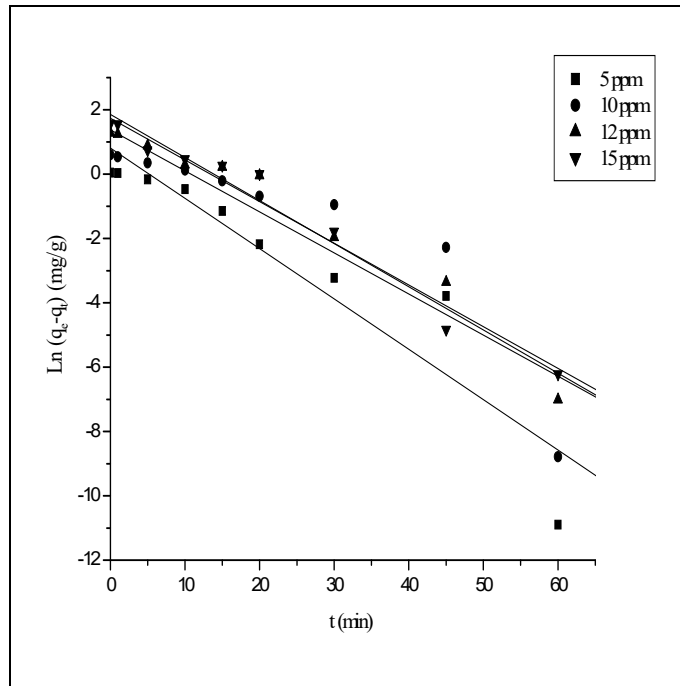


Figure.III.20 : Rétention de l'Ethyle Violet sur TiO_2 : cinétique du 1^{er} ordre. Conditions expérimentales : $T^\circ = 22^\circ C$; $r = 1 \text{ g/l}$; pH libre ; $V_{ag} = 250 \text{ tours/min}$.

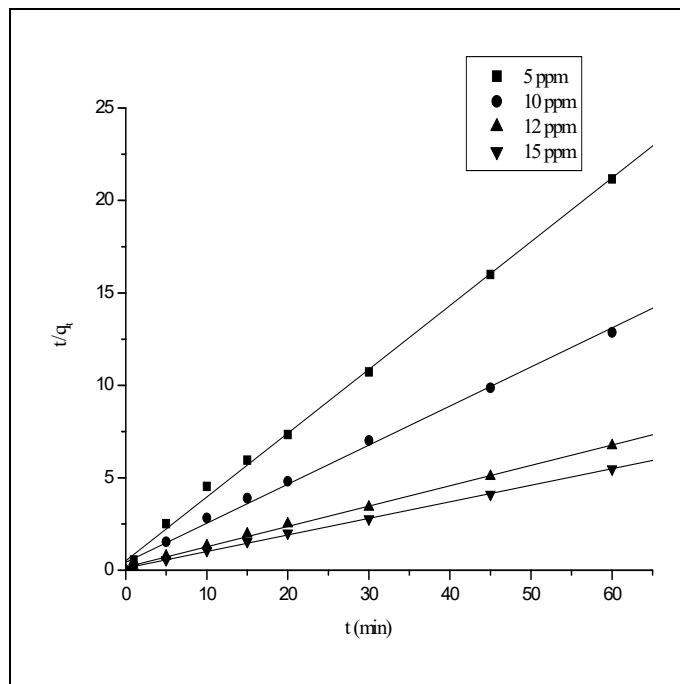


Figure.III.21 : Rétention de l'Ethyle Violet sur TiO_2 : cinétique du 2^{ème} ordre. Conditions expérimentales : $T^\circ = 22^\circ C$; $r = 1 \text{ g/l}$; pH libre ; $V_{ag} = 250 \text{ tours/min}$.

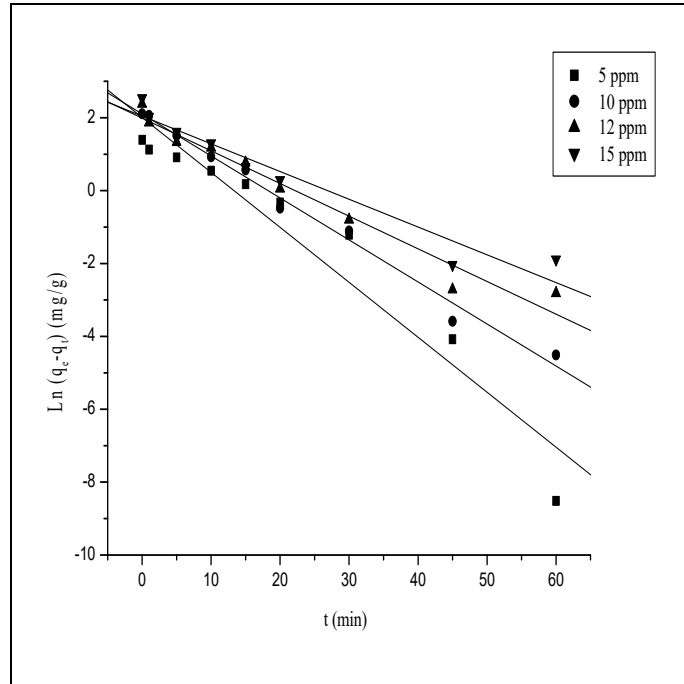


Figure.III.22 : Rétention du Rouge Congo sur TiO₂: cinétique du 1^{er} ordre. Conditions expérimentales : $T^\circ = 22^\circ\text{C}$; $r = 1$ g/l ; pH libre ; $V_{ag} = 250$ tours/min.

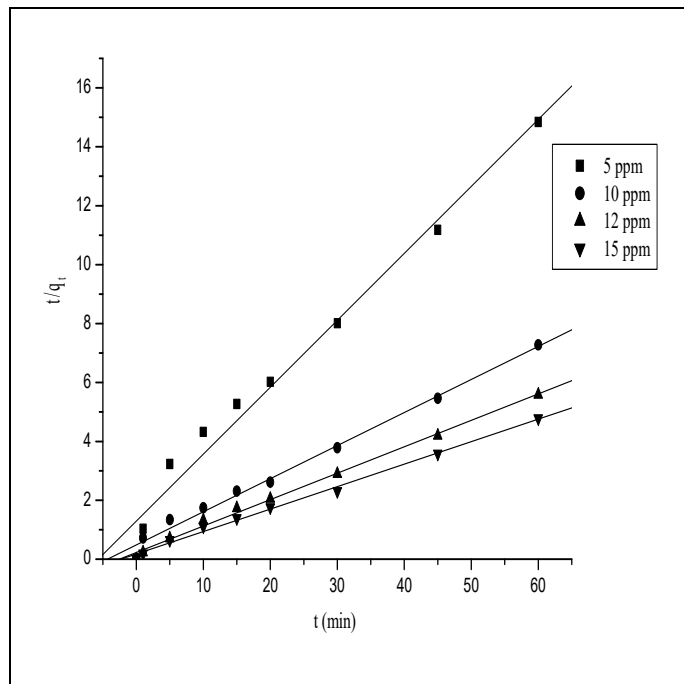


Figure.III.23 : Rétention du Rouge Congo sur le TiO₂ : cinétique du 2^{ème} ordre. Conditions expérimentales : $T^\circ = 22^\circ\text{C}$; $r = 1$ g/l ; pH libre ; $V_{ag} = 250$ tours/min.

Tableau III.1 : paramètres caractérisant la cinétique d'adsorption d'ordre 1 de l'Ethyle Violet sur le TiO₂ (PC500) :

Support	Cinétique 1 ^{er} ordre					
	C ₀ (ppm)	q _e (exp) (mg/g)	q _e (cal) (mg/g)	k ₁ (min ⁻¹)	R ²	Δq
TiO ₂ (PC 500)	05	2.83557	2.25707	0.15646	0.86579	0.5785
	10	4.66259	3.99458	0.12771	0.79453	0.66801
	12	8.90200	5.70549	0.12966	0.95404	3.19651
	15	1.95500	6.43505	0.13408	0.97238	4.51995

Tableau III.2 : paramètres caractérisant la cinétique d'adsorption d'ordre 2 de l'Ethyle Violet sur le TiO₂ (PC500) :

Support	Cinétique 2 ^{ème} ordre					
	C ₀ (ppm)	q _e (exp) (mg/g)	q _e (cal) (mg/g)	k ₂ (min ⁻¹)	R ²	Δq
TiO ₂ (PC 500)	05	2.83557	2.89787	0.23229	0.9979	0.0623
	10	4.66259	4.73148	0.10714	0.9961	0.06889
	12	8.90200	9.08017	0.07228	0.99785	0.17817
	15	1.95500	11.14951	0.05062	0.99853	0.19451

Tableau III.3 : paramètres caractérisant la cinétique d'adsorption d'ordre 1 du Rouge Congo sur le TiO₂ (PC500) :

Support	Cinétique 1 ^{er} ordre					
	C ₀ (ppm)	q _e (exp) (mg/g)	q _e (cal) (mg/g)	k ₁ (min ⁻¹)	R ²	Δq
TiO ₂ (PC 500)	05	4.9557	7.4487	0.15081	0.928	2.4930
	10	8.93863	8.2189	0.11532	0.988	0.71973
	12	10.72470	7.3319	0.0897	0.964	3.3928
	15	12.54790	7.7589	0.07619	0.941	4.789

Tableau III.4 : paramètres caractérisant la cinétique d'adsorption d'ordre 2 du Rouge Congo sur le TiO₂ (PC500) :

Support	Cinétique 2 ^{ème} ordre					
	C ₀ (ppm)	q _e (exp) (mg/g)	q _e (cal) (mg/g)	k ₂ (min ⁻¹)	R ²	Δq
TiO ₂ (PC 500)	05	4.9557	4.4021	0.0398	0.980	0.5536
	10	8.93863	8.4473	0.0389	0.997	0.49133
	12	10.72470	11.145	0.0352	0.995	0.4203
	15	12.54790	13.109	0.0328	0.994	0.5611

Concernant le processus de diffusion des molécules de ce substrat dans les pores du support, celui-ci pourrait être étudié simplement par le model de Weber-Morris [Weber M., et al, 1963] :

$$q_t = k_{pi} \cdot \sqrt{t} \quad (\text{III-7})$$

Où q_t est la quantité du colorant adsorbée au temps t (mg.g^{-1}), t le temps (min) et k_i la constante de diffusion intraparticulaire ($\text{mg.g}^{-1} \cdot \text{min}^{-0.5}$). Les résultats sont représentés sur les figures.III.24 et III.25. Ainsi en se référant à ces figures, on observe trois phases :

- La première qui correspond à une diffusion rapide des molécules des deux substrats à travers la texture de l'adsorbant le TiO_2 (PC 500). Son évolution, au cours du temps, est linéaire et suit dans ces conditions une fonction du type " $Y = A.X$ " où A désigne la pente. Celle-ci n'est rien d'autre que la constante de diffusion intraparticulaire qui croît avec l'augmentation de la concentration initiale.
- La deuxième qui montre le ralentissement de la vitesse de diffusion au fur et à mesure que l'on se rapproche du remplissage des pores. La durée de cette phase varie en fonction du type et de la concentration du substrat et croît en même temps que cette dernière.
- La troisième constituée de paliers indique en conséquence, une fixation de la couche limite sur les supports. Une valeur de celle-ci est obtenue en extrapolant par rapport à l'ordonnée q_t . On constate alors que celle-ci augmente en même temps que celle de la concentration du substrat (tableau III.5 et III.6).

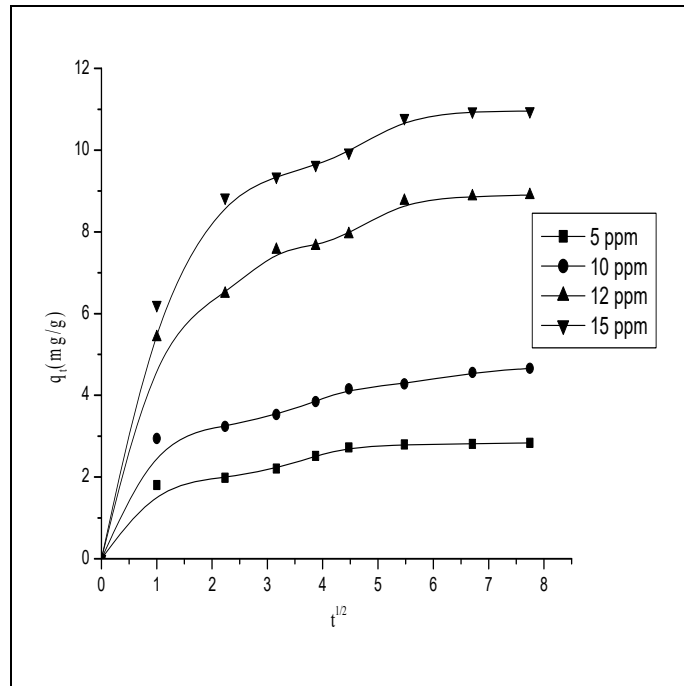


Figure.III.24 : Représentation graphique de l'équation de la diffusion de l'Ethyle Violet dans les pores du TiO₂. Conditions expérimentales : $T^\circ = 22^\circ\text{C}$; $r = 1\text{g/l}$; pH libre ; $V_{ag} = 250$ tours/min.

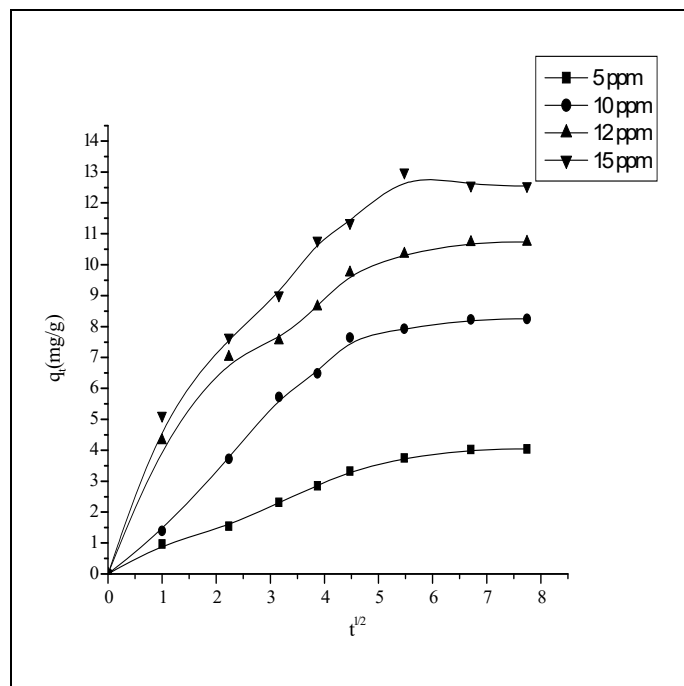


Figure.III.25 : Représentation graphique de l'équation de la diffusion du Rouge Congo dans les pores du TiO₂. Conditions expérimentales : $T^\circ = 22^\circ\text{C}$; $r = 1\text{g/l}$; pH libre ; $V_{ag} = 250$ tours/min.

Tableau III.5 : Constantes de diffusion intraparticulaire (k_{pl}) et valeurs limites de la diffusion (C_{lim}) de l’Ethyle Violet dans les pores du TiO_2 (PC500) :

Supporte	Concentration du colorant (ppm)	k_{pl} ($mg.g^{-1}.min^{-1}$)	R^2	C_{lim} ($mg.g^{-1}$)
TiO₂ (PC₅₀₀)	05	0.240	0.940	2.835
	10	0.308	0.980	4.662
	12	0.828	0.960	8.902
	15	1.182	0.877	10.955

Tableau III.6 : Constantes de diffusion intraparticulaire (k_{pl}) et valeurs limites de la diffusion (C_{lim}) du Rouge Congo dans les pores du TiO_2 (PC500) :

Supporte	Concentration du colorant (ppm)	k_{pl} ($mg.g^{-1}.min^{-1}$)	R^2	C_{lim} ($mg.g^{-1}$)
TiO₂ (PC₅₀₀)	05	0.40135	0.887	4.0424
	10	0.56043	0.973	8.25
	12	1.21442	0.708	10.7247
	15	2.51952	0.831	12.5479

III.1.6. Etude des isothermes d'adsorptions

Les isothermes d'adsorption ont été réalisées avec différentes concentrations initiales pour une concentration en support de 1g/l pour l’Ethyle Violet et le Rouge Congo. Le temps de contact est de 60 minutes à 22°C et à pH libre pour chacun des deux substrats. Il existe de nombreux modèles théoriques qui ont été développés pour décrire les isothermes d'adsorption. Dans cette partie, nous nous intéresserons à quelques-uns comme ceux de : Langmuir, Freundlich, Elovich, Redilch-Peterson et Temkin (tableau III.7). Le traitement des résultats expérimentaux est d’abord réalisé dans un premier temps en utilisant les équations linéarisées des différents modèles considérés (figures.III.26, III.27, III.28, III.29 et III.30). Ce qui nous a permis de déterminer les principaux paramètres caractérisant chaque modèle pour les deux colorants. Dans un deuxième temps, une reconstitution de ces isothermes a été entreprise dans le seul but de vérifier la validité de ces modèles (figure.III.31 et III.32). Cependant, la

reconstitution de celle d'Elovich n'a pu être représentée car les variables q_e et C_e n'ont pu être séparés. Ce qui nécessite un traitement mathématique complexe pour leur séparation. Les résultats des paramètres caractérisant chaque modèle pour les deux colorant sont résumés dans les tableaux III.8 et III.9.

Tableau III.7 : Modèles théoriques utilisés pour décrire les isothermes d'adsorption.

Modèles	Forme linéaire	Application
<p>Langmuir</p> $q_e = \frac{q_m a C_e}{1 + a C_e}$	$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m a C_e} + \frac{1}{q_m}$	L'équation de Langmuir est valable pour une adsorption en monocouche sur une surface avec un nombre fini de site identique. Ce modèle ne prend en compte ni les empilements moléculaires ni les modifications des énergies d'interaction avec le taux de recouvrement.
<p>Freundlich</p> $q_e = k_f \cdot C_e^n$	$\ln q_e = \ln k_f + \frac{1}{n} \ln C_e$	L'équation de Freundlich est un modèle empirique basé sur l'adsorption sur des surfaces hétérogènes. Elle est utilisée dans le cas de formation possible d'une ou plusieurs monocouches d'adsorption sur la surface. De plus, les sites sont hétérogènes et ont des énergies de fixation différentes.
<p>Elovich</p> $k_{elov} C_e e^{-(q_e/q_m)} = \frac{q_e}{q_m}$	$\ln \frac{q_e}{C_e} = \ln(k_{elov} q_m) - q_e \left(\frac{1}{q_m} \right)$	La relation d'Elovich (1962) diffère de celle de Langmuir par rapport à l'évolution des sites d'adsorption. Le nombre de sites disponibles varie exponentiellement au cours de l'adsorption. Ce qui implique une adsorption en plusieurs couches.
<p>Redlich–Peterson</p> $q_e = \frac{k_R C_e}{1 + a_R C_e^\beta}$	$\ln \left[\frac{k_R C_e}{q_e} - 1 \right] = \ln a_R + \beta \ln C_e$	C'est un modèle à trois paramètres et il est applicable sur une large gamme de concentration. C'est une équation empirique développée pour améliorer l'équation de Langmuir et Freundlich laquelle est largement utilisé comme un compromis entre les deux modèles. Ce modèle s'approche de celui de Freundlich et de Langmuir pour les fortes et les faibles concentrations respectivement.
<p>Temkin</p> $q_e = \frac{RT}{\Delta Q} \ln(k_{Tem} C_e)$	$\frac{q_e}{q_m} = \left(\frac{RT}{\Delta Q} \right) \ln(C_e) + \left(\frac{RT}{\Delta Q} \right) \ln(k_{Tem})$	L'isotherme de Temkin tient compte du fait que la chaleur d'adsorption de l'ensemble des molécules de la couche de recouvrement diminue linéairement avec le recouvrement en raison de la diminution des interactions adsorbant-adsorbant. Il est important de mentionner que l'adsorption est caractérisée par une distribution uniforme des énergies de liaison en surface.

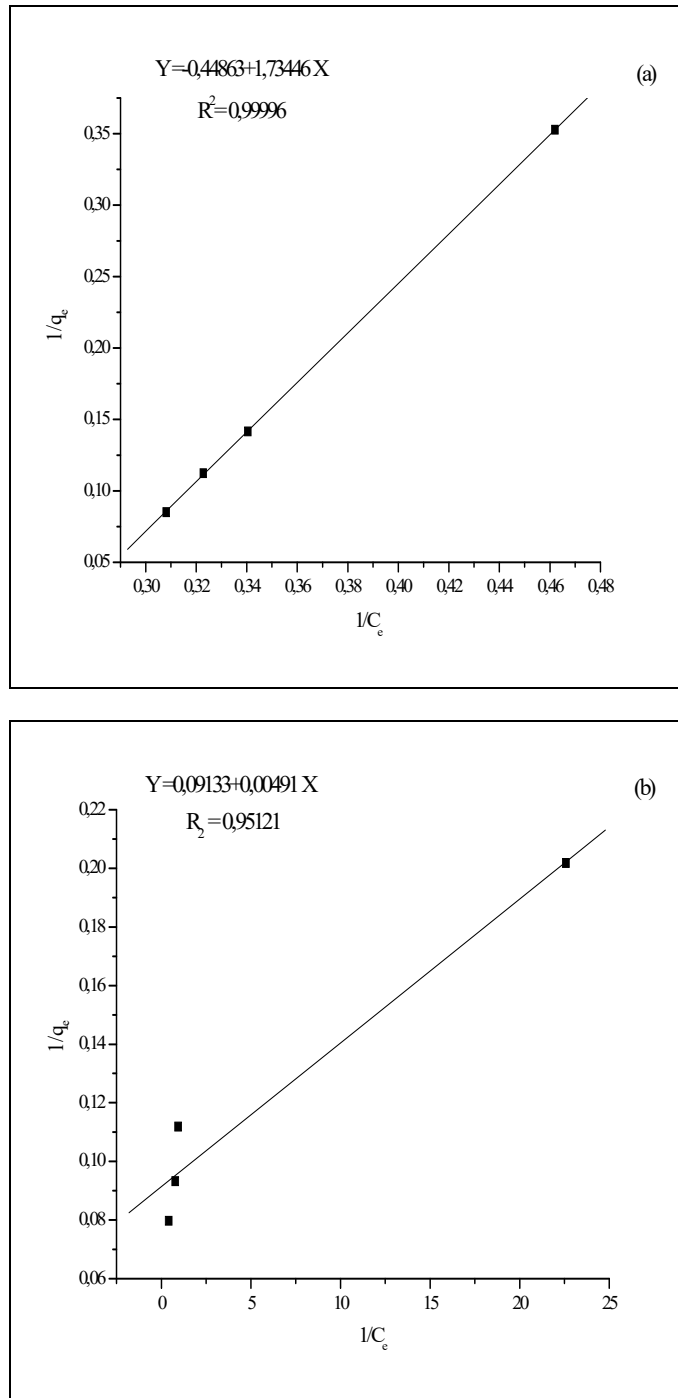


Figure.III.26: Linéarisation du modèle de Langmuir pour l'adsorption sur TiO_2 . (a) l'Ethyle Violet, (b) le Rouge Congo. Conditions expérimentales : $T^\circ = 22^\circ C$; $r = 1g/l$; pH libre ; $V_{ag} = 250$ tours/min.

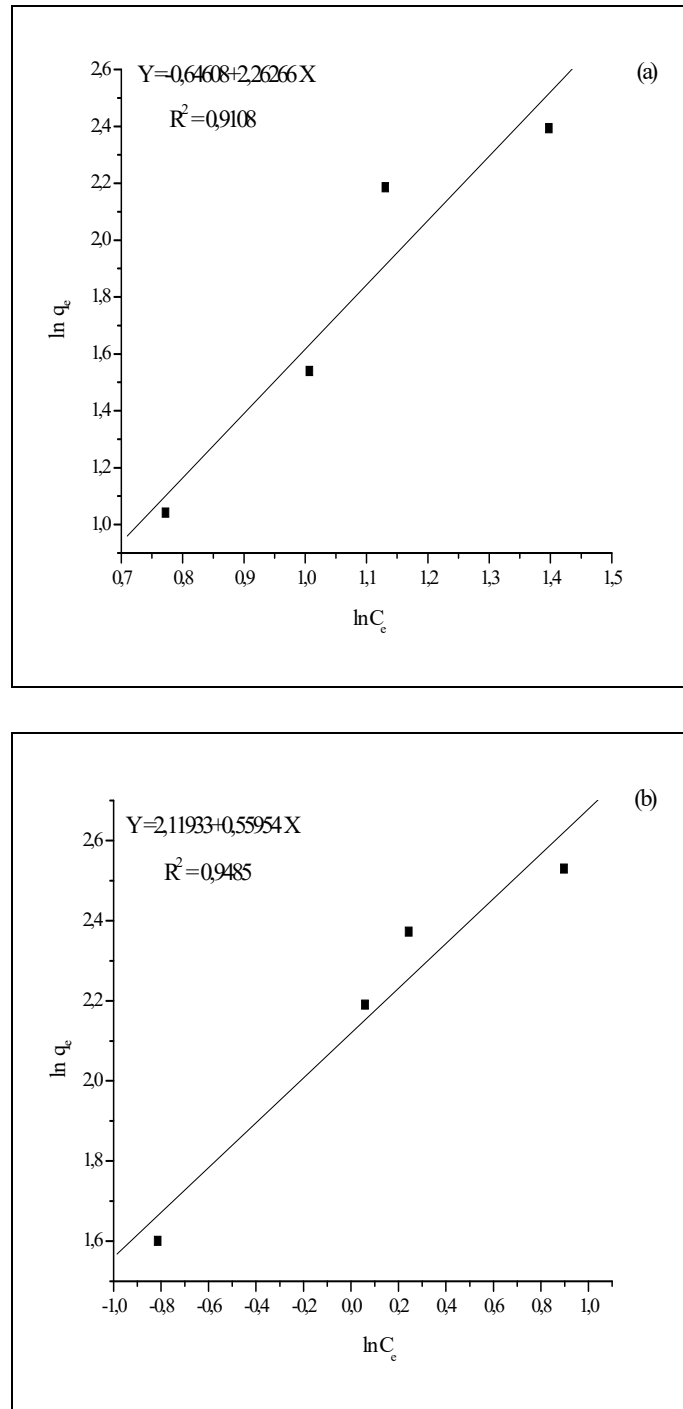


Figure.III.27: Linéarisation du modèle de Freundlich pour l'adsorption sur TiO_2 . (a) l'Ethyle Violet, (b) le Rouge Congo. Conditions expérimentales : $T^\circ = 22^\circ C$; $r = 1g/l$; pH libre ; $V_{ag} = 250$ tours/min.

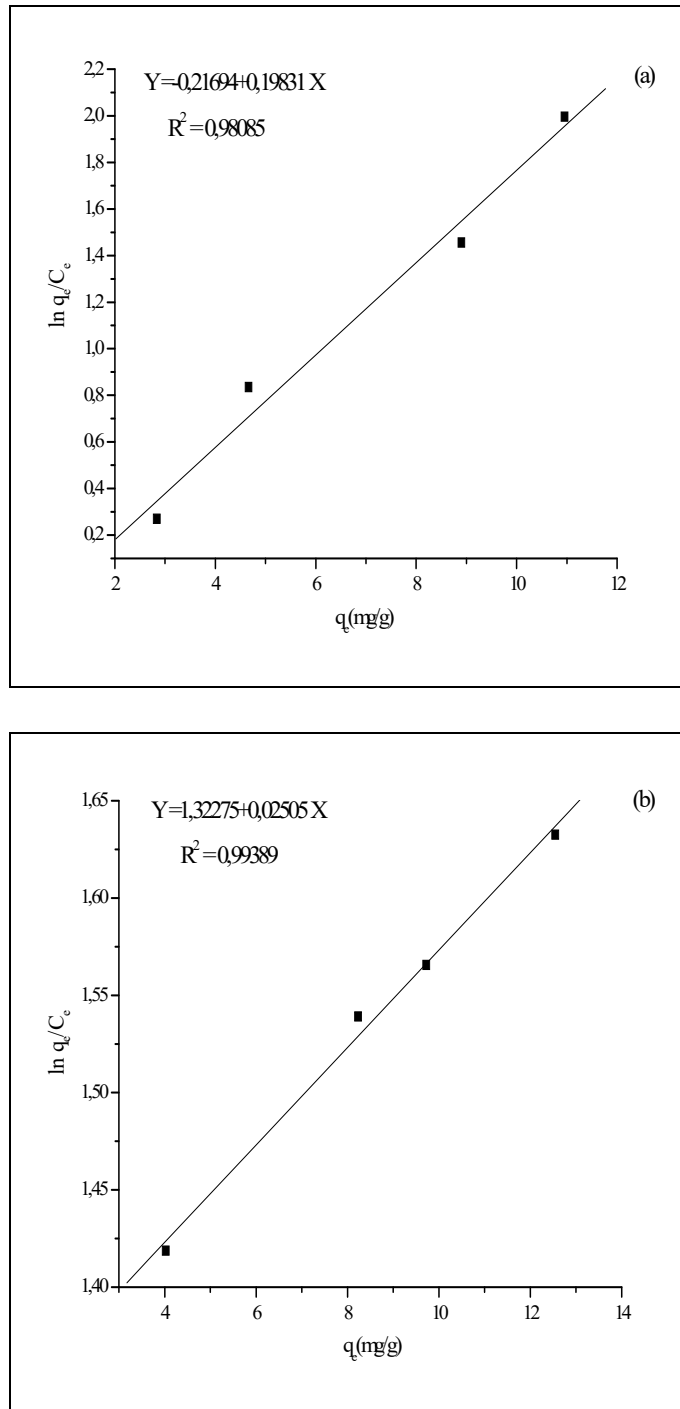


Figure.III.28: Linéarisation du modèle d'Elovich pour l'adsorption sur TiO₂. (a) l'Ethyle Violet, (b) le Rouge Congo. Conditions expérimentales : $T^\circ = 22^\circ\text{C}$; $r = 1\text{g/l}$; pH libre ; $V_{ag} = 250$ tours/min.

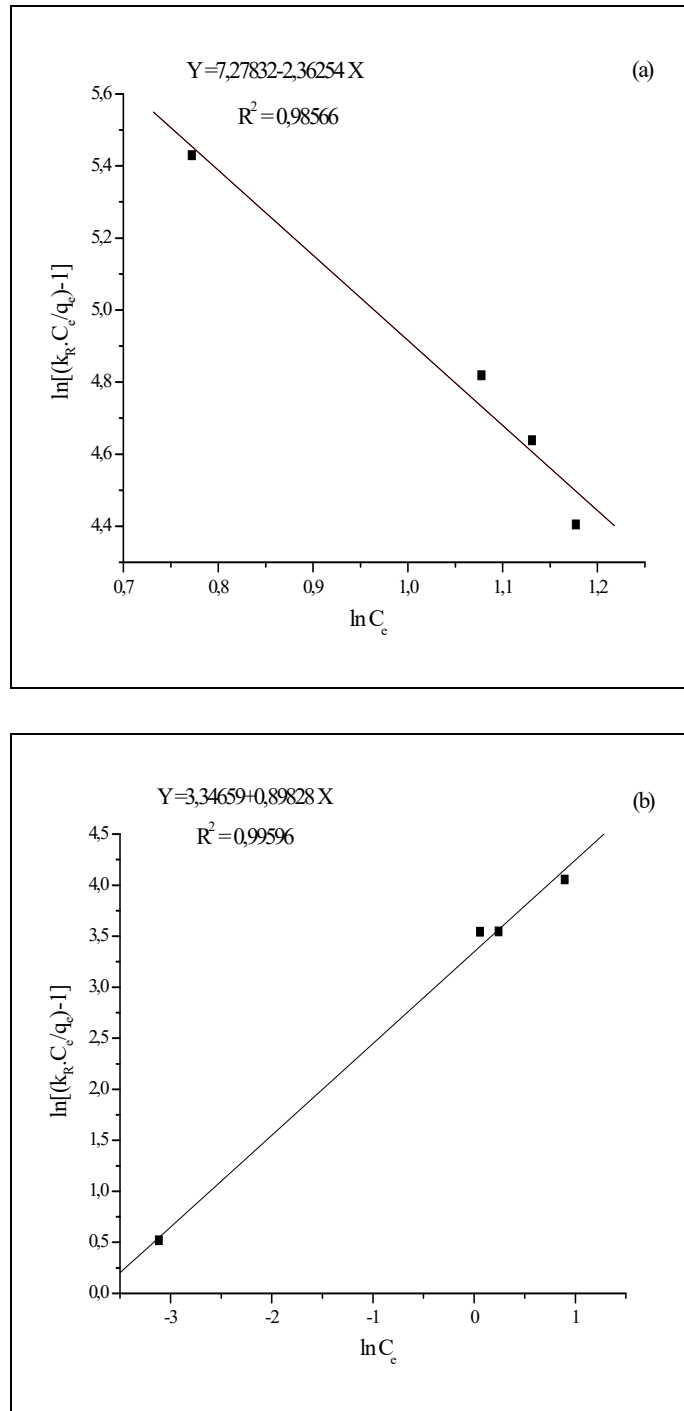


Figure.III.29: Linéarisation du modèle de Redilch Peterson pour l'adsorption sur TiO_2 . (a) l'Ethyle Violet, (b) le Rouge Congo. Conditions expérimentales : $T^\circ = 22^\circ C$; $r = 1g/l$; pH libre ; $V_{ag} = 250$ tours/min.

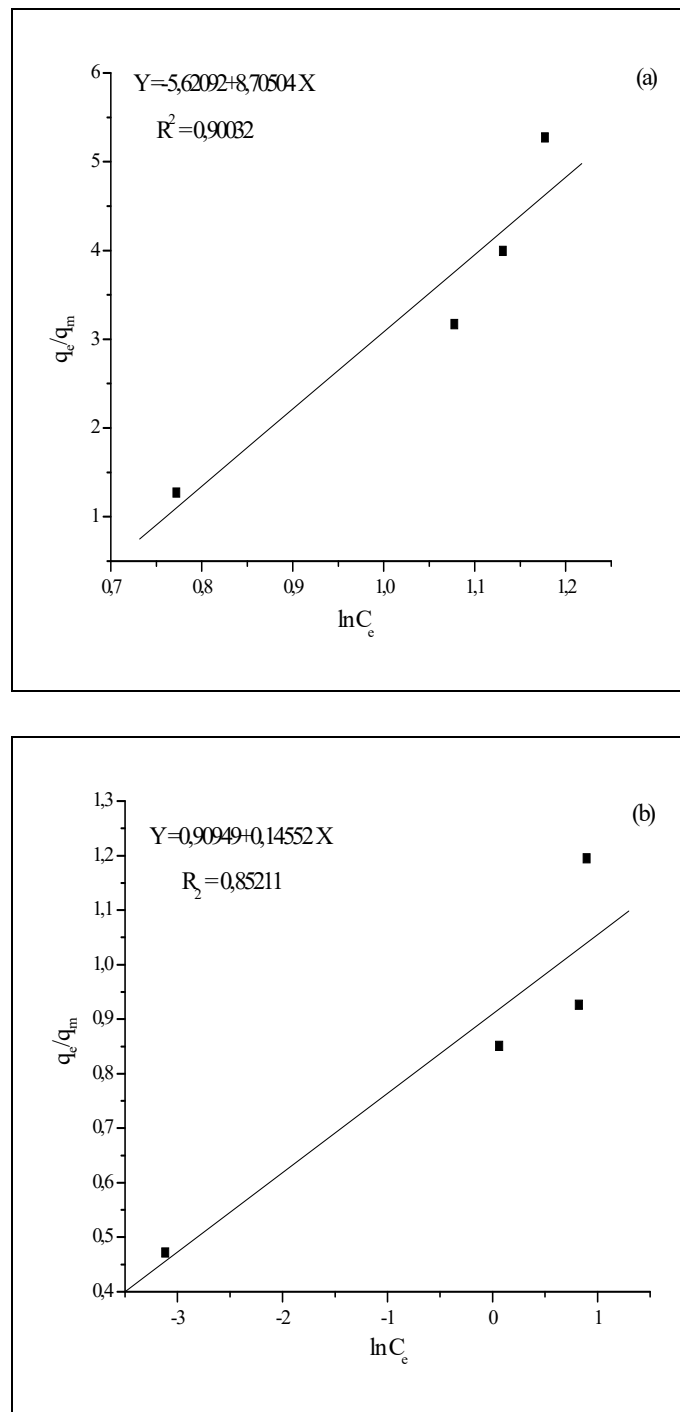


Figure.III.30: Linéarisation du modèle de Temkin pour l'adsorption sur TiO_2 . (a) l'Ethyle Violet, (b) le Rouge Congo. Conditions expérimentales : $T^\circ = 22^\circ C$; $r = 1g/l$; pH libre ; $V_{ag} = 250$ tours/min.

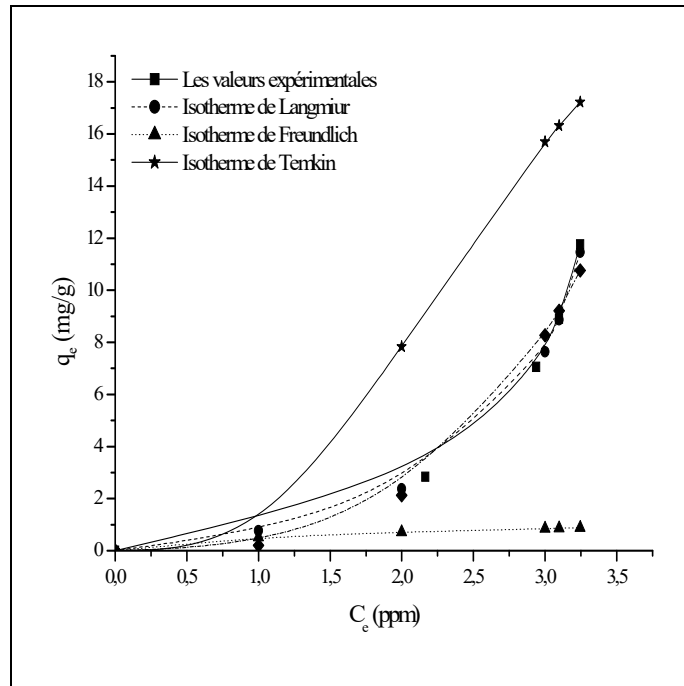


Figure.III.31: Isotherme d'adsorption de l'Ethyle Violet sur TiO_2 . Conditions expérimentales : $T^\circ = 22^\circ C$; $r = 1g/l$; pH libre ; $V_{ag} = 250$ tours/min.

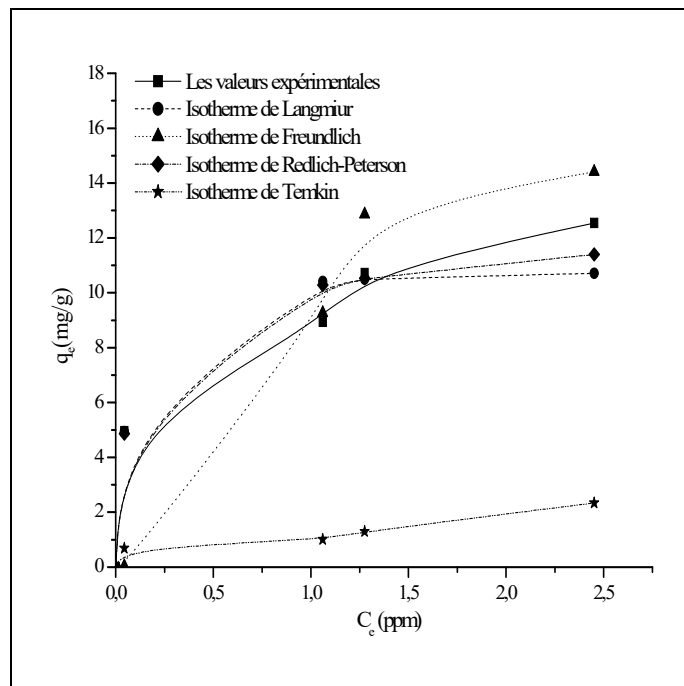


Figure.III.32: Isotherme d'adsorption du Rouge Congo sur TiO_2 . Conditions expérimentales : $T^\circ = 22^\circ C$; $r = 1g/l$; pH libre ; $V_{ag} = 250$ tours/min.

Tableau.III.8 : Paramètres caractérisant chaque modèle d'adsorption de l'Ethyle Violet sur le TiO₂ (PC 500)

Modèles	Equation	q _m (mg/g)	a (l/mg)	1/n et k _f (mg/g).(l/g) ⁿ	k _{elov} (l/mol)	a _R (l/mg)	k _R	B	k _{Tem} (l/mg)	ΔQ (kj/mg)	R ²
Langmuir	$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m a C_e} + \frac{1}{q_m}$	2.229	0.2586	-	-	-	-	-	-	-	0.999
Freundlich	$\ln q_e = \ln k_f + \frac{1}{n} \ln C_e$	-	-	2.262 0.524	-	-	-	-	-	-	0.910
Elovich	$\ln \frac{q_e}{C_e} = \ln(k_{elov} q_m) - q_e \left(\frac{1}{q_m}\right)$	8.695	-	-	0.114	-	-	-	-	-	0.980
Redlich– Peterson	$\ln \left[\frac{k_R C_e}{q_e} - 1 \right] = \ln a_R + \beta \ln C_e$	-	-	-	-	1448.5	300	2.362	-	-	0.985
Temkin	$\frac{q_e}{q_m} = \left(\frac{RT}{\Delta Q}\right) \ln(C_e) + \left(\frac{RT}{\Delta Q}\right) \ln(k_{Tem})$	-	-	-	-	-	-	-	0.524	282.22	0.900

k_R : est une constante choisi de façon d'avoir le coefficient de régression (R²) le plus proche possible de l'unité.

.III.9 : Paramètres caractérisant chaque modèle d'adsorption du Rouge Congo sur le TiO₂ (PC 500).

Modèles	Equation	q _m (mg/g)	a (l/mg)	1/n et k _f (mg/g).(l/g) ⁿ	k _{elov} (l/mol)	a _R (l/mg)	k _R	B	k _{Tem} (l/mg)	ΔQ (kj/mg)	R ²
Langmuir	$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m a C_e} + \frac{1}{q_m}$	10.94	18.616	-	-	-	-	-	-	-	0.951
Freundlich	$Ln q_e = Ln k_f + \frac{1}{n} Ln C_e$	-	-	0.559 8.322	-	-	-	-	-	-	0.948
Elovich	$Ln \frac{q_e}{C_e} = Ln(k_{elov} q_m) - q_e \left(\frac{1}{q_m}\right)$	40	-	-	0.0937	-	-	-	-	-	0.993
Redlich-Peterson	$ln \left[\frac{k_R C_e}{q_e} - 1 \right] = ln a_R + \beta ln C_e$	-	-	-	-	28.405	300	0.898	-	-	0.995
Temkin	$\frac{q_e}{q_m} = \left(\frac{RT}{\Delta Q}\right) Ln(C_e) + \left(\frac{RT}{\Delta Q}\right) Ln(k_{Tem})$	-	-	-	-	-	-	-	517.977	16882.8	0.852

k_R : est une constante choisi de façon d'avoir le coefficient de régression (R²) le plus proche possible de l'unité.

L'isotherme d'adsorption de l'Ethyle Violet montre que la quantité adsorbée est quasiment nulle lorsque la concentration de ce colorant en solution est faible. Au fur et à mesure que celle-ci augmente, la quantité adsorbée augmente rapidement. Compte tenu de son allure, on peut la considérer comme du type S dans la classification de Giles. [Giles C.H., *et al.*, 1974] ; [Giles C.H., *et al.*, 1960]. Ce type d'isotherme résulte de l'adsorption coopérative et montre que les molécules adsorbées favorisent l'adsorption d'autres. Elles ont donc tendance à être adsorbées en rangées (ou en groupes) [Giles C.H., *et al.*, 1974]. Par ailleurs, les isothermes de type S sont observées quand l'énergie de liaison de la première rangée adsorbée est plus faible que celle existante avec les molécules d'eau. Pour l'Ethyle Violet, la meilleure corrélation est obtenue avec le modèle de Langmuir où celui-ci est de 0.999. Dans nos conditions expérimentales, la capacité maximale d'adsorption est de 2.29 mg/g. Ce résultat montre que ce substrat est adsorbé de manière homogène en fonction des interactions ioniques émanant de la surface du TiO₂ (PC 500). Pour le Rouge Congo, l'isotherme d'adsorption dans la classification de Giles est du type L. Ce type d'isotherme est associé habituellement à une adsorption ionique en solution (par exemple, cations du métal et colorants ioniques), avec une faible compétition en présence des molécules du solvant. Par ailleurs, la meilleure corrélation des résultats expérimentaux pour l'adsorption du Rouge Congo est obtenue avec le modèle d'Elovich. Ce résultat, suggère que le recouvrement exponentiel des sites d'adsorption est en accord avec l'expérience dans le domaine des concentrations étudiées [Ferrandon *et al.*, 1995].

Le tracé de l'équation de Temkin a été effectué en introduisant la valeur de q_m calculée précédemment (par le modèle de Langmuir) pour les deux colorants. La variation d'énergie d'adsorption ΔQ obtenue à partir de cette équation est positive quel que soit le colorant. Ce qui signifie que la réaction d'adsorption est endothermique (substitution d'une ou de plusieurs molécules de H₂O par une molécule du substrat). Enfin, le tracé théorique des isothermes permet de contrôler la qualité du modèle et d'effectuer des prévisions de l'adsorption, notamment, en milieu très dilué où les mesures sont souvent délicates et entachées d'erreurs. [Ferrandon *et al.*, 1995].

III.1.7. Etude spectrale du mélange (Ethyle Violet – Rouge Congo)

Le spectre UV-visible du mélange de colorants a été enregistré dans le même spectrophotomètre pour une longueur d'onde allant de 200 nm à 800 nm et de concentration pour chaque substrat égale à 10 ppm. Il est important de mentionner que dans le spectre du mélange des deux colorants, on constate la disparition des bandes principale de ces deux substrats et l'apparition d'une nouvelle bande à 532 nm qui pourrait résulter d'une addition de spectres des deux colorants et d'un épaulement à 625 nm (figure III.33). Les mesures sont faites à 500 et 596 nm respectivement pour le Rouge Congo et l'Ethyle Violet. De ce fait, la détermination des concentrations dans le cas du mélange est calculée à partir des deux relations ci-dessus [Barka N., 2008]:

$$C_1 = \frac{(\varepsilon_2^2 A^1 - \varepsilon_2^1 A^2)}{(\varepsilon_1^1 \varepsilon_2^2 - \varepsilon_2^1 \varepsilon_1^2) * l} \quad \text{(III-8)}$$

$$C_2 = \frac{(\varepsilon_1^1 A^2 - \varepsilon_1^2 A^1)}{(\varepsilon_1^1 \varepsilon_2^2 - \varepsilon_2^1 \varepsilon_1^2) * l} \quad \text{(III-9)}$$

Avec :

C_1 : Concentration du colorant (1).

C_2 : Concentration du colorant (2).

A^1 : Absorbance mesurée à la longueur d'onde du maximum d'absorption du colorant (1).

A^2 : Absorbance mesurée à la longueur d'onde du maximum d'absorption du colorant (2).

ε_1^1 : Coefficient d'extinction spécifique du colorant (1) à son maximum d'absorption.

ε_1^2 : Coefficient d'extinction spécifique du colorant (1) au maximum d'absorption du colorant (2).

ε_2^2 : Coefficient d'extinction spécifique du colorant (2) à son maximum d'absorption.

ε_2^1 : Coefficient d'extinction spécifique du colorant (2) au maximum d'absorption du colorant (1).

l : Épaisseur de la cuve d'analyse (1cm).

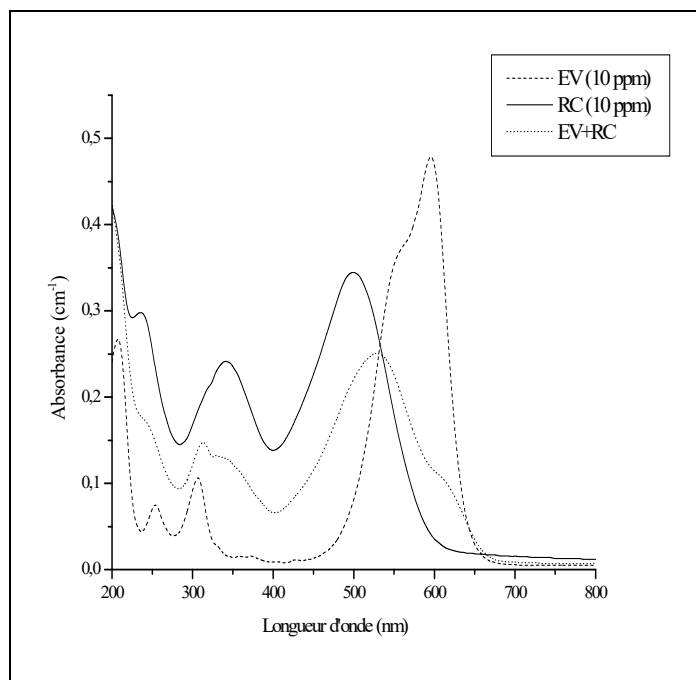


Figure III.33 : Spectre de l'Éthyle Violet, du Rouge Congo et du mélange des deux colorants en solution aqueuse.

III.1.8. Adsorption du mélange (Éthyle Violet – Rouge Congo) sur le TiO₂ (PC 500)

Les cinétiques de rétention ont été effectuées dans des conditions similaires que précédemment avec des solutions contenant des mélanges des deux colorants (Éthyle Violet et Rouge Congo) à des doses initiales différentes. Une fois filtré, les solutions homogènes sont passées au spectrophotomètre UV/Visible. La mesure de l'absorbance est réalisée aux deux longueurs d'onde: 498 et 596 nm. Les résultats obtenus au cours de ce processus, donnent l'évolution de la quantité adsorbée des deux colorants en fonction du temps et pour différents rapports en concentrations initiales (figure.III.34, III.35, III.36, III.37, III.38 et III.39).

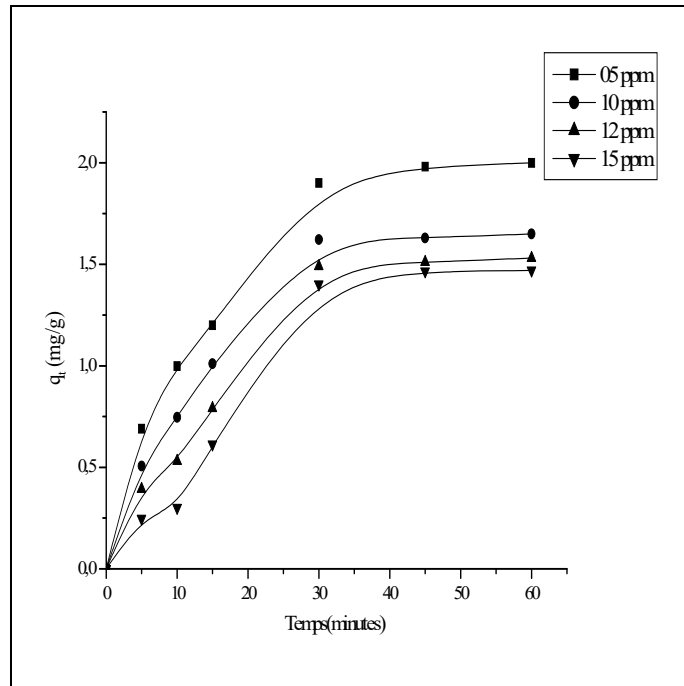


Figure.III.34: Effet de la concentration en Rouge Congo sur l'adsorption de l'Ethyle Violet à (10 ppm) sur TiO_2 . Condition expérimentales : $r = 1$ g/l ; $T^\circ = 22^\circ C$; pH libre ; $V_{ag} = 250$ tours/min.

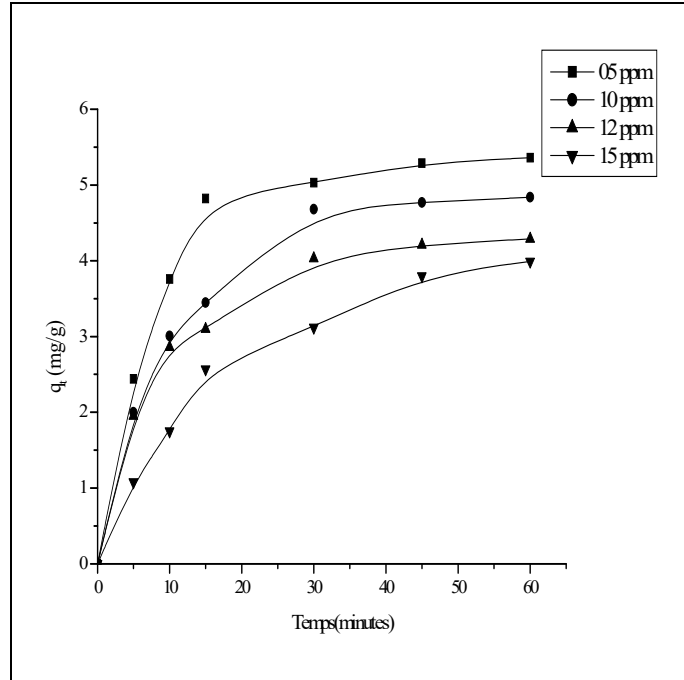


Figure.III.35: Effet de la concentration en Rouge Congo sur l'adsorption de l'Ethyle Violet à (12 ppm) sur TiO_2 . Condition expérimentales : $r = 1$ g/l ; $T^\circ = 22^\circ C$; pH libre ; $V_{ag} = 250$ tours/min.

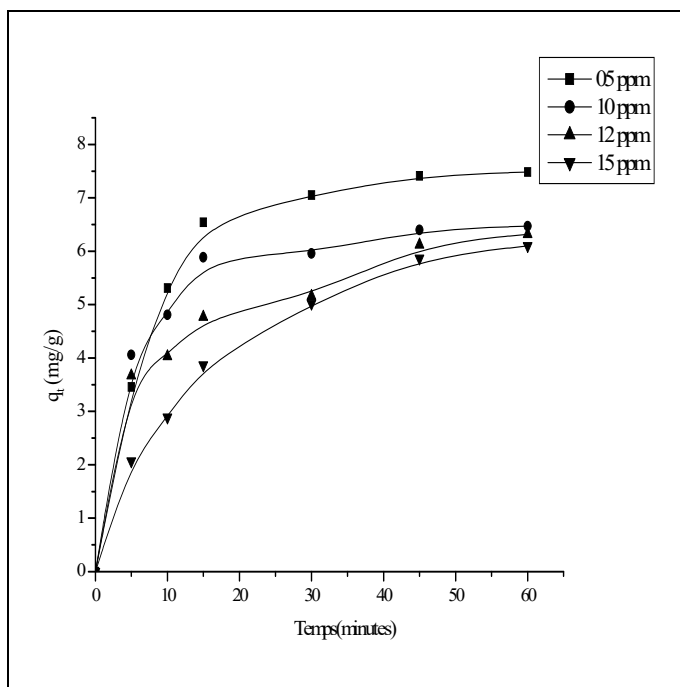


Figure.III.36: Effet de la concentration en Rouge Congo sur l'adsorption de l'Ethyle Violet à (15 ppm) sur TiO_2 . Condition expérimentales : $r = 1 \text{ g/l}$; $T^\circ = 22^\circ\text{C}$; pH libre ; $V_{ag} = 250$ tours/min.

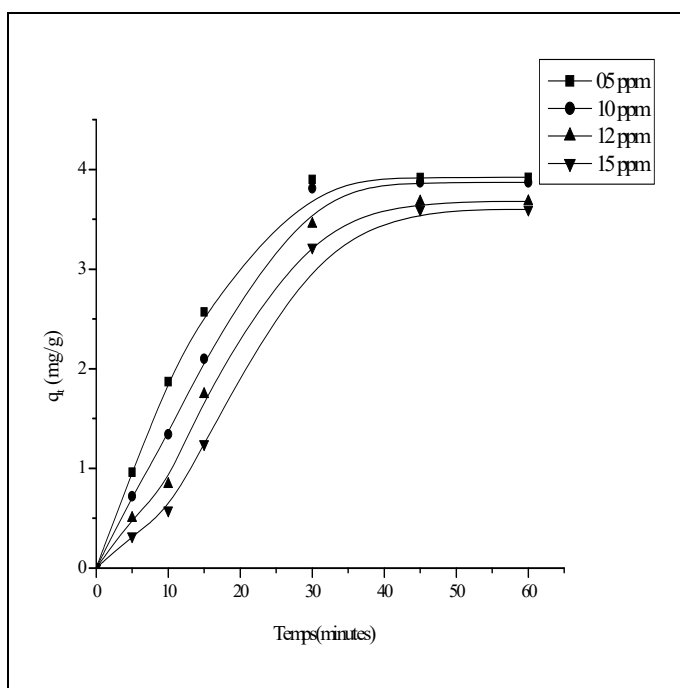


Figure.III.37: Effet de la concentration en Ethyle Violet sur l'adsorption du Rouge Congo à (10 ppm) sur TiO_2 . Condition expérimentales : $r = 1 \text{ g/l}$; $T^\circ = 22^\circ\text{C}$; pH libre ; $V_{ag} = 250$ tours/min.

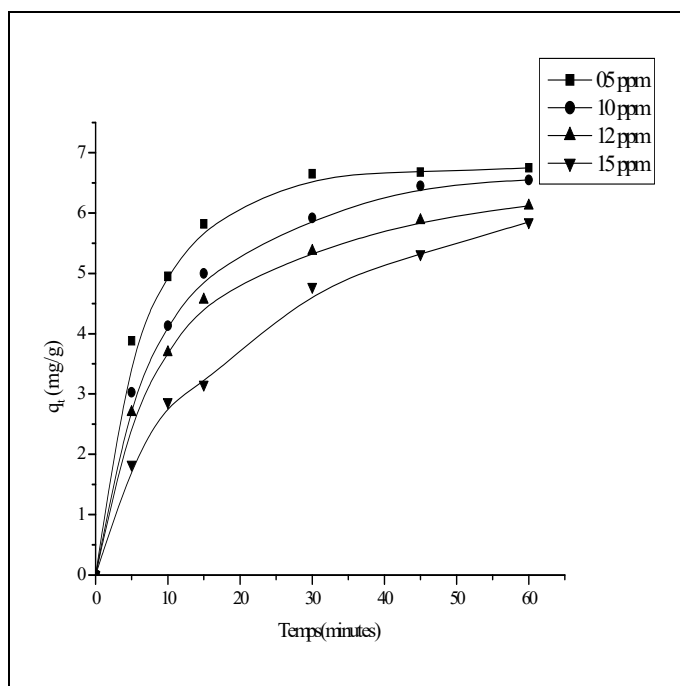


Figure.III.38: Effet de la concentration en Ethyle Violet sur l'adsorption du Rouge Congo à (12 ppm) sur TiO_2 . Condition expérimentales : $r = 1$ g/l ; $T^\circ = 22^\circ C$; pH libre ; $V_{ag} = 250$ tours/min.

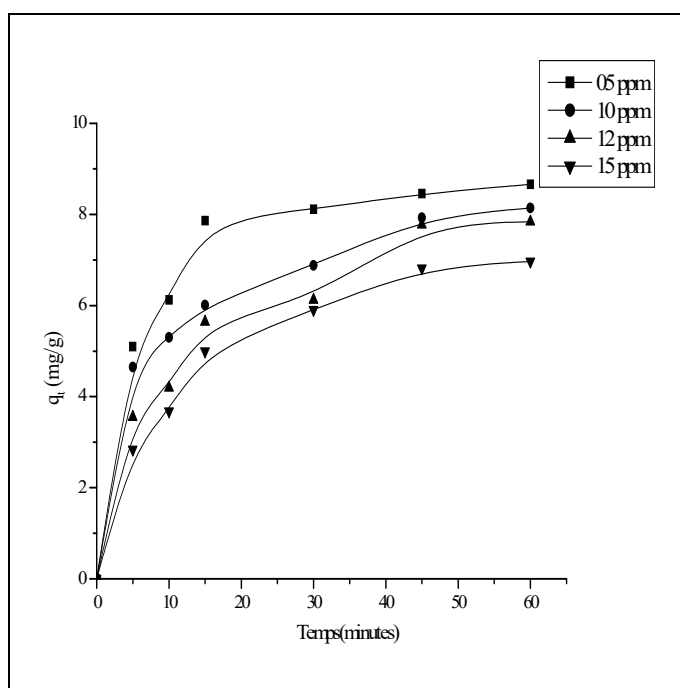


Figure.III.39: Effet de la concentration en Ethyle Violet sur l'adsorption du Rouge Congo à (15 ppm) sur TiO_2 . Condition expérimentales : $r = 1$ g/l ; $T^\circ = 22^\circ C$; pH libre ; $V_{ag} = 250$ tours/min.

Le processus d'adsorption du mélange des deux colorants se produit en deux étapes:

- Une étape rapide, caractérisée par une capacité de rétention de plus de 90 % pour un temps de réaction de 15 minutes.
- Une étape plus lente, caractérisée par temps de saturation obtenu après 60 minutes de contact. Par ailleurs, on observe que la quantité adsorbée en Éthyle Violet décroît en même temps que la dose en Rouge Congo augmente. Ce processus est aussi observé dans la situation inverse : concentration fixe en Éthyle Violet (10 ppm) et concentrations variables en Rouge Congo telles que 5, 10, 12 et 15 ppm. Ce qui peut être expliqué par l'adsorption simultanée des deux colorants sur les mêmes sites du TiO₂ (PC 500). Ces résultats sont comparables à ceux donnés par la littérature [Barka N., 2008]. L'ensemble des résultats se rapportant à la capacité de rétention pour les deux colorants ainsi que pour des rapports de concentrations variables sont récapitulés dans les tableaux III.10 et III.11.

Tableau III.10: Quantité adsorbées à l'équilibre de l'Éthyle Violet (mg/g) pour des rapports en concentrations variable du Rouge Congo

		Rouge Congo (ppm)				
		0	5	10	12	15
Ethyle violet (ppm)	10	4.66	2.00	1.65	1.53	1.47
	12	8.90	5.36	4.84	4.29	3.99
	15	10.95	7.48	6.47	6.32	6.10

Tableau III.11: Quantité adsorbées à l'équilibre du Rouge Congo (mg/g) pour des rapports en concentrations variable de l'Éthyle Violet

		Ethyle violet (ppm)				
		0	5	10	12	15
Rouge Congo (ppm)	10	8.93	3.92	3.85	3.62	3.55
	12	10.72	6.75	6.55	6.12	5.85
	15	12.54	8.66	8.14	7.84	6.97

L'étude de l'influence de la variation de la concentration initiale du colorant (C2) sur la quantité adsorbée à concentration initiale fixe de l'autre colorant (C1), est expliquée en utilisant la relation suivante [Barka N., 2008] :

$$q_{ads}(1) = \frac{K_{ads}(1)[C1] q_{max}(1)}{1 + K_{ads}(1)[C1] + K_{ads}(2)[C2]} \quad (III-10)$$

avec :

$q_{ads}(1)$: Quantité adsorbée du colorant (C1) (Ethyle Violet) à l'équilibre.

$K_{ads}(1)$: Constante d'adsorption du colorant (C1) (Éthyle Violet).

$K_{ads}(2)$: Constante d'adsorption du colorant (C2) (Rouge Congo).

$[C1]$: Concentration du colorant (C1) (Ethyle Violet).

$[C2]$: Concentration du colorant (C2) (Rouge Congo).

La linéarisation conduit à une relation de la forme :

$$\frac{1}{q_{ads}(1)} = \frac{1}{q_{max}(1)} + \frac{1 + K_{ads}(2)[C2]}{K_{ads}(1)q_{max}(1)} \times \frac{1}{[C1]} \quad (III-11)$$

Dans cette relation, on peut déduire facilement certains paramètres comme:

- La réciproque de l'ordonnée à l'origine qui est égale à $q_{max}(1)$;

- La pente (P) exprimée par la relation $(P = \frac{1 + K_{ads}(2)[C2]}{K_{ads}(1)q_{max}(1)})$ et qui est fonction essentiellement de la dose de l'autre colorant (C2). Elle conduit donc à la détermination des autres constantes d'adsorption.

En faisant varier la concentration du colorant (C2), on peut déduire les constantes relatives à l'adsorption. Pour ce faire, il est nécessaire de procéder à une nouvelle linéarisation de l'expression :

$$P = \frac{1 + K_{ads}(2)[C2]}{K_{ads}(1)q_{max}(1)} \quad (III-12)$$

Ainsi la forme linéaire de cette équation est de type :

$$P = \frac{1}{K_{ads}(1)q_{max}(1)} + \frac{K_{ads}(2)}{K_{ads}(1)q_{max}(1)} \times [C2] \quad (III-13)$$

Celle-ci nous a permis donc de calculer $K_{ads}(1)$ et de déduire de la pente l'autre constante $K_{ads}(2)$ (figures.III.40 et III.41). Par ailleurs, les figures.III.42 et III.43 donnent les pentes en fonction de la concentration du deuxième colorant. Le tableau III.12 résume les constantes d'adsorption déterminées des deux colorants.

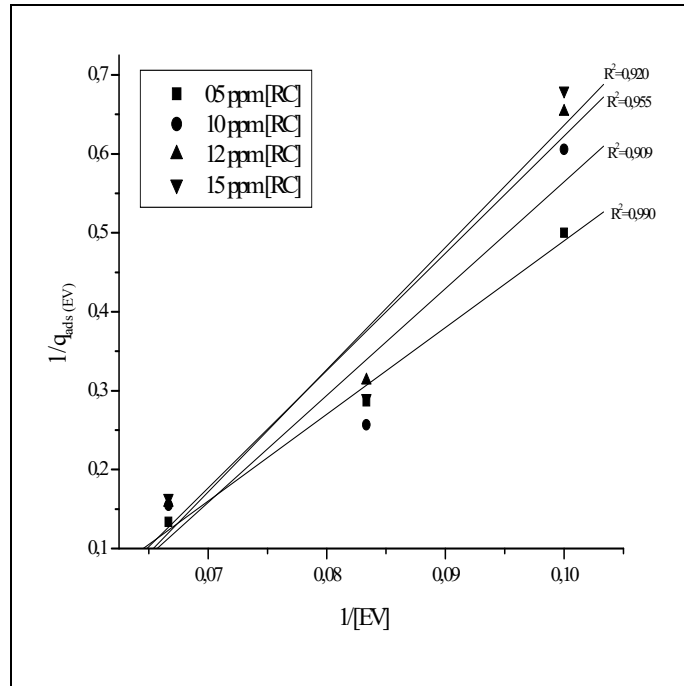


Figure.III.40: Linéarisation de $1/q_{ads(EV)}$ en fonction de $1/[EV]$

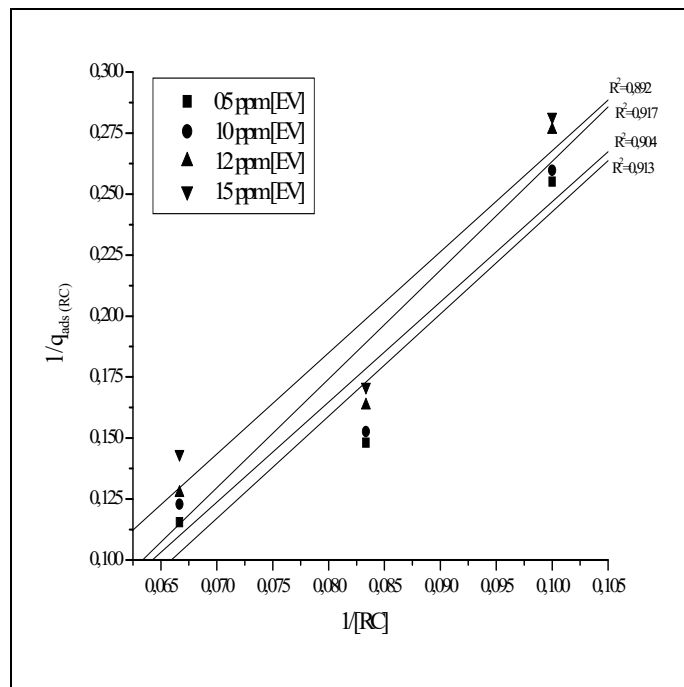


Figure.III.41: Linéarisation de $1/q_{ads(RC)}$ en fonction de $1/[RC]$

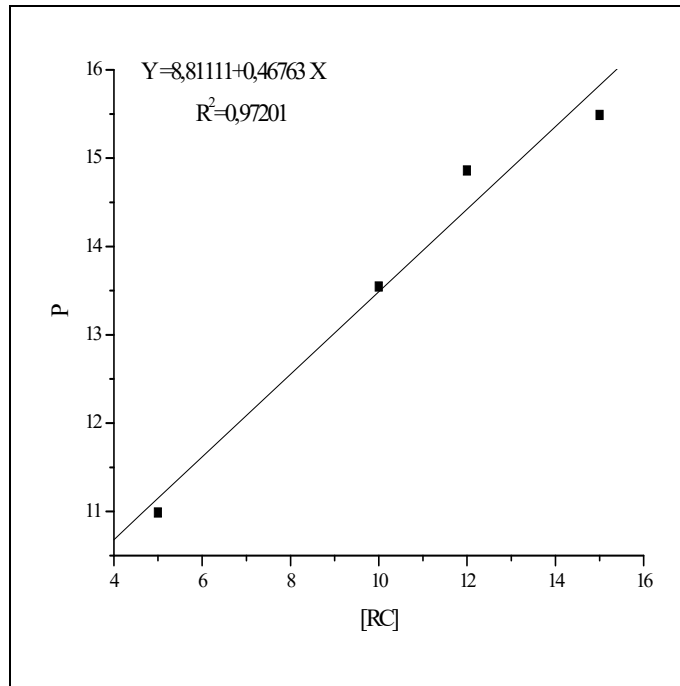


Figure.III.42: Pente de la droite de l'Éthyle Violet en fonction de la concentration du Rouge Congo.

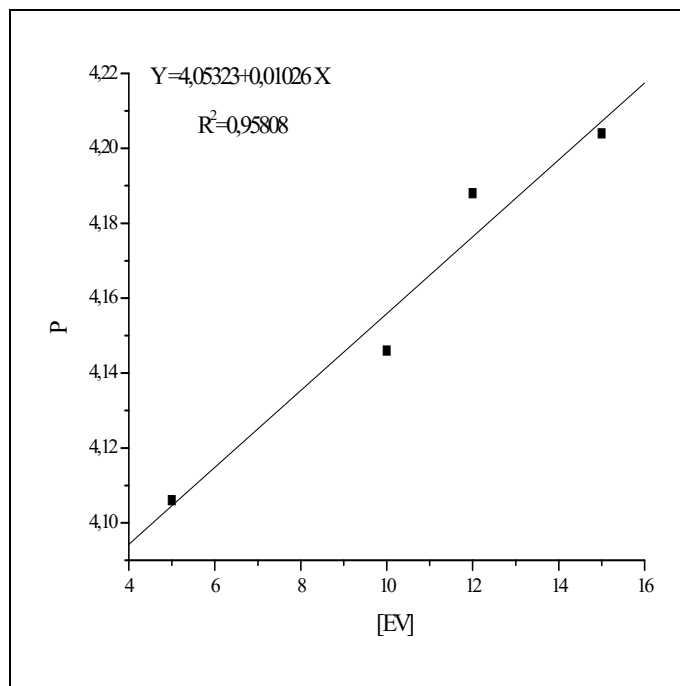


Figure.III.43: Pente de la droite du Rouge Congo en fonction de la concentration de l'Éthyle Violet.

Tableau III.12: Constantes d'adsorption déterminées pour les deux colorants (l'Éthyle Violet et le Rouge Congo) en mélange.

	Ethyle violet		Rouge Congo			
	Seul	Mélangé	Seul	Mélangé		
q_{\max} (mg/g)	2.229	1.290	10.940	6.039		
K_{ads} (l/g)	0.258	K_{EV}	K_{RC}	18.616	K_{EV}	K_{RC}
		0.088			0.053	0.040

Du tableau III.12, on note que l'adsorption du Rouge Congo est plus affectée par la présence de l'Éthyle Violet où sa capacité d'adsorption passe de 10.940 mg/g à 6.039 mg/g lors du mélange.

III.1.9. Conclusion

La rétention des deux colorants (l'Éthyle Violet et le Rouge Congo séparés et mélangés), conduite en "Batch method" en présence de TiO_2 (PC 500), a été investiguée. L'étude a porté également sur l'influence de quelques facteurs importants comme la concentration, la masse d'adsorbant, la vitesse d'agitation, le pH, la température et l'effet des sels ioniques sur la capacité de rétention de ces substrats.

L'étude de l'adsorption a montré que la rétention des deux colorants sur le support se produit durant les premières minutes de contact pour atteindre ensuite l'équilibre. Cet équilibre peut être modifié par un ou plusieurs facteurs comme :

- les effets des sels de cations qui possédant la même concentration (10^{-5}M), n'ont pas affecté la capacité et la cinétique d'adsorption des deux colorants.
- la capacité d'adsorption du colorant azoïque (le Rouge Congo) qui s'est avérée plus importante que celle du colorant cationique (l'Éthyle Violet).
- le taux d'adsorption qui dépend du pH de la solution. En effet, ce taux est élevé à pH basique pour l'Éthyle Violet et également élevé à pH acide pour le Rouge Congo.
- l'élévation de la température qui augmente la quantité adsorbée du Rouge Congo et de l'Éthyle Violet et suggère que l'adsorption des deux colorants par les particules du $\text{TiO}_2(\text{PC}500)$, est de nature chimique.
- la cinétique d'adsorption qui est représentée par un modèle cinétique du pseudo-deuxième-ordre pour les deux colorants. Ainsi la vitesse d'adsorption semble donc être déterminée par le transfert de l'adsorbat à travers le film liquide externe et par la diffusion à l'intérieur des particules de l'adsorbant.
- les isothermes d'adsorption qui sont du type: (S) pour l'Éthyle Violet et (L) pour le Rouge Congo. Le modèle de Temkin a permis le calcul de la variation d'énergie d'interaction ΔQ où celle-ci est endothermique.
- l'adsorption des deux colorants mélangés où l'on observe qu'à mesure que la concentration en Rouge Congo augmente, la quantité adsorbée en Éthyle Violet diminue. Le même processus est observé dans le cas inverse. Cela prouve l'adsorption simultanée des deux colorants sur les sites du TiO_2 (PC 500). Sur la base des constantes d'adsorption

déterminées pour les deux colorants, on note que l'adsorption du Rouge Congo est plus affectée par la présence de l'Éthyle Violet, alors que celle de l'Éthyle Violet l'est moins en présence du Rouge Congo.

III.2. DECOLORATION DE L'ÉTHYLE VIOLET ET DU ROUGE CONGO PAR PHOTOLYSE DIRECTE UV ET PAR PHOTOCATALYSE (TiO₂ (PC500) / UV)

III.2.1. Introduction

Le travail présenté dans cette partie, porte sur la décoloration des deux colorants, en l'occurrence l'Éthyle Violet et le Rouge Congo séparés et en mélange binaire. Pour ce faire, nous avons utilisé successivement la photolyse directe UV et le procédé photocatalytique TiO₂(PC500)/UV. L'influence de paramètres tels que le pH, la concentration initiale en réactifs et les alcools sera étudiée.

III.2.2. Photolyse direct polychromatique (300 nm λ <math>< 450\text{ nm}</math>) de l'Éthyle Violet et du Rouge Congo (séparés)

Toutes les expériences de photolyse directe UV des colorants, ont été effectuées en réacteur statique, sous éclairage externe polychromatique (300 nm λ <math>< 450\text{ nm}</math>) et pour une concentration initiale de 10 ppm. Ainsi nous constatons que pour une concentration de 10 ppm et après 300 min d'irradiation, le taux de décoloration a été de 16.5% pour l'Éthyle Violet et de 22.2% pour le Rouge Congo. Ce qui peut être attribué à une très faible absorption de photons par les deux substrats. Ce qui peut se traduire également par une très faible valeur de leur rendement quantique respectif (figure.III.44).

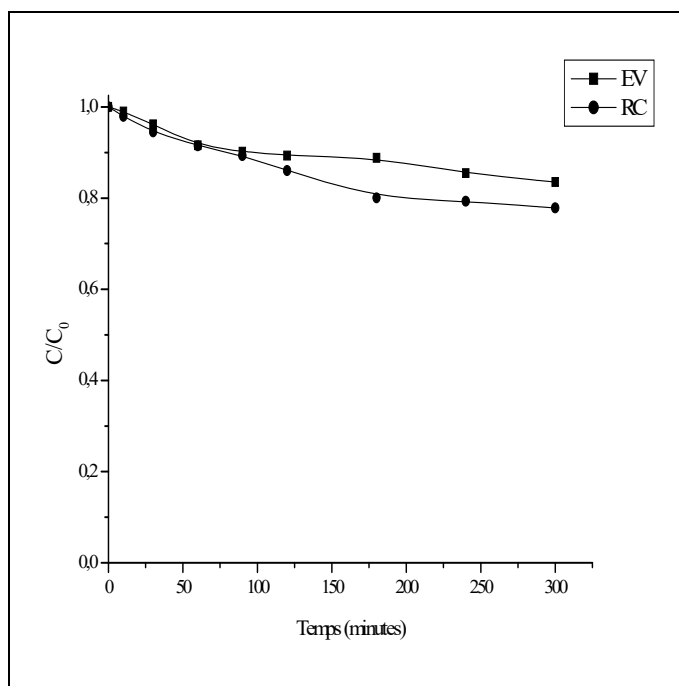


Figure.III.44 : Photolyse directe (300 nm λ <math>< 450\text{ nm}</math>) de l'Éthyle Violet et du Rouge Congo (10 ppm).

III.2.3. Photodégradation hétérogène de l'Éthyle Violet et du Rouge Congo par le système $TiO_2(PC500)/UV$

La dégradation photocatalytique des deux colorants a été réalisée dans le même réacteur statique utilisé pour la photolyse directe et sous un éclairage externe polychromatique ($300\text{ nm} < \lambda < 450\text{ nm}$). Des suspensions contenant $TiO_2 (PC500)$ (1g/l) et une solution de colorant (10 ppm), ont été d'abord mises en contact pendant 20 min pour atteindre l'équilibre et ensuite irradiées en lumière polychromatique ($300\text{ nm} < \lambda < 450\text{ nm}$). Les résultats obtenus sont présentés sur les figure.III.45, III.46 et III.47 et montrent clairement l'efficacité de ce procédé.

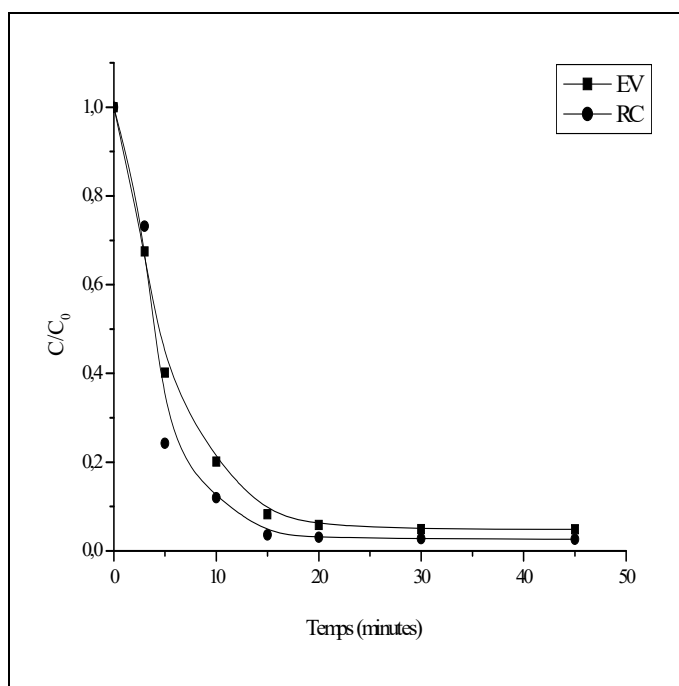


Figure.III.45 : Processus de décoloration de l'Éthyle Violet et du Rouge Congo (10 ppm) par $TiO_2 (PC500)/UV$. Conditions expérimentales : $T^\circ = 22^\circ C$; $r = 1\text{ g/l}$; pH libre ; $V_{ag} = 250$ tours/min ; $UV\ 300\text{ nm} < \lambda < 450\text{ nm}$.

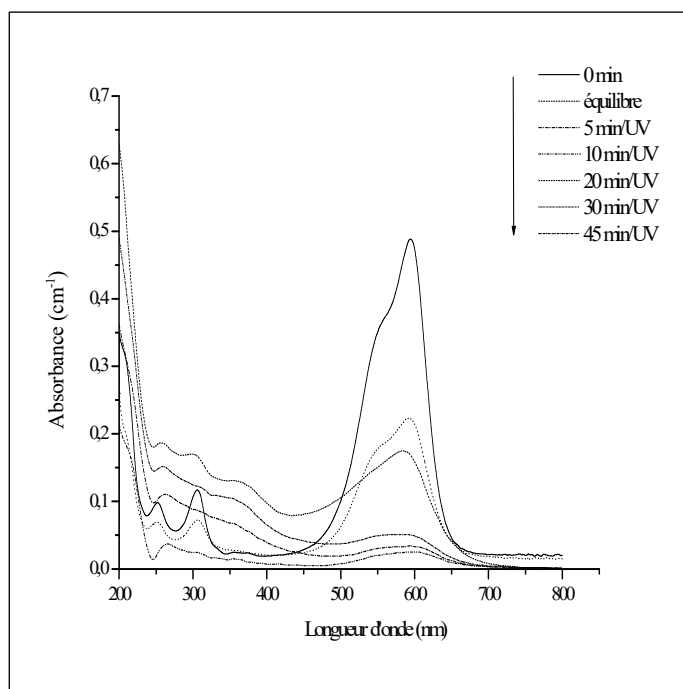


Figure.III.46 : Evolution spectrale; processus de décoloration de l'Éthyle Violet (10ppm) par TiO_2 (PC500)/UV. Conditions expérimentales : $T^\circ = 22^\circ C$; $r = 1g/l$; pH libre ; $V_{ag} = 250$ tours/min ; UV $300\text{ nm} < \lambda < 450\text{ nm}$.

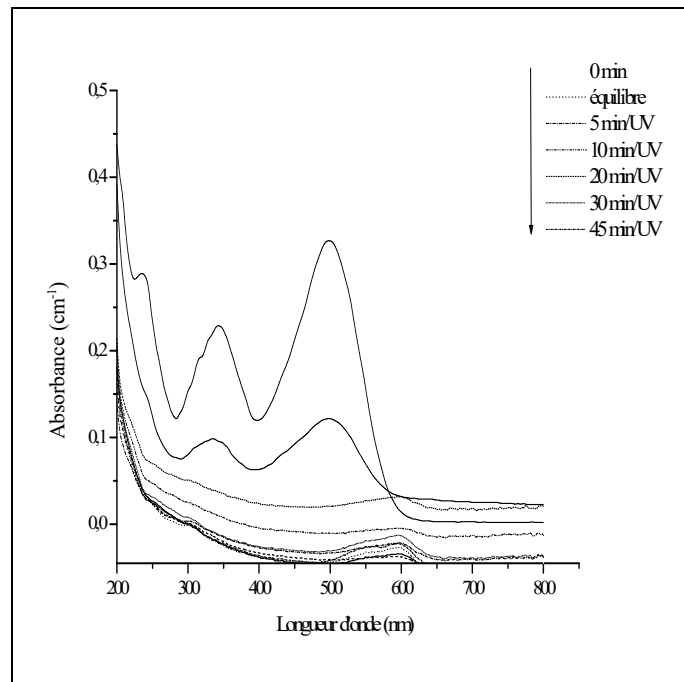


Figure.III.47 : Evolution spectrale; processus de décoloration du Rouge Congo (10ppm) par TiO_2 (PC500)/UV. Conditions expérimentales : $T^\circ = 22^\circ C$; $r = 1g/l$; pH libre ; $V_{ag} = 250$ tours/min ; UV $300\text{ nm} < \lambda < 450\text{ nm}$.

La figure.III.45 montre que le taux de décoloration est de 95% pour l'Éthyle Violet et de 97% pour le Rouge Congo et que celui-ci s'obtient au bout de 20 min pour les deux colorants. Par ailleurs, les figures III.46 et III.47 décrivent l'évolution spectrale des deux colorants (10 ppm) lors de leur photo-oxydation. On observe la disparition progressive des bandes les plus intenses situées dans le visible ainsi que les autres qui sont localisées dans la région UV et qui caractérisent principalement les transitions $\pi-\pi^*$ des cycles aromatiques des deux colorants. Ce processus de décoloration pourrait être lié à la destruction progressive du système conjugué, responsable de la couleur [Chen C.C., *et al.*, 2006]. Cependant, nous ne pouvons parler de minéralisation totale à ce stade, car si les composés aromatiques ont disparu, les composés aliphatiques, subsistent encore dans le milieu.

III.2.3.1. Influence de la concentration initiale

L'élimination des deux colorants pour des concentrations comprises entre 10 ppm et 15 ppm par irradiation en présence du TiO_2 (PC500) à 1 g/L en solution aqueuse et à pH libre, est représentée dans les figures.III.48 et III.49. Comme attendu, la décoloration est plus rapide pour la concentration la plus faible, que ce soit pour l'Éthyle Violet ou pour le Rouge Congo.

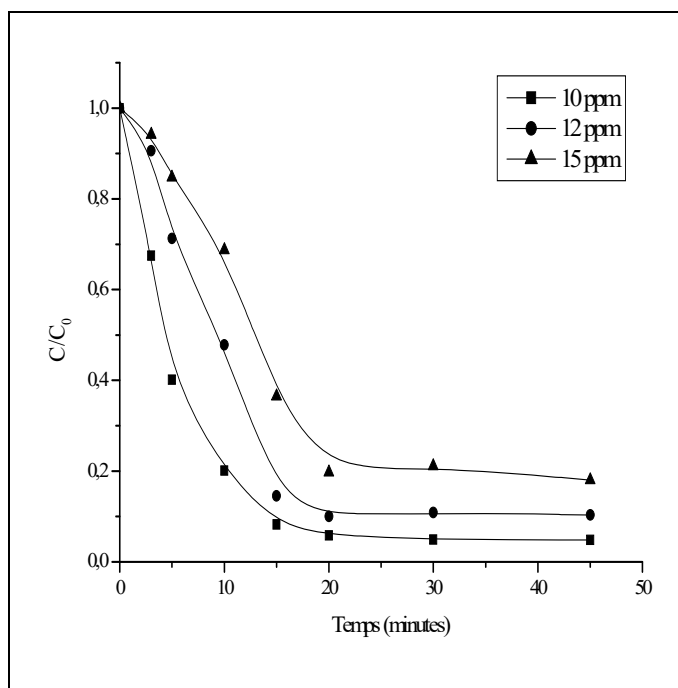


Figure.III.48 : Influence de la concentration initiale de l'Éthyle Violet sur le processus de décoloration par TiO_2 (PC500)/UV. Conditions expérimentales : $T^\circ = 22^\circ\text{C}$; $r = 1\text{g/l}$; pH libre ; $V_{ag} = 250$ tours/min ; UV $300\text{ nm} < \lambda < 450\text{ nm}$.

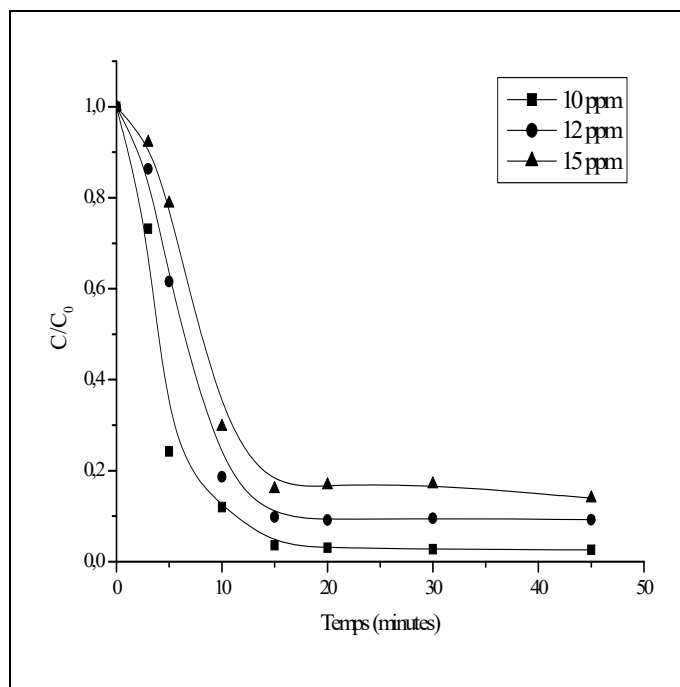


Figure.III.49 : Influence de la concentration initiale du Rouge Congo sur le processus de décoloration par TiO_2 (PC500)/UV. Conditions expérimentales : $T^\circ = 22^\circ\text{C}$; $r = 1\text{g/l}$; pH libre ; $V_{ag} = 250$ tours/min ; $UV\ 300\text{ nm} < \lambda < 450\text{ nm}$.

III.2.3.2. Influence du pH

L'influence du pH sur les cinétiques de dégradation de l'Éthyle Violet et du Rouge Congo par photocatalyse, a été étudiée dans des milieux de pH différents tels que : 6.8, 9 et 12 où celui-ci a été ajusté par addition de soude. Les irradiations ont été réalisées sur des solutions de concentration de 10 ppm pour les deux colorants et en présence du TiO_2 (PC500) à 1g/l. L'évolution des vitesses initiales de dégradation reportées sur les figures.III.50 et III.51 en fonction du pH, indique que ce dernier joue un rôle important sur les cinétiques de dégradation. Cet effet de pH, est directement lié à l'état électrique de la surface du catalyseur et de l'adsorption des colorants. En effet, en milieu basique et sachant que la charge de surface du TiO_2 (PC500) est négative, le Rouge Congo avec deux groupes sulfoniques, s'ionise facilement et par conséquent devient un anion soluble avec une charge négative contrairement à l'Éthyle Violet qui possède une structure cationique et qui se charge positivement. Il y a donc une répulsion vis-à-vis du Rouge Congo qui se trouve ainsi éloigné de la surface négative du TiO_2 (PC500). L'existence de ces forces de répulsion entraîne aussi une diminution de la cinétique de dégradation de ce substrat dans ce milieu contrairement à l'Éthyle Violet où on l'observe une accélération la vitesse de dégradation.

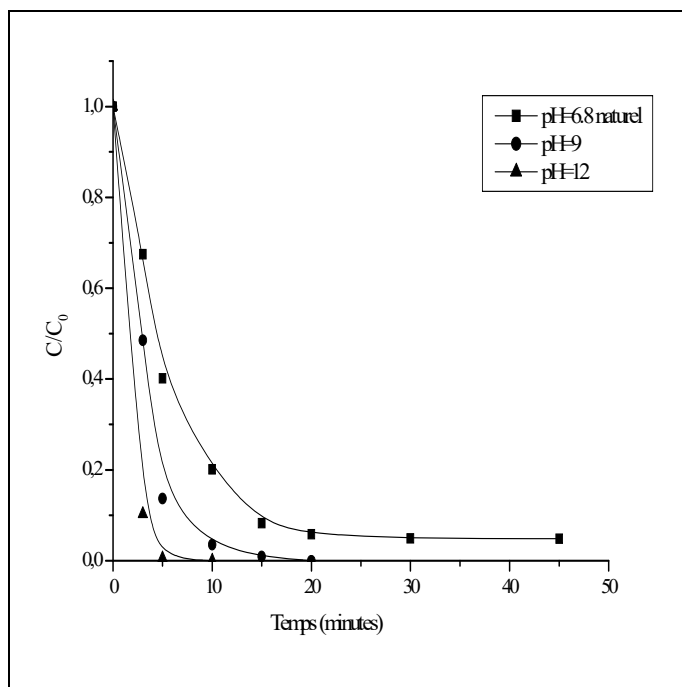


Figure.III.50 : Influence du pH sur le processus de décoloration de l'Éthyle Violet (10 ppm) par $TiO_2 (PC500)/UV$. Conditions expérimentales : $T^\circ = 22^\circ C$; $r = 1g/l$; $V_{ag} = 250$ tours/min ; $UV\ 300\ nm < \lambda < 450\ nm$.

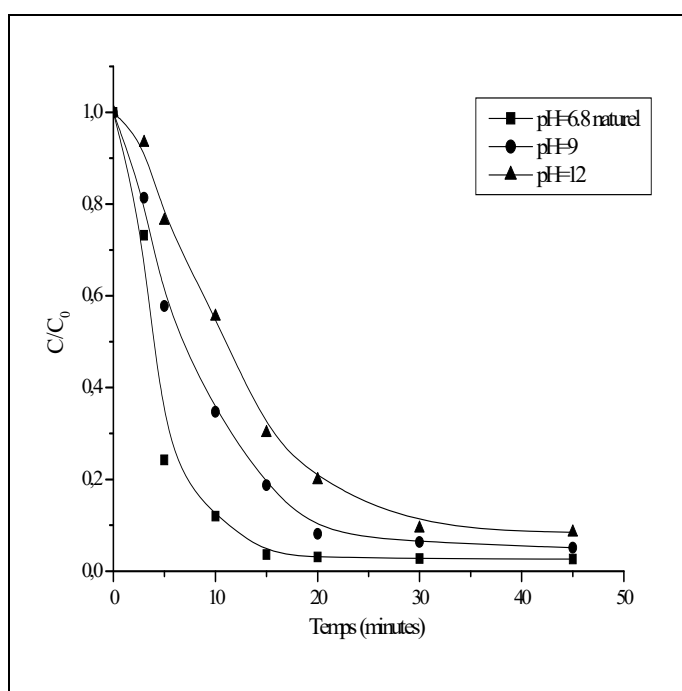


Figure.III.51 : Influence du pH sur le processus de décoloration du Rouge Congo (10 ppm) par $TiO_2 (PC500)/UV$. Conditions expérimentales : $T^\circ = 22^\circ C$; $r = 1g/l$; $V_{ag} = 250$ tours/min ; $UV\ 300\ nm < \lambda < 450\ nm$.

III.2.3.3. Influence de l'alcool

Selon les nombreuses études réalisées antérieurement sur les phototransformation des substances organiques en présence d'un semi-conducteur, les oxydations photocatalytiques peuvent faire intervenir des mécanismes de transfert direct entre le trou photocréé ou (trou positif h^+) et le composé adsorbé sur le catalyseur [Hermann *et al.*, 1983] ; [Okamoto *et al.*, 1985]. Il est intéressant de mentionner également que des réactions entre un radical photogénéré et un autre composé adsorbé sur les particules peuvent se produire [Egerton et King., 1979].

Dans le but d'évaluer le rôle des radicaux $\cdot OH$ dans le processus photo-catalytique, des solutions de l'Éthyle Violet et du Rouge Congo ont été irradiées en présence du tertio-butanol.

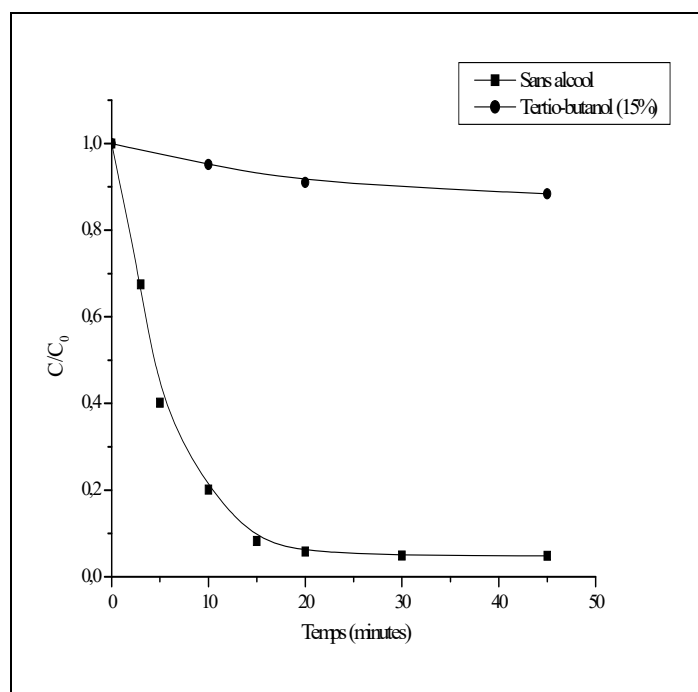


Figure.III.52 : Influence des alcools sur le processus de décoloration de l'Éthyle Violet par TiO_2 (PC500)/UV. Conditions expérimentales : $T^\circ = 22^\circ C$; $r = 1g/l$; pH libre ; $V_{ag} = 250$ tours/min ; UV $300\text{ nm} < \lambda < 450\text{ nm}$.

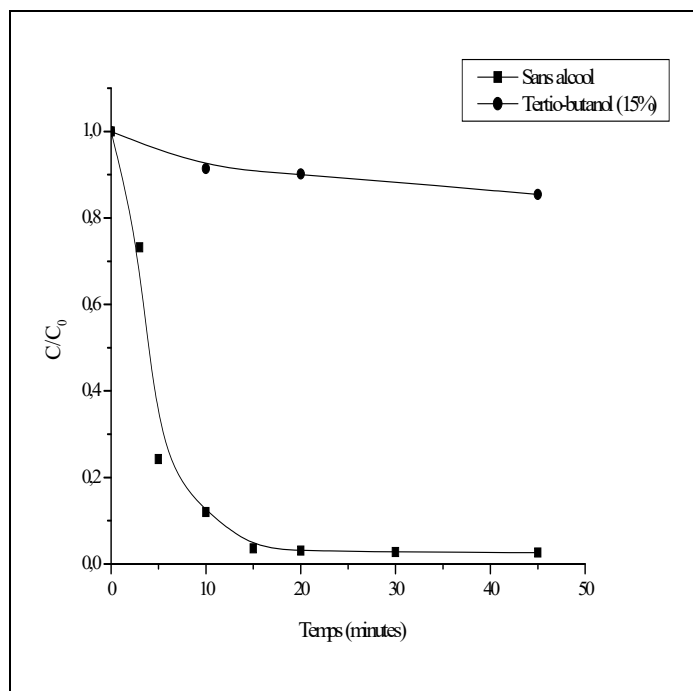


Figure.III.53 : Influence des alcools sur le processus de décoloration du Rouge Congo par TiO_2 (PC500)/UV. Conditions expérimentales : $T^\circ = 22^\circ C$; $r = 1g/l$; pH libre ; $V_{ag} = 250$ tours/min ; UV $300\text{ nm} < \lambda < 450\text{ nm}$.

Les résultats obtenus, montrent clairement que le tertio-butanol inhibe fortement la réaction photocatalytique des deux colorants. En effet, après 45 min d'irradiation et en présence du tertio-butanol (15%), le taux de décoloration est seulement de 11.6% pour l'Ethyle Violet et de 14.6% pour le Rouge Congo. Ces résultats attendus, confirment la participation essentielle des radicaux $\cdot OH$ dans le processus photocatalytique de dégradation des deux colorants (figures.III.52 et III.53).

III.2.4. Modélisation de la cinétique de la photocatalyse

Les figures.III.54 et III.55 présentent la variation des constantes de vitesse apparentes en fonction de la concentration initiale des deux colorants. Nous constatons que, quel que soit le colorant et quelle que soit la concentration initial utilisée, la cinétique de dégradation est du pseudo-premier-ordre. Les tableaux III.13 et III.14 résument les caractéristiques principales de celle-ci. Ces résultats montrent donc que la cinétique de dégradation est plus rapide pour les concentrations les plus faibles. Ceci est expliqué par la plus grande disponibilité des espèces réactives photogénérées comme ($\cdot OH$, h^+ , $O_2^{\cdot -}$...). De plus, à forte concentration, la diminution

des constantes de vitesse apparente peut être attribuée à la diminution des sites actifs, due à la compétition des produits intermédiaires [Ollis *et al.*, 1989]; [Pramauro *et al.*, 1993].

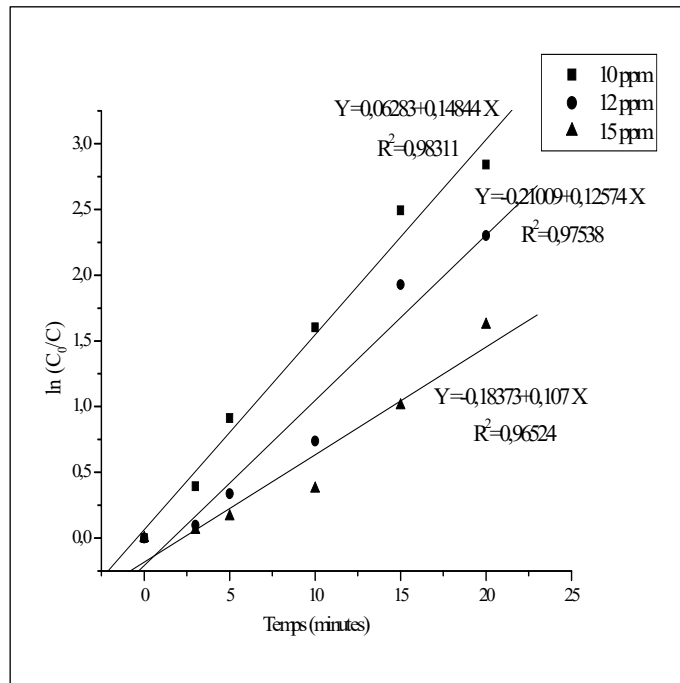


Figure.III.54: Cinétique de la photodégradation de l'Ethyle Violet par TiO_2 (PC500)/UV. Conditions expérimentales : $T^\circ = 22^\circ C$; $r = 1g/l$; pH libre ; $V_{ag} = 250$ tours/min ; UV 300 $nm < \lambda < 450$ nm.

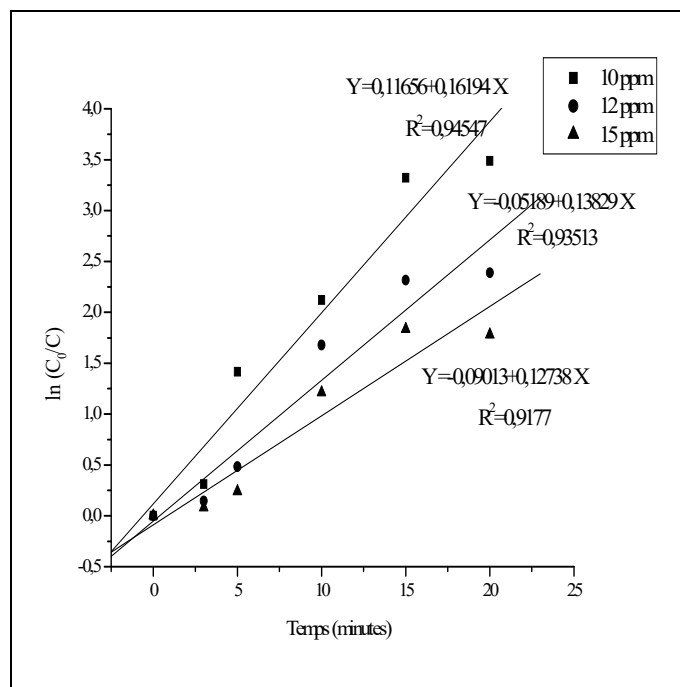


Figure.III.55: Cinétique de la photo-dégradation du Rouge Congo par $TiO_2 (PC500)/UV$.
 Conditions expérimentales : $T^\circ = 22^\circ C$; $r = 1g/l$; pH libre ; $V_{ag} = 250$ tours/min ; $UV\ 300$
 $nm < \lambda < 450\ nm$.

Tableau III.13 : Constantes cinétiques apparentes d'ordre 1 de la photo-oxydation de l'Ethyle Violet par le system $TiO_2 (PC500)/UV$.

Concentration initiale C_0 (ppm)	Constantes cinétique apparentes d'ordre 1 k (min^{-1})	R^2	Vitesse initiale V_0 ($10^{-6}\ M \cdot min^{-1}$)
10	0.148	0.983	3.008
12	0.125	0.975	3.048
15	0.107	0.965	3.260

Tableau III.14 : Constantes cinétiques apparentes d'ordre 1 de la photo-oxydation du Rouge Congo par le system TiO_2 (PC500)/UV.

Concentration initiale C_0 (ppm)	Constantes cinétique apparentes d'ordre 1 k (min^{-1})	R^2	Vitesse initiale V_0 ($10^{-6} \text{ M} \cdot \text{min}^{-1}$)
10	0.161	0.945	2.230
12	0.138	0.935	2.379
15	0.127	0.917	2.736

Par ailleurs, le tracé de $1/V_0$ en fonction de $1/C_0$ pour les deux colorants, conduit à une droite (figure.III.56 et III.57). Ce qui révèle que la transformation photocatalytique des deux colorants est correctement décrite par le modèle de Langmuir-Hinshelwood indiquant donc que l'adsorption à la surface du catalyseur joue un rôle important dans ce processus photocatalytique [Heredia *et al.*, 2001] ; [Cunningham *et al.*, 1999] ; [Pramauro *et al.*, 1993] :

$$V_0 = k \cdot \frac{KC_0}{1 + KC_0} \quad (\text{III-41})$$

Et en tenant compte de sa forme linéaire :

$$\frac{1}{V_0} = \frac{1}{k} + \frac{1}{Kk} \cdot \frac{1}{C_0} \quad (\text{III-42})$$

Où :

K : est la constante d'adsorption de Langmuir-Hinshelwood.

k : est la constante de réaction à la surface.

La droite des figures.III.56 et III.57 permet de déterminer graphiquement les constantes k et K pour chaque colorant.

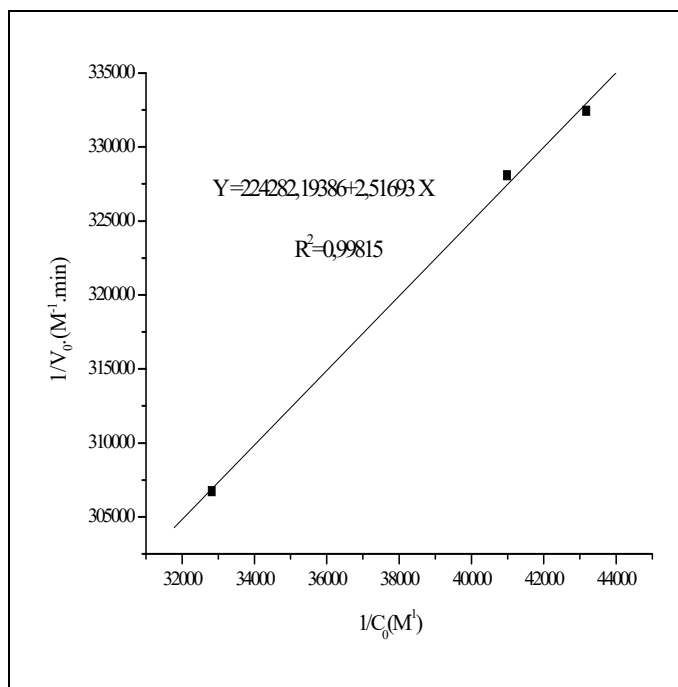


Figure.III.56: Application du modèle de Langmuir-Hinshelwood à la cinétique de la décoloration de l'Éthyle Violet par $TiO_2(PC500)/UV$.

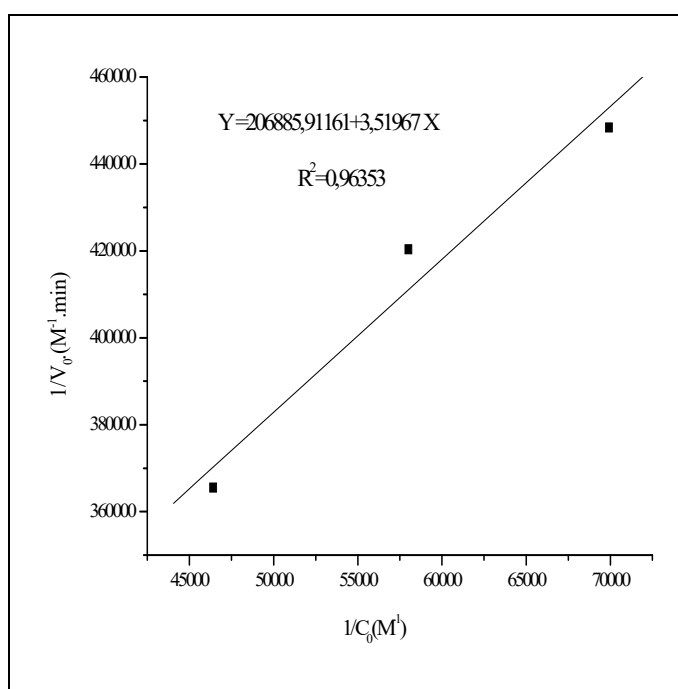


Figure.III.57: Application du modèle de Langmuir-Hinshelwood à la cinétique de la décoloration du Rouge Congo par $TiO_2(PC500)/UV$.

Les valeurs déduites des paramètres K (coefficient d'adsorption) et de k (constante de vitesse) de la représentation linéaire pour les deux colorants sont de l'ordre de : $k=4.458 \times 10^{-6}$ (M.min⁻¹) et $K=5.645 \times 10^5$ (M⁻¹) pour l'Ethyle Violet et de $k=4.833 \times 10^{-6}$ (M.min⁻¹) et $K=7.281 \times 10^5$ (M⁻¹) pour le Rouge Congo. Ces résultats nous indiquent que :

- Les constantes de vitesse (k) de disparition des deux colorants en présence du photocatalyseur, bien qu'elles présentent de faibles différences ne sont pas absolues car elles dépendent des conditions expérimentales
- Les constantes d'adsorption (K) pour les deux colorants permettent d'estimer en bonne approximation le taux de recouvrement de chaque substrat sur la surface du semi-conducteur à l' instant initial. Cependant, ce taux de recouvrement reste limité par la diffusion des photoproduits. Ce qui entraîne un temps plus long à l'établissement de l'équilibre de l'adsorption.

III.2.5. Etude de décoloration d'un mélange de deux colorants par photocatalyse

Cette partie de notre travail, se rapporte à l'étude du processus de la décoloration photocatalytique d'un mélange des deux colorants. L'étude a été réalisée dans le même réacteur utilisé précédemment où des suspensions contenant TiO₂ (PC500) (1g/l) et un mélange d'une solution des deux colorants ont été mises d'abord, en contact pendant 20 min pour atteindre l'équilibre. L'ensemble a été soumis par la suite, aux irradiations au moyen d'une lampe polychromatique émettant entre 300 nm et 450 nm et où le suivi de la décoloration a été effectué par spectrophotométrie UV-Visible. L'effet de la concentration initiale de chaque colorant sur la cinétique de décoloration de l'autre et à des concentrations fixes, est représenté sur les figures III.58 - III.63.

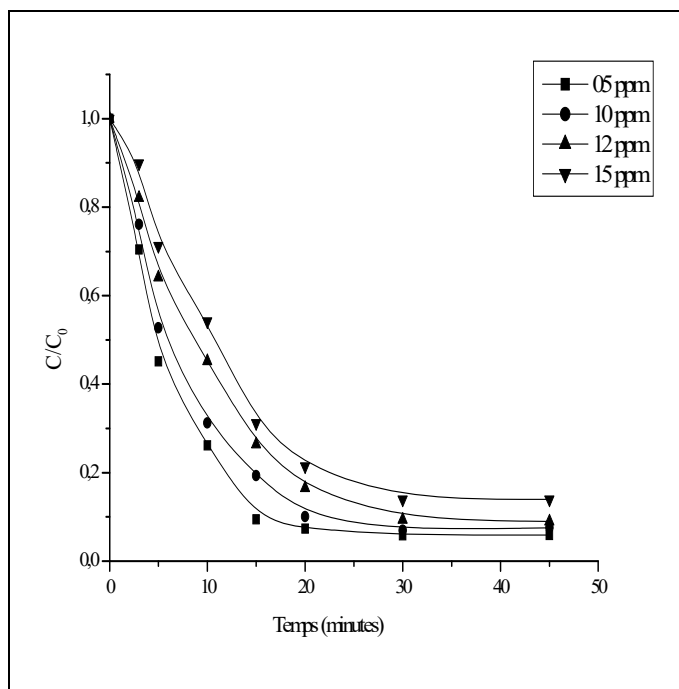


Figure.III.58: Effet de la concentration en Rouge Congo sur la photodegradation de l'Éthyle Violet à (10 ppm) par TiO_2 (PC500)/UV. Conditions expérimentales : $T^\circ = 22^\circ\text{C}$; $r = 1\text{g/l}$; pH libre ; $V_{ag} = 250$ tours/min ; $UV\ 300\text{ nm} < \lambda < 450\text{ nm}$.

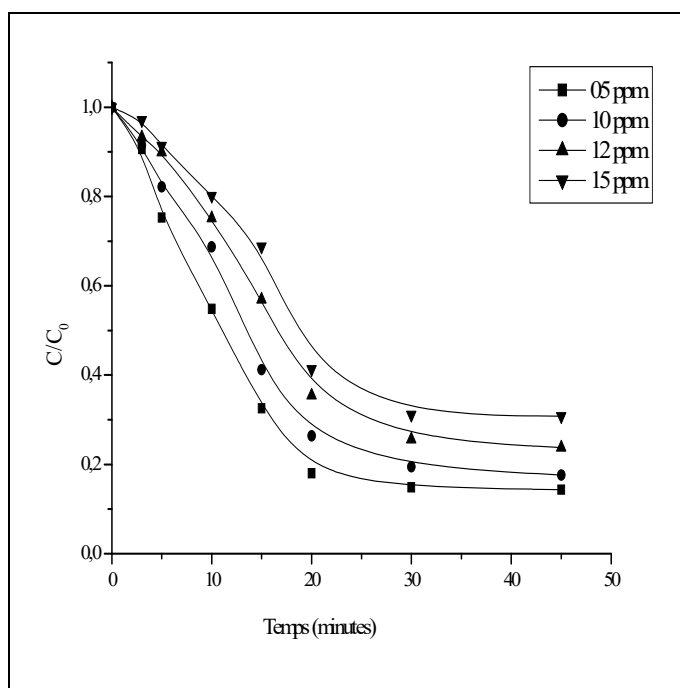


Figure.III.59: Effet de la concentration en Rouge Congo sur la photodegradation de l'Éthyle Violet à (12 ppm) par TiO_2 (PC500)/UV. Conditions expérimentales : $T^\circ = 22^\circ\text{C}$; $r = 1\text{g/l}$; pH libre ; $V_{ag} = 250$ tours/min ; $UV\ 300\text{ nm} < \lambda < 450\text{ nm}$.

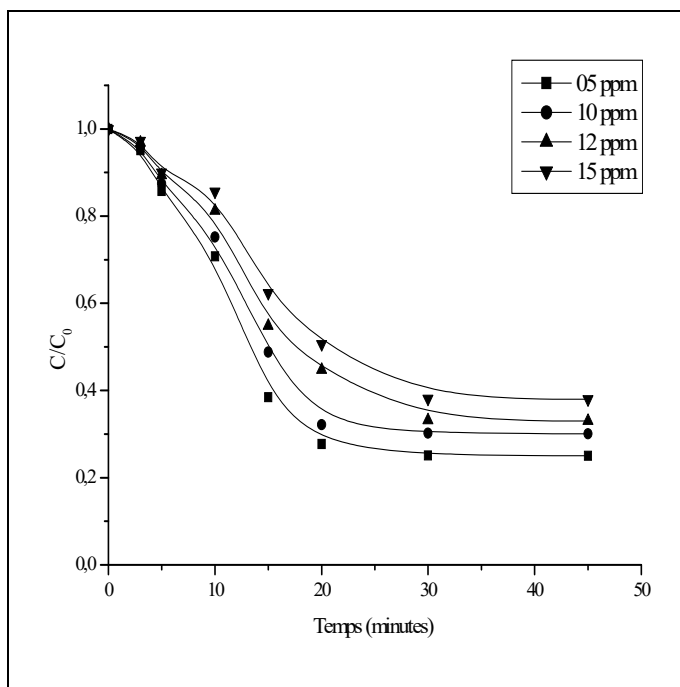


Figure.III.60: Effet de la concentration en Rouge Congo sur la photodegradation de l'Éthyle Violet à (15 ppm) par $TiO_2(PC500)/UV$. Conditions expérimentales : $T^\circ = 22^\circ C$; $r = 1g/l$; pH libre ; $V_{ag} = 250$ tours/min ; $UV\ 300\ nm < \lambda < 450\ nm$.

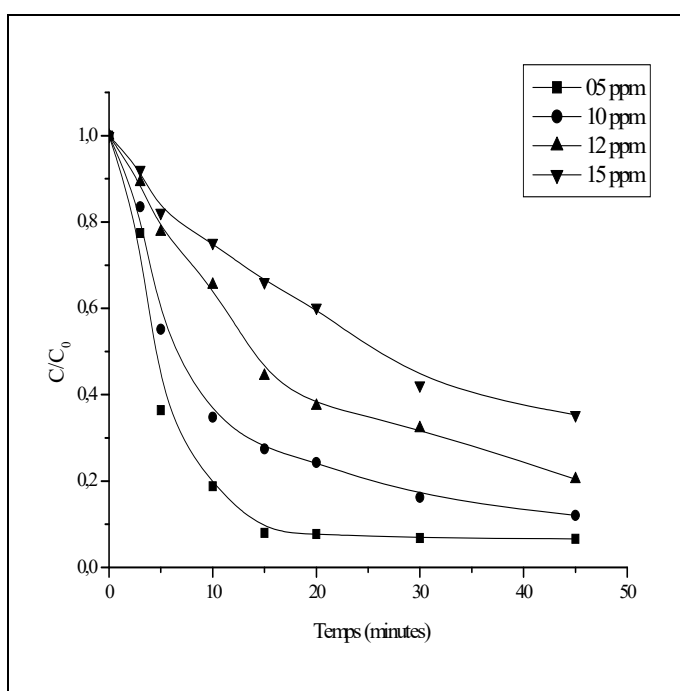


Figure.III.61: Effet de la concentration en Ethyle Violet sur la photodegradation du Rouge Congo à (10 ppm) par $TiO_2(PC500)/UV$. Conditions expérimentales : $T^\circ = 22^\circ C$; $r = 1g/l$; pH libre ; $V_{ag} = 250$ tours/min ; $UV\ 300\ nm < \lambda < 450\ nm$.

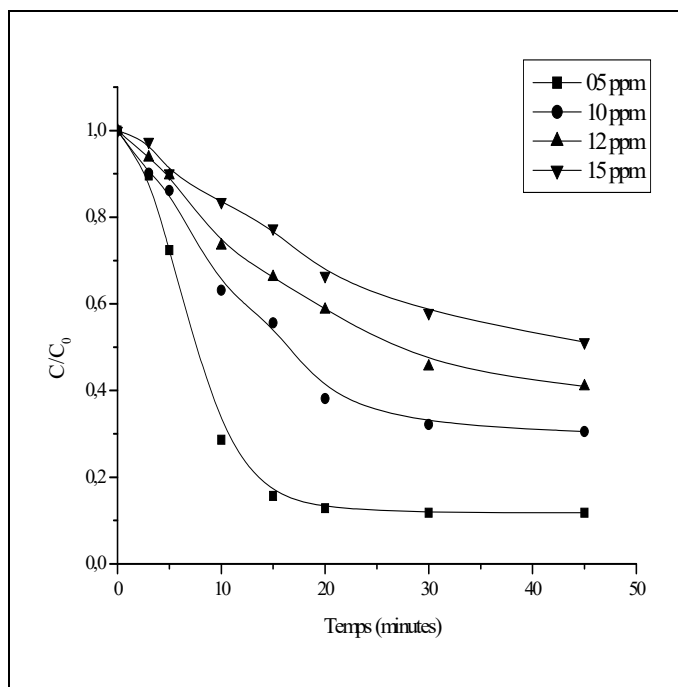


Figure.III.62: Effet de la concentration en Éthyle Violet sur la photodegradation du Rouge Congo à (12 ppm) par TiO_2 (PC500)/UV. Conditions expérimentales : $T^\circ = 22^\circ C$; $r = 1g/l$; pH libre ; $V_{ag} = 250$ tours/min ; UV $300\text{ nm} < \lambda < 450\text{ nm}$.

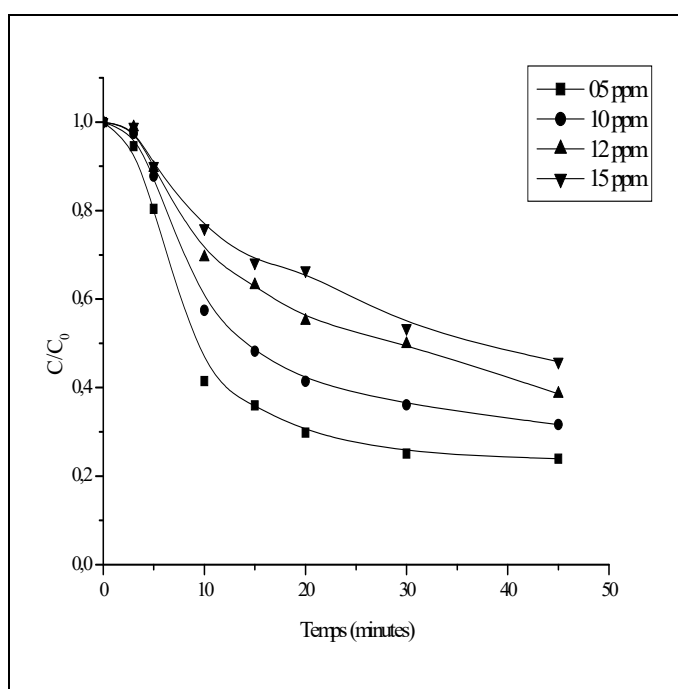


Figure.III.63: Effet de la concentration en Éthyle Violet sur la photodegradation du Rouge Congo à (15 ppm) par TiO_2 (PC500)/UV. Conditions expérimentales : $T^\circ = 22^\circ C$; $r = 1g/l$; pH libre ; $V_{ag} = 250$ tours/min ; UV $300\text{ nm} < \lambda < 450\text{ nm}$.

Les résultats montrent que l'ajout du deuxième colorant ralentit la vitesse de décoloration de l'autre. On constate aussi que la vitesse de dégradation du premier colorant pour une concentration fixe, décroît au fur et à mesure que la concentration du deuxième colorant ajouté croît. On constate cependant, que la cinétique de dégradations du Rouge Congo est plus affectée par la présence de l'Éthyle Violet. Ce qui montre bien l'importance de l'adsorption dans le processus de photodécoloration dans le mélange binaire [Barka N., 2009].

III.2.6. Etude de la cinétique de dégradation des colorants

Les cinétiques de photodégradation obtenue pour les deux colorants, montrent qu'elles pourraient être représentées par une loi cinétique apparente d'ordre 1. La diminution de la concentration est représentée par des variations linéaires de $\ln C_0/C$ en fonction du temps (figure.III.64 - III.69).

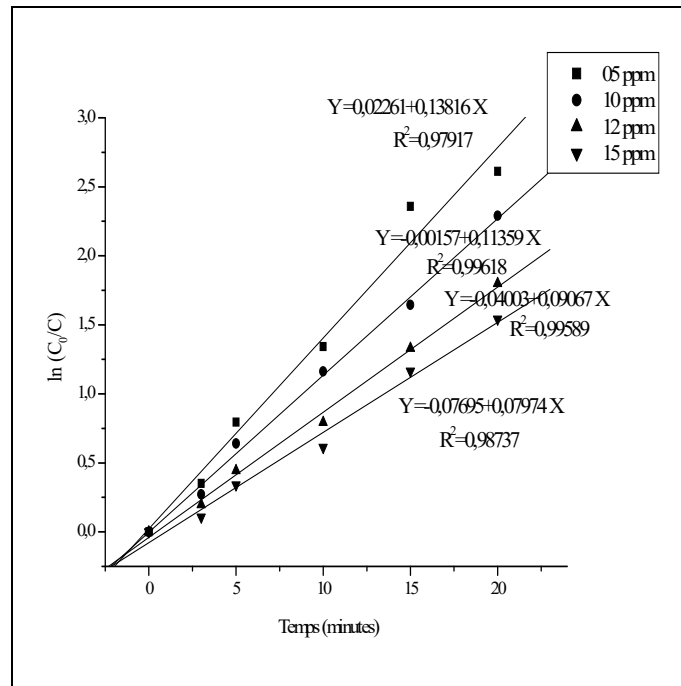


Figure.III.64: Cinétique de la photodégradation de l'Éthyle Violet à (10 ppm) en présence du Rouge Congo à différentes concentrations. Conditions expérimentales : $T^\circ = 22^\circ\text{C}$; $r = 1\text{g/l}$; pH libre ; $V_{ag} = 250\text{ tours/min}$; $UV\ 300\text{ nm} < \lambda < 450\text{ nm}$.

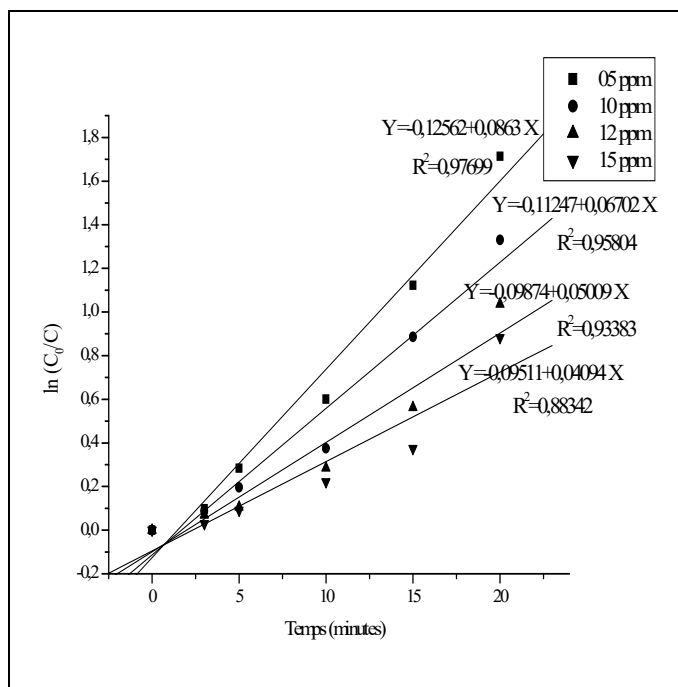


Figure.III.65: Cinétique de la photodégradation de l'Éthyle Violet à (12 ppm) en présence du Rouge Congo à différents concentrations. Conditions expérimentales: $T^{\circ} = 22^{\circ}\text{C}$; $r = 1\text{g/l}$; pH libre ; $V_{ag} = 250$ tours/min ; $UV\ 300\ \text{nm} < \lambda < 450\ \text{nm}$.

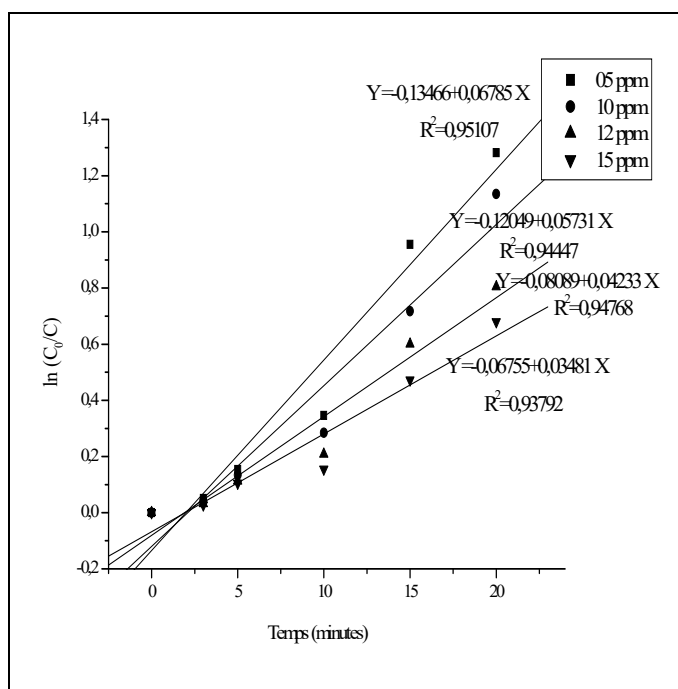


Figure.III.66: Cinétique de la photodégradation de l'Éthyle Violet à (15 ppm) en présence du Rouge Congo à différents concentrations. Conditions expérimentales : $T^{\circ} = 22^{\circ}\text{C}$; $r = 1\text{g/l}$; pH libre ; $V_{ag} = 250$ tours/min ; $UV\ 300\ \text{nm} < \lambda < 450\ \text{nm}$.

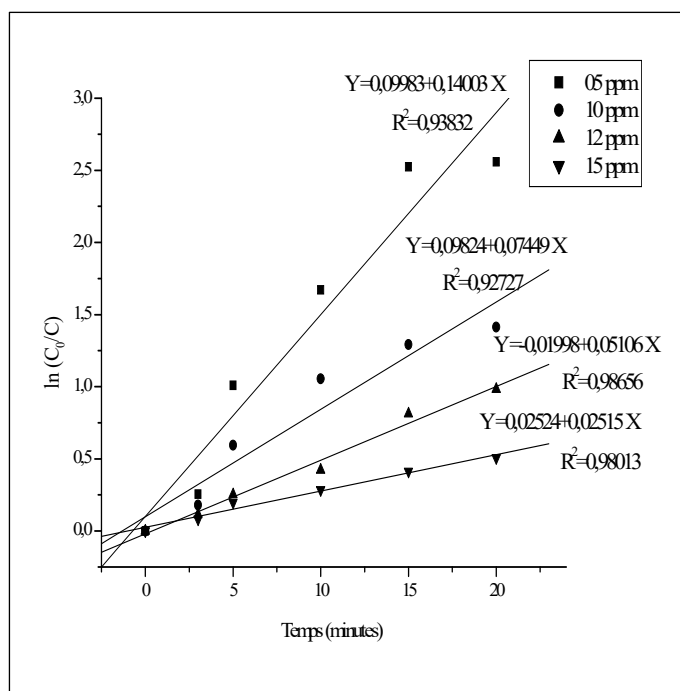


Figure.III.67: Cinétique de la photodégradation du Rouge Congo à (10 ppm) en présence de l’Ethyle Violet à différentes concentrations. Conditions expérimentales : $T^{\circ} = 22^{\circ}\text{C}$; $r = 1\text{g/l}$; pH libre ; $V_{ag} = 250$ tours/min ; $UV\ 300\ \text{nm} < \lambda < 450\ \text{nm}$.

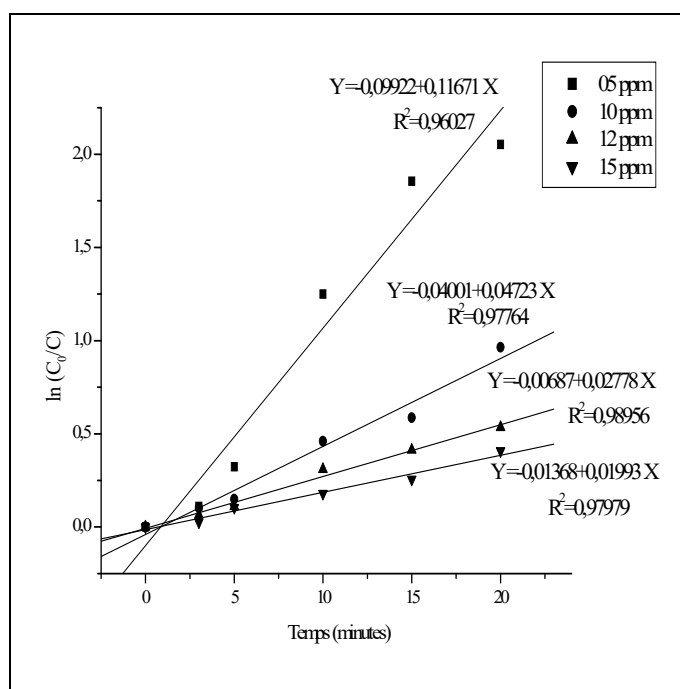


Figure.III.68: Cinétique de la photodégradation du Rouge Congo à (12 ppm) en présence de l’Ethyle Violet à différentes concentrations. Conditions expérimentales : $T^{\circ} = 22^{\circ}\text{C}$; $r = 1\text{g/l}$; pH libre ; $V_{ag} = 250$ tours/min ; $UV\ 300\ \text{nm} < \lambda < 450\ \text{nm}$.

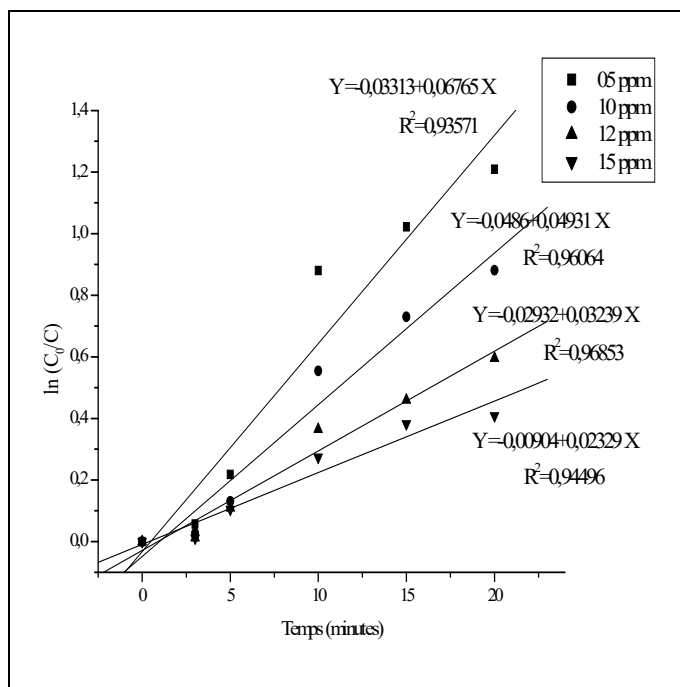


Figure.III.69: Cinétique de la photodégradation du Rouge Congo à (15 ppm) en présence de l'Ethyle Violet à différentes concentrations. Conditions expérimentales : $T^\circ = 22^\circ\text{C}$; $r = 1\text{g/l}$; pH libre ; $V_{ag} = 250$ tours/min ; $UV\ 300\ \text{nm} < \lambda < 450\ \text{nm}$.

Les tableaux III.15 et III.16 récapitulent les constantes cinétiques du premier ordre et des coefficients de régression linéaire.

Tableau III.15 : Constantes cinétiques apparentes d'ordre 1 de la photooxydation de l'Éthyle Violet par le system $\text{TiO}_2(\text{PC500})/\text{UV}$ en présence du Rouge Congo.

[Ethyle violet] (ppm)	[Rouge Congo] (ppm)	Constantes cinétique apparentes d'ordre 1 k (min^{-1})	R^2
10	05	0.138	0.979
	10	0.113	0.996
	12	0.090	0.995
	15	0.079	0.987
12	05	0.086	0.976
	10	0.067	0.958
	12	0.050	0.933
	15	0.040	0.883
15	05	0.067	0.951
	10	0.057	0.944
	12	0.042	0.947
	15	0.034	0.937

Tableau III.16 : Constantes cinétiques apparentes d'ordre 1 de la photooxydation du Rouge Congo par le system TiO_2 (PC500)/UV en présence de l'Éthyle Violet.

[Rouge Congo] (ppm)	[Ethyle violet] (ppm)	Constantes cinétique apparentes d'ordre 1 k (min^{-1})	R^2
10	05	0.140	0.938
	10	0.074	0.927
	12	0.051	0.986
	15	0.025	0.980
12	05	0.116	0.960
	10	0.047	0.977
	12	0.027	0.989
	15	0.019	0.979
15	05	0.067	0.935
	10	0.049	0.960
	12	0.032	0.968
	15	0.023	0.944

Les valeurs de ces constantes viennent confirmer ce qui a été déduit précédemment : la photodegradation que ce soit de l'Éthyle Violet ou du Rouge Congo augmente lorsque la concentration du deuxième colorant dans le mélange diminue.

III.2.7. Conclusion

Au terme de cette étude, on peut conclure que :

- la cinétique de disparition des deux colorants par photolyse directe suit une cinétique apparente d'ordre 1.
- la photodégradation hétérogène par le système $\text{TiO}_2(\text{PC500})/\text{UV}$ de l'Éthyle Violet et du Rouge Congo entraîne une disparition quasi-totale des deux colorants (95% pour l'Éthyle Violet et 97% pour le Rouge Congo) au bout de 20 min.
- la photodégradation est plus rapide pour la concentration la plus faible, que ce soit pour l'Éthyle Violet ou pour le Rouge Congo.
- pour des valeurs de pH plus élevées, le Rouge Congo avec ces deux groupes sulfoniques, s'ionise facilement et devient par conséquent un anion soluble avec une charge négative. Ce qui est le contraire de l'Éthyle Violet qui présente une structure cationique laquelle est chargée positivement. Par conséquent, Il y a donc une répulsion pour le Rouge Congo qui se trouve éloigné de la surface négative du $\text{TiO}_2(\text{PC500})$. L'existence de ces forces de répulsion, entraîne donc une diminution de la cinétique de dégradation de ce substrat dans ce milieu contrairement à l'Éthyle Violet où on l'observe une accélération la vitesse de dégradation attribuée aux forces d'attractions.
- le tertio-butanol ralentit considérablement la réaction photocatalytique des deux colorants. Ce résultat, confirme la participation essentielle des radicaux $\bullet\text{OH}$ dans le processus photocatalytique.
- quel que soit le colorant et quelle que soit la concentration initiale utilisée, la cinétique apparente de dégradation photocatalytique est d'ordre 1.
- la transformation photocatalytique des colorants est correctement décrite par le modèle de Langmuir-Hinshelwood. Ce qui indique que l'adsorption à la surface du catalyseur joue un rôle important dans le processus photocatalytique.

-l'ajout du deuxième colorant ralentit la vitesse de dégradation de l'autre. On constate aussi que la vitesse de dégradations du premier colorant (pour une concentration fixe) diminue en fonction de la mesure que la concentration du deuxième colorant ajouté augmente. On note toutefois que la cinétique de dégradations du Rouge Congo est plus affectée par la présence de l'Éthyle Violet. Ceci est en accord avec l'étude de l'effet de chaque colorant sur l'adsorption du deuxième. Ce qui montre l'importance du processus d'adsorption dans la photodégradation.

-les cinétiques de photodégradation des mélanges sont bien décrites par une loi cinétique apparente d'ordre 1.

III.3. SYNTHÈSE D'UN NOUVEAU CATALYSEUR À BASE D'UN CHARBON ACTIF D'ORIGINE VÉGÉTAL ET DU ZnO (CA-ZnO) ET ESSAI DE DÉGRADATION DE L'ÉTHYLE VIOLET ET DU ROUGE CONGO

III.3.1. Introduction

L'industrie oléicole engendre en plus de l'huile comme produit principal, de grandes quantités de sous-produits solides (grignons d'olive, feuilles et bois de taille) et liquide (margine). Il est intéressant de noter que cent kg d'olive produisent en moyenne 35 kg de grignon et 100 litres de margine [Nefzaoui A., 1991]. La majorité de ces résidus sont caractérisés par une faible valeur alimentaire de par leur composition chimique ligno-cellulosique et leur faible teneur en protéine.

Dans ce chapitre nous allons exposer la méthode de préparation d'un nouveau catalyseur à base d'un charbon actif issu des déchets des grignons d'olive. Il sera employé ensuite comme support pour l'imprégnation d'un semi-conducteur (ZnO) en vue de l'utiliser dans la dégradation de deux colorants : l'Éthyle Violet et le Rouge Congo. Le semi-conducteur préparé (AC-ZnO) est caractérisé à partir de plusieurs techniques différentes telles que : le BET, la diffraction des rayons X sur poudre (P-XRD), la spectroscopie UV-vis de diffusion et de réflectance (SRD), la spectroscopie raman, l'analyse du potentiel Zeta et l'analyse thermogravimétrique (ATG).

III.3.2 Protocole opératoire de préparation du charbon actif à partir du grignon d'olive et du semi-conducteur

Les grignons d'olive ont été prélevés au niveau de la wilaya de Bejaia durant la période oléicole 2012-2013. L'échantillon prélevé est constitué de pulpes et de fragments de noyaux et conditionné ensuite dans des sacs en plastique. Les grignons d'olive formés de grains broyés au cours du procédé de production de l'huile d'olive, sont d'abord lavés plusieurs fois à l'eau courante puis à l'eau distillée pour éliminer les impuretés. Ils sont ensuite purifiés par l'hexane pour éliminer l'huile résiduel. Le solide ainsi obtenu est séché à l'air libre. Les grignons sont carbonisés à 400°C pendant 30 minutes dans un four à moufle et le charbon restant est broyé et tamisé à l'aide de tamis normalisés où le diamètre des particules choisi est compris entre 400-250µm. L'ensemble est soumis ensuite à une pyrolyse sous un courant d'azote (N₂) (50 cc/min) à 800°C dans un four tubulaire pendant 1h [Hemasas S., 2008]. Les grignons carbonisés sont imprégnés dans une solution de KOH (3N) avec un rapport massique égal à 4 g de KOH par 1g de charbon prétraité. Après 24 h d'agitation, le solide ainsi imprégné est séparé par filtration

simple de la solution et séché à 175°C°. Après refroidissement, le charbon actif produit est lavé plusieurs fois avec de l'eau distillée à chaud pour éliminer le KOH résiduel jusqu'à stabilisation du pH de la solution d'épuisement à une valeur neutre (pH ≈ 7) [Monsalvo V.M., *et al.*, 2011]. L'étape suivante consiste en l'activation physique où le charbon actif est chauffé jusqu'à 900°C° pendant 3h dans un four tubulaire sous un courant d'azote (N₂) (50 cc/min). La préparation du nouveau catalyseur consiste à mélanger le charbon actif avec Zn(NO₃)₂.6 H₂O. Ce mélange est placé dans un four tubulaire à 400°C° pendant 6 h sous un courant d'azote (N₂) (50 cc/min) [Hamid R.G., *et al.*, 2014]. La figure.III.70 résume les différentes étapes pour la préparation du charbon actif et du nouveau catalyseur.

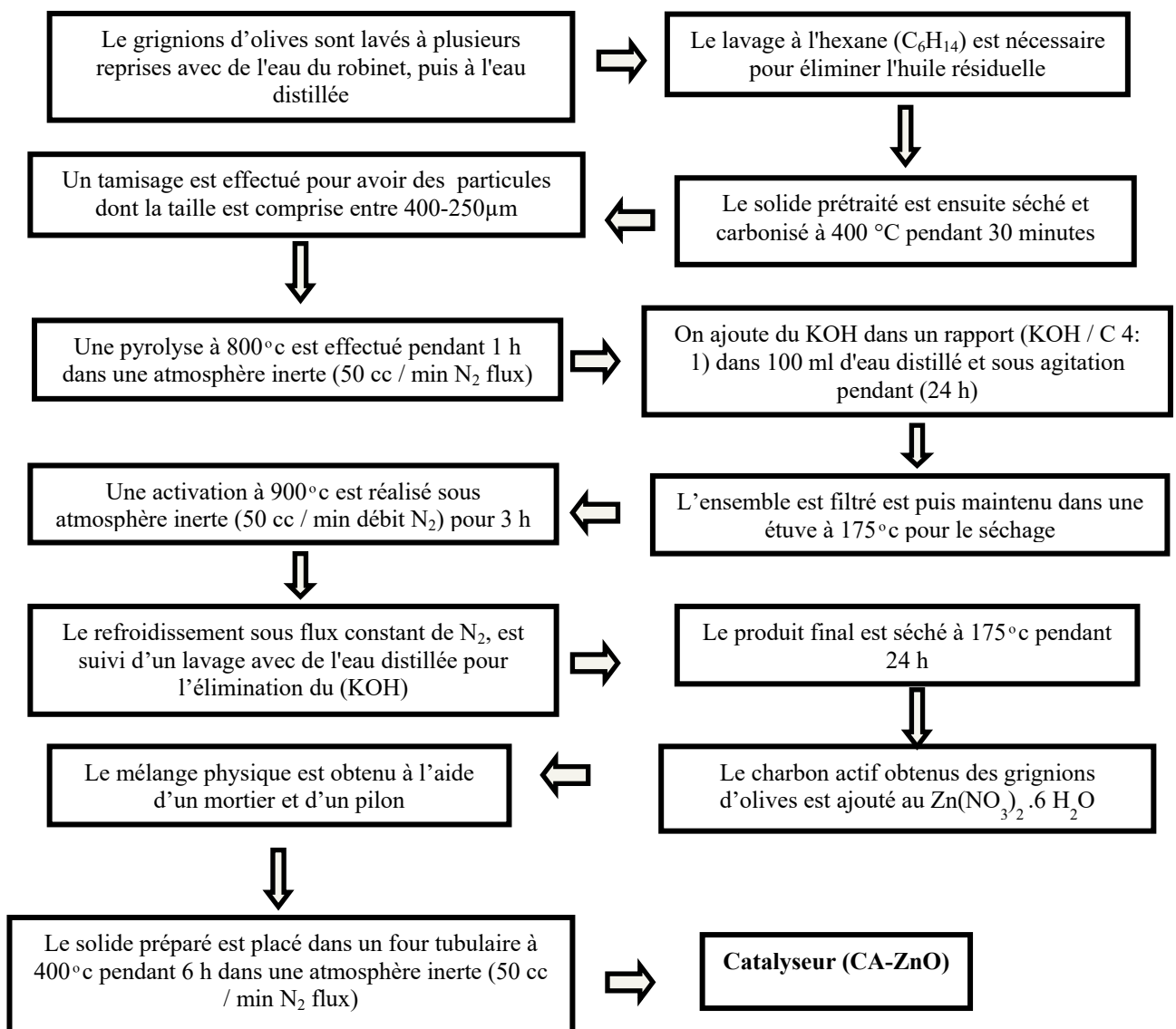
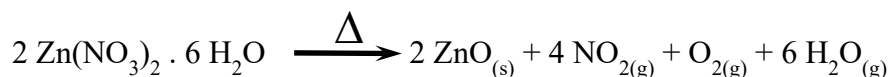
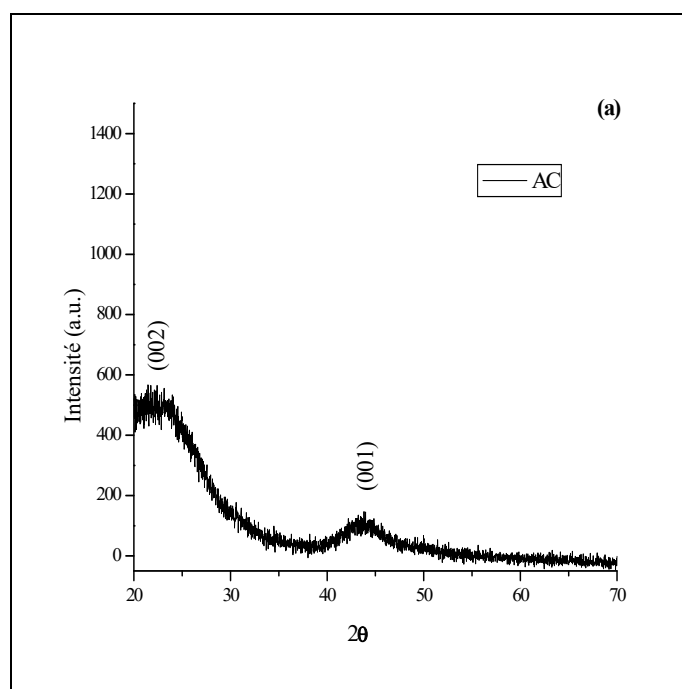


Figure III.70 : Différentes étapes pour la préparation du charbon actif et du nouveau catalyseur CA-ZnO.



III.3.3. Diffraction rayons X poudre (P-XRD)

Les études de diffraction des rayons X en poudre effectuées, sont utilisées pour évaluer la cristallinité du nouveau catalyseur (CA-ZnO). Les spectres des rayons X sous forme de poudre du charbon actif pure (CA) ainsi que du composé (CA-ZnO), sont présentés sur la (figure.III.71). Le charbon actif en poudre (CA) préparé en première étape, montre clairement deux pics de diffraction larges, indexés à (002) et (001). Ces derniers caractérisent les atomes de carbone du graphite. Les pics bien définis, situés à 31.7°, 34.4°, 36.2°, 47.4° et 56.5° (JCPDS 36-1451) et apparaissant dans le spectre du (CA-ZnO), montrent la structure hexagonale **wurtzite** qui est typique des particules du ZnO. Ce qui confirme la formation de ZnO lors de la synthèse du nouveau catalyseur [Peill N.J., *et al.*, 1996] ; [Pirkanniemi K., *et al.*, 2002] and [Patil B.N, *et al.*, 2011].



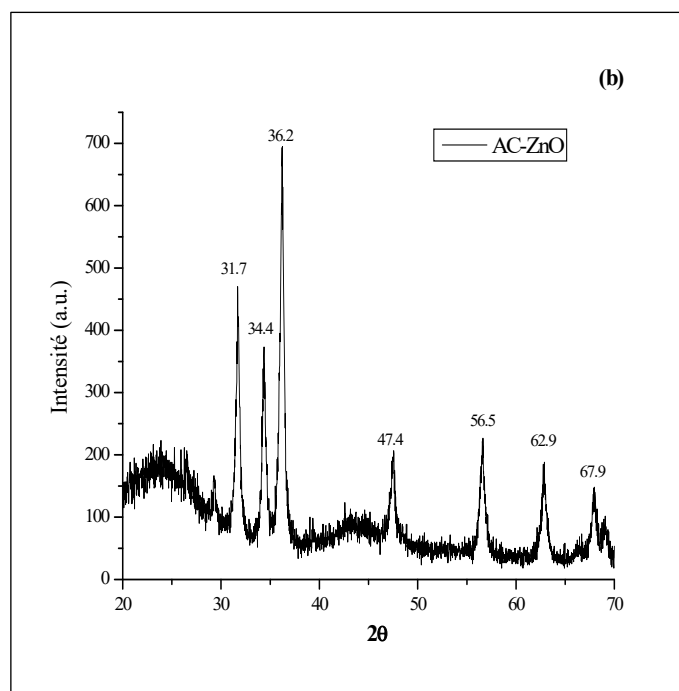


Figure III.71 : Spectres de diffraction des rayons X : (a) charbon actif pure (AC), (b) nouveau catalyseur synthétisé (CA-ZnO).

III.3.4. Mesure de la surface spécifique par la méthode B.E.T

L'azote (N_2) a été utilisé comme gaz d'adsorption pour examiner les propriétés de physisorption. Les mesures de la surface spécifique par la technique du BET ainsi que la distribution de taille des pores du catalyseur (CA-ZnO), sont représentés dans la (figure.III.72). L'isotherme du (CA-ZnO) a été observé comme étant une combinaison de types I et II selon la classification IUPAC, indiquant ainsi la présence d'un certain nombre de mésopores [Wang X.J., *et al.*, 2006] (figure.III.72 (a)). La surface spécifique déterminée par cette technique a été de $392.0 \text{ m}^2/\text{g}$. En se référant à la figure.III.72 (b), on constate que le diamètre des pores est d'environ 12.99 \AA et que le volume total est de $0.120 \text{ cm}^3/\text{g}$. Il est intéressant de constater que le volume obtenu est inférieur à celui du charbon actif seul (CA) $0.220 \text{ cm}^3/\text{g}$. Ce qui indique que certains pores ont été couverts ou bloqués par des particules de ZnO formées au cours de la synthèse.

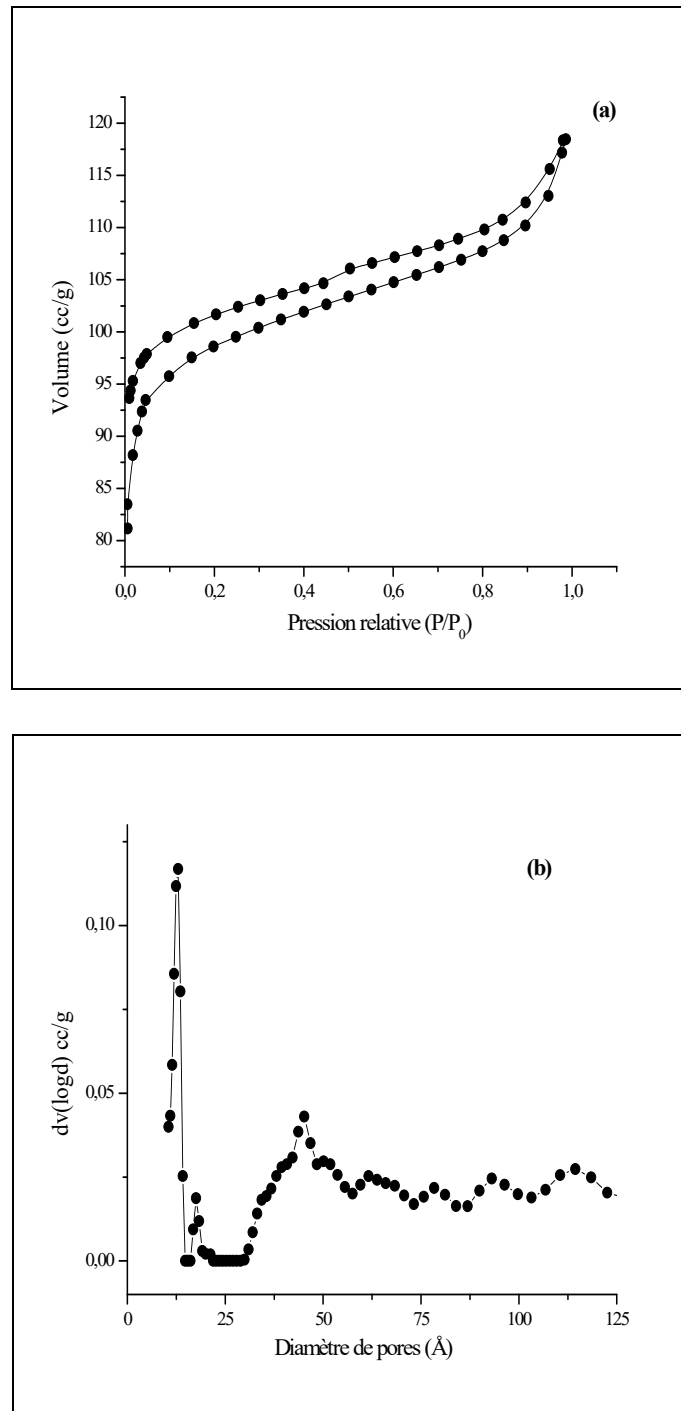


Figure III.72 : (a) isothermes d'adsorption-désorption d'azote. (b) distributions de la taille des pores pour le catalyseur (CA-ZnO).

III.3.5. Spectroscopie Raman

Le spectre Raman du catalyseur synthétisé (CA-ZnO), montre un pic à 437 cm^{-1} qui correspond à celui de ZnO. Il est intéressant de remarquer que ce pic est attribué aux hautes fréquences des modes de vibration d'E2 [Mishra D.K., *et al.*, 2013]. Ce qui confirme clairement la formation du semi-conducteur ZnO dans le charbon actif. (figure.III.73).

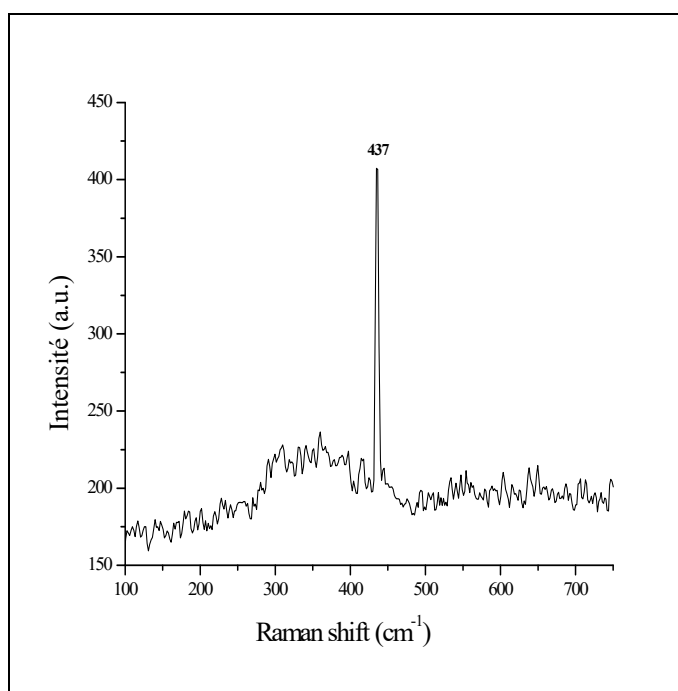


Figure III.73 : Spectre Raman du nouveau catalyseur synthétisé (CA-ZnO)

III.3.6. Potentiel Zeta (ζ) et détermination du point isoélectrique (IEP)

La figure.III.74, montre le changement du potentiel Zeta (ζ) en fonction du pH. Ce qui est nécessaire pour estimer le point isoélectrique (IEP) du (CA-ZnO) où ce dernier était de 6.8. La valeur du (IEP) déterminée, suggère une surface du catalyseur chargée négativement au-delà de celle-ci et au contraire une surface chargée positivement pour des valeurs inférieures.

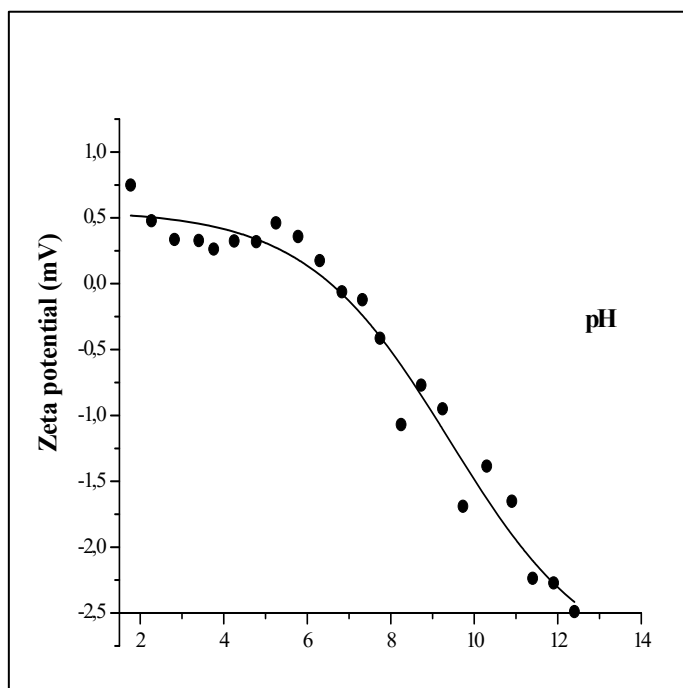


Figure.III.74 : Potentiel Zeta (ζ) en fonction du pH pour 1 mg/ml du (CA-ZnO) dans une solution de dispersion aqueuse de KNO_3 (0.01 M).

III.3.7. Spectroscopie UV-vis de diffusion et de réflectance (SRD)

L'estimation de la valeur de la bande gap du nouveau catalyseur (CA-ZnO) a été déterminée à l'aide de la spectroscopie UV-vis de diffusion et de réflectance (SRD) (figure.III.75). Le catalyseur synthétisé, présente une absorption importante en dessous des 400 nm laquelle est attribuée à la transition d'électrons de la bande de valence à la bande de conduction [Rasalingam S., *et al.*, 2014] (figure.III.75 (a)). L'énergie de la bande gap qui est de 4.3 eV a été calculée à partir du graphe de Tauc qui transforme la fonction de Kubelka-Munk en fonction d'énergie (figure.III.75 (b)).

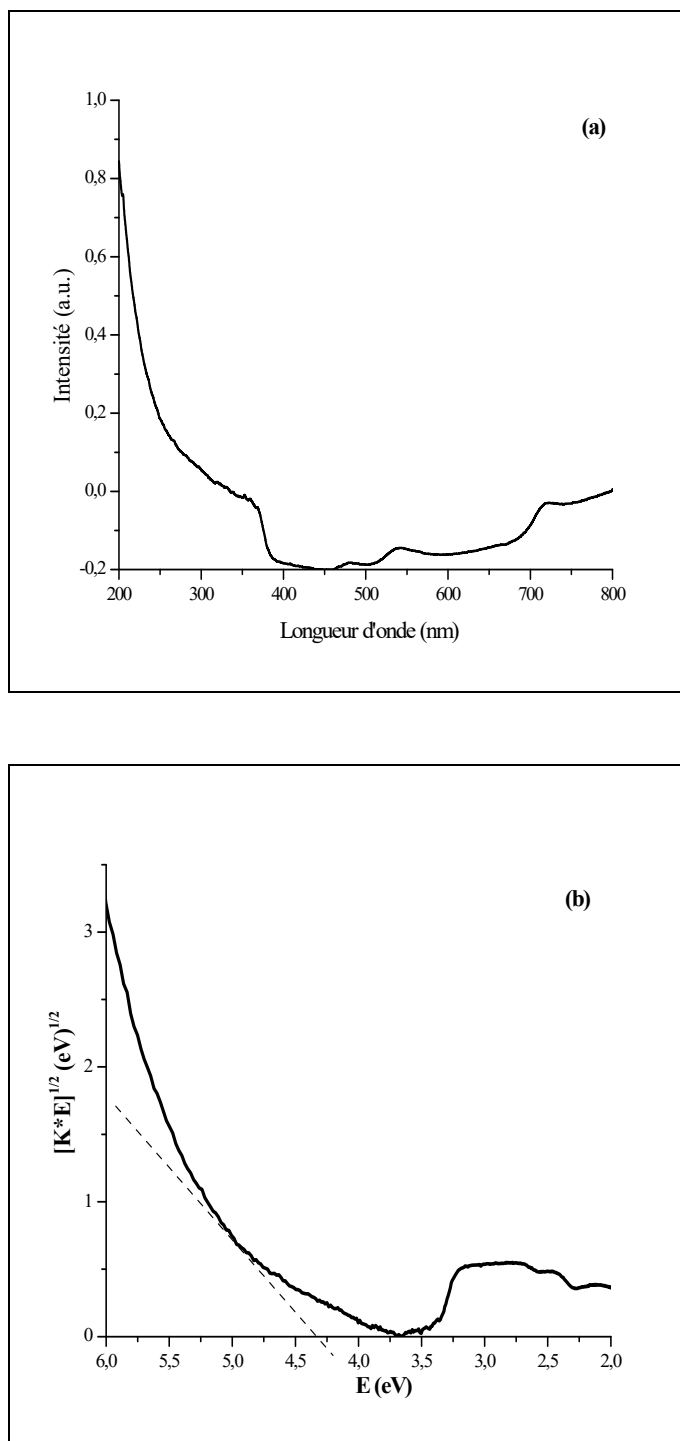


Figure.III.75 : (a) *Spéctre UV-vis de diffusion réflectance du (AC-ZnO), (b) graphe de Tauc du catalyseur CA-ZnO.*

III.3.8. Analyse thermogravimétrique (ATG)

La stabilité thermique du catalyseur synthétisé (CA-ZnO) est représentée sur la figure.III.76. Les mesures d'analyse thermique ont été réalisées dans une gamme de température

de 25 à 800 °c où la perte de masse totale était d'environ 3.2%. Cette faible perte de masse pour le (CA-ZnO), indique qu'il est thermiquement stable.

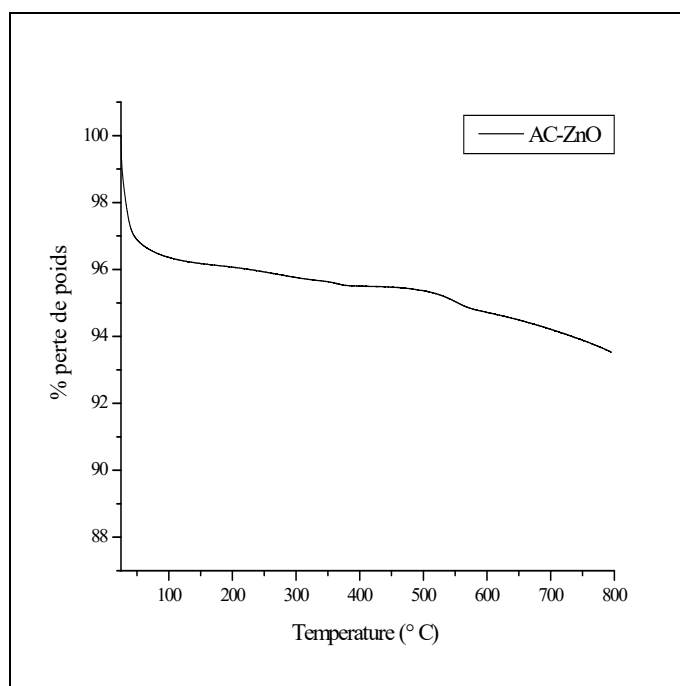


Figure.III.76 : Analyse thermogravimétrique du (CA-ZnO).

III.3.9. Transformation photocatalytique de l'Éthyle Violet et du Rouge Congo par le nouveau catalyseur (CA-ZnO)

III.3.9.1. Adsorption des deux colorants (séparés et en mélange) sur le nouveau catalyseur (CA-ZnO)

En photocatalyse, il est admis que les réactions se produisent essentiellement entre le substrat et les radicaux hydroxyles générés dans le milieu [Cunningham *et al.*, 1999]. La réaction peut avoir lieu entre :

- i. Les deux substances adsorbées qui sont le radical et le polluant ;
- ii. Le radical en solution et le polluant adsorbé ;
- ii. Le radical à la surface et le polluant en solution ;
- iv. Le polluant et le radical en solution.

L'estimation de la part d'adsorption des substrats sur le semi-conducteur, peut fournir des éléments utiles à l'étude de la cinétique photocatalytique des polluants. Les taux d'adsorption ont été déterminés à partir d'une solution de l'Éthyle Violet (10 ppm) et du Rouge Congo (10 ppm)

et pour une concentration en catalyseur (CA-ZnO) de 25 mg/25 ml en absence de lumière. Ainsi et en fonction de cette évaluation, un calcul simple conduit à des valeurs de capacités de rétention de 8.48 mg/g pour l'Éthyle Violet et de 6.25 mg/g pour le Rouge Congo. Cette même rétention est caractérisée par une première phase courte qui indique une fixation rapide du substrat et une seconde phase plus longue, sous forme de palier montrant un très faible taux d'adsorption (figures.III.7 a et b).

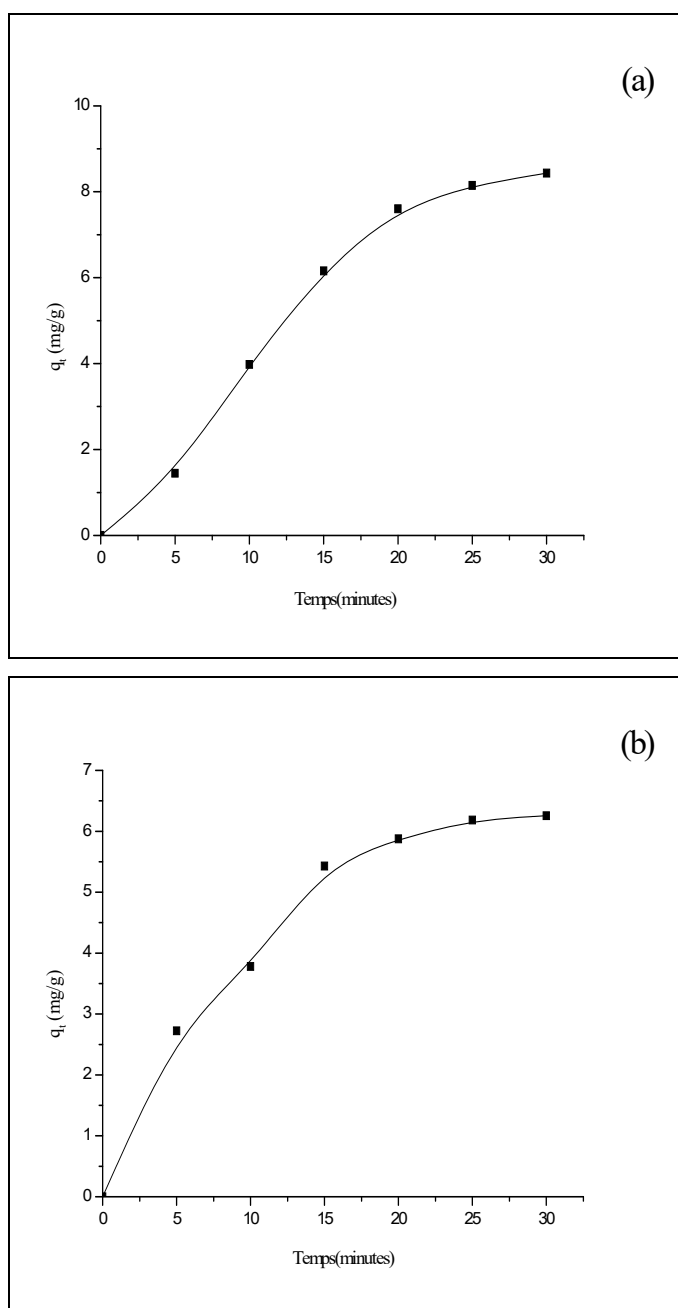
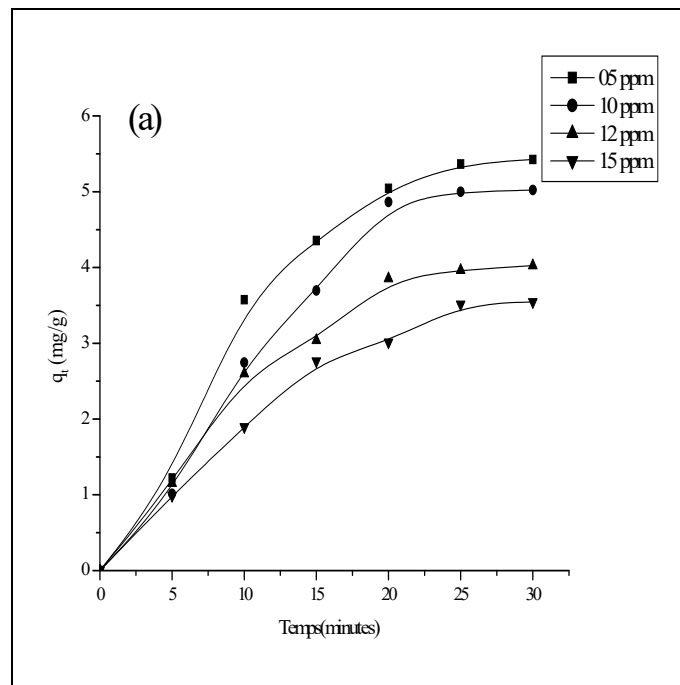


Figure III.77 : Cinétique d'adsorption de l'Éthyle Violet (a) et du Rouge Congo (b) sur le (CA-ZnO). Condition expérimentales : [EV] = 10ppm ; [RC] = 10ppm ; $r = 1g/l$; $T^\circ = 22^\circ C$; pH libre ; $V_{ag} = 250$ tours/min.

Pour les cinétiques de rétention en mélange, elles ont été effectuées dans les mêmes conditions avec des solutions contenant les deux colorants (Éthyle Violet et Rouge Congo) à différentes concentrations initiales (figure.III.78 (a) et (b)). Le processus d'adsorption du mélange des deux colorants se compose aussi de deux étapes : une étape rapide caractérisé par une capacité de rétention importante et une deuxième plus lente qui indique la saturation. Par ailleurs, on observe que la quantité adsorbée en Éthyle Violet décroît en même temps que la dose en Rouge Congo augmente. Ce processus est aussi observé dans la situation inverse. L'ensemble des résultats se rapportant à la capacité de rétention pour les deux colorants sur le (CA-ZnO) ainsi que les rapports de concentrations variables sont récapitulés dans les tableaux III.17 et III.18.



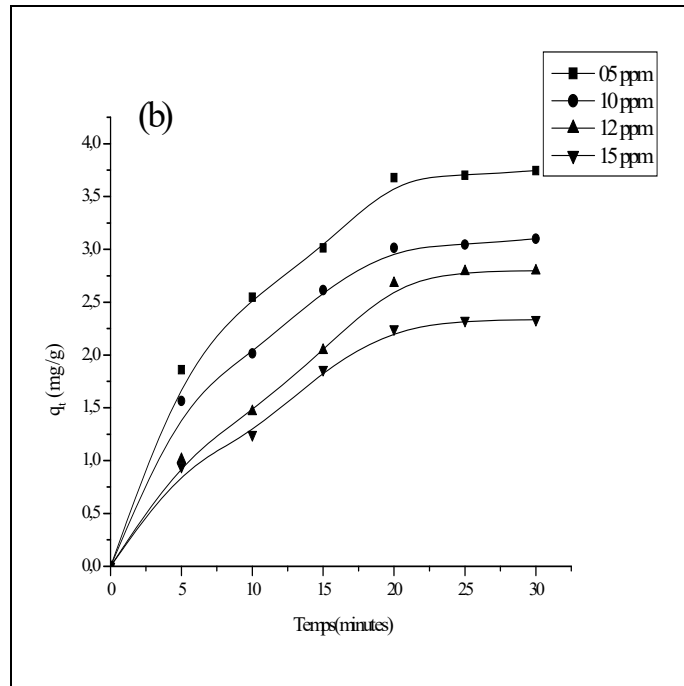


Figure.III.78: (a) Effet de la concentration en Rouge Congo sur l'adsorption de l'Éthyle Violet à (10 ppm); (b) Effet de la concentration en Ethyle Violet sur l'adsorption du Rouge Congo à (10 ppm) sur le (CA-ZnO). Condition expérimentales : $r = 1 \text{ g/l}$; $T^\circ = 22^\circ\text{C}$; pH libre ; $V_{ag} = 250 \text{ tours/min}$.

Tableau III.17: Quantités adsorbées à l'équilibre de l'Éthyle Violet (mg/g) pour des rapports en concentrations variable du Rouge Congo

		Rouge Congo (ppm)				
		0	5	10	12	15
Éthyle violet (ppm)	10	8,435	5,425	5,023	4,024	3,546

Tableau III.18: Quantités adsorbées à l'équilibre de l'Ethyle Violet (mg/g) pour des rapports en concentrations variable du Rouge Congo

		Éthyle violet (ppm)				
		0	5	10	12	15
Rouge Congo (ppm)	10	6,255	3,7454	3,100	2,798	2,334

III.3.9.2. Etude de disparition de l'Éthyle Violet et du Rouge Congo par le système (CA-ZnO/UV)

Avant d'entamer les irradiations à 365 nm, les suspensions polluant/catalyseur (CA-ZnO) ont été agitées pendant 30 minutes à l'obscurité, temps qui est largement suffisant pour atteindre l'équilibre d'adsorption. La décoloration des deux colorants par photocatalyse a été suivie par balayage spectroscopique dans un domaine compris entre 200 et 800 nm. Nous avons observé une diminution progressive de la bande la plus intense localisée à 596 nm pour l'Éthyle Violet et à 500 nm pour le Rouge Congo (figure.III.79 et III.80). La disparition totale de la couleur a été obtenue au bout de 120 minutes pour les deux colorants, prouvant ainsi l'efficacité de notre semi-conducteur (CA-ZnO). (figure.III.81).

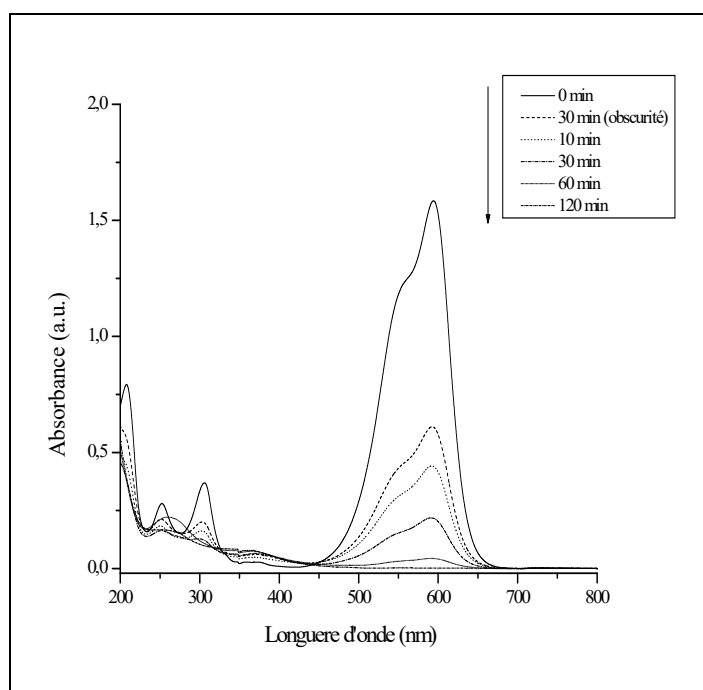


Figure.III.79 : Evolution spectrale et processus de décoloration de l'Éthyle Violet (10ppm) par (CA-ZnO)/UV. Conditions expérimentales : $T^{\circ} = 22^{\circ}\text{C}$; $r = 1\text{g/l}$; pH libre ; $V_{ag} = 250$ tours/min ; $UV\ 300\text{ nm} < \lambda < 450\text{ nm}$.

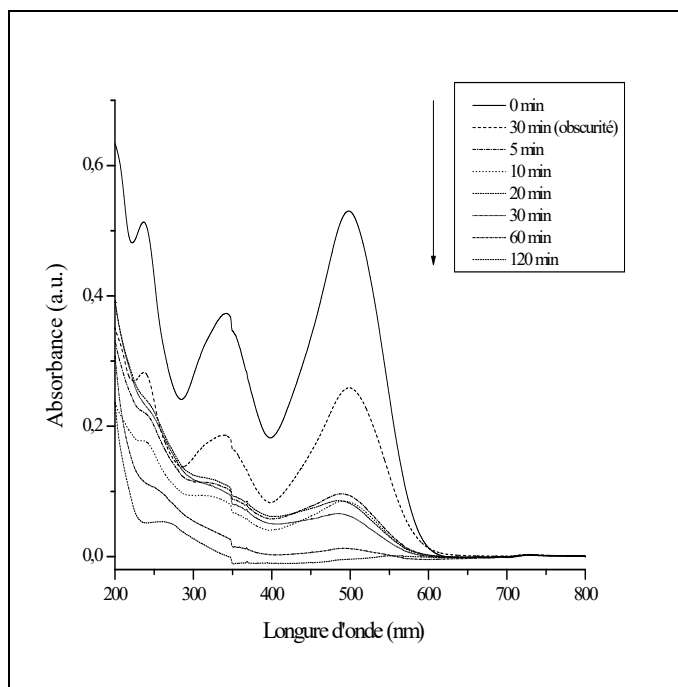


Figure.III.80 : Evolution spectrale et processus de décoloration du Rouge Congo (10ppm) par (CA-ZnO)/UV. Conditions expérimentales : $T^\circ = 22^\circ\text{C}$; $r = 1\text{g/l}$; pH libre ; $V_{ag} = 250$ tours/min ; $UV\ 300\text{ nm} < \lambda < 450\text{ nm}$.

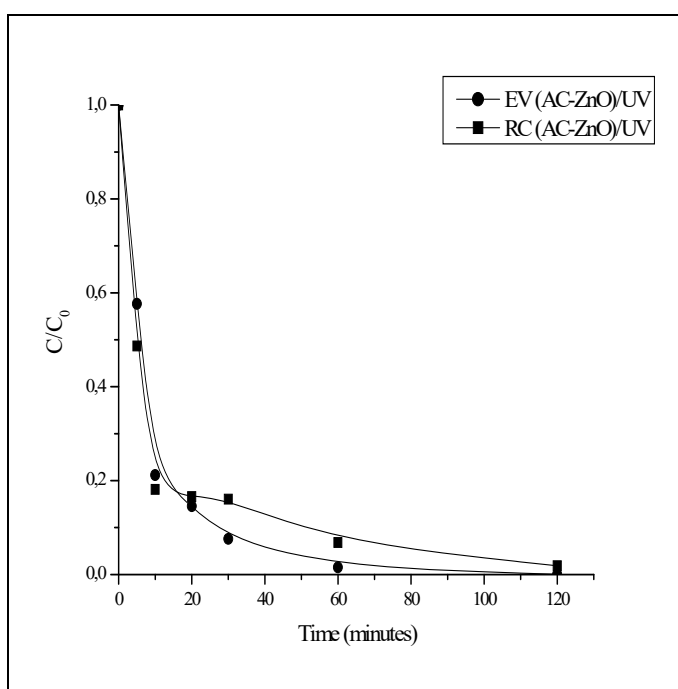


Figure.III.81 : Processus de décoloration du Rouge Congo (10ppm) et de l'Éthyle Violet (10ppm) par le système (CA-ZnO)/UV. Conditions expérimentales : $T^\circ = 22^\circ\text{C}$; $r = 1\text{g/l}$; pH libre ; $V_{ag} = 250$ tours/min ; $UV\ 300\text{ nm} < \lambda < 450\text{ nm}$.

III.3.9.3. Influence de quelques paramètres sur la transformation de l'Éthyle Violet et du Rouge Congo en présence du catalyseur (CA-ZnO) sous irradiation UV

III.3.9.3.1. Influence de la concentration initiale

L'influence de la concentration initiale des deux colorants a été étudiée à température ambiante, à leur pH naturel et pour une concentration fixe en (CA-ZnO) soit (1g/l). Les cinétiques de décoloration reportées dans les figures III.82 et III.83, démontrent que la vitesse de ce processus dépend de la concentration initiale du colorant que ce soit pour l'Éthyle Violet ou le Rouge Congo.

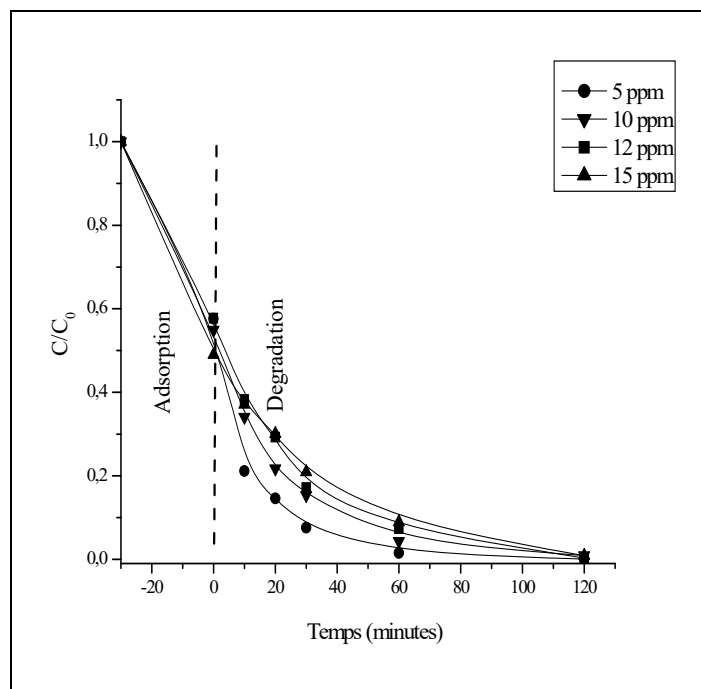


Figure.III.82: Influence de la concentration initiale de l'Éthyle Violet sur le processus de décoloration par le système (CA-ZnO/UV). Conditions expérimentales : $T^{\circ} = 22^{\circ}\text{C}$; $r = 1\text{g/l}$; pH libre ; $V_{ag} = 250\text{ tours/min}$; UV $300\text{ nm} < \lambda < 450\text{ nm}$.

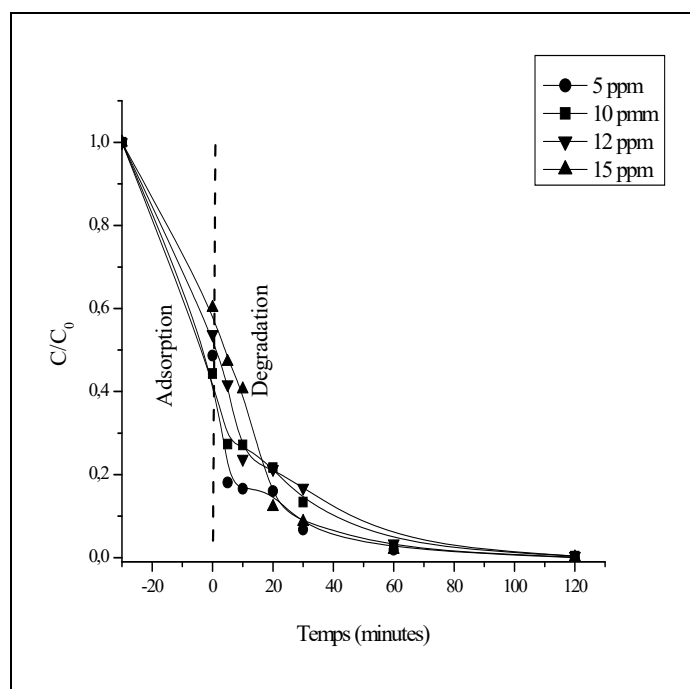


Figure.III.83: Influence de la concentration initiale du Rouge Congo sur le processus de décoloration par le système (CA-ZnO/UV). Conditions expérimentales : $T^{\circ} = 22^{\circ}\text{C}$; $r = 1\text{g/l}$; pH libre ; $V_{ag} = 250$ tours/min ; $UV\ 300\ \text{nm} < \lambda < 450\ \text{nm}$.

Dans nos conditions expérimentales, une étude cinétique montre que ce processus peut être décrit par une cinétique apparente d'ordre 1 (figures III.84 et III.85). Nous pouvons ainsi déduire les constantes de vitesses représentant la décoloration des deux colorants. Nous observons de plus, que ces dernières augmentent au fur et à mesure que la concentration du substrat s'accroît. Ce fait pourrait être expliqué par une plus faible participation de photons à mesure que la couleur de la solution devient plus intense (ou lorsque la solution devient plus concentrée). Ce qui engendre une faible activation du semi-conducteur (CA-ZnO) et donc une faible production de radicaux $\cdot\text{OH}$. Les valeurs des constantes de vitesses de l'Éthyle Violet et du Rouge Congo ainsi que les coefficients de corrélations qui s'y rapportent sont résumés dans les tableaux III.19 et III.20.

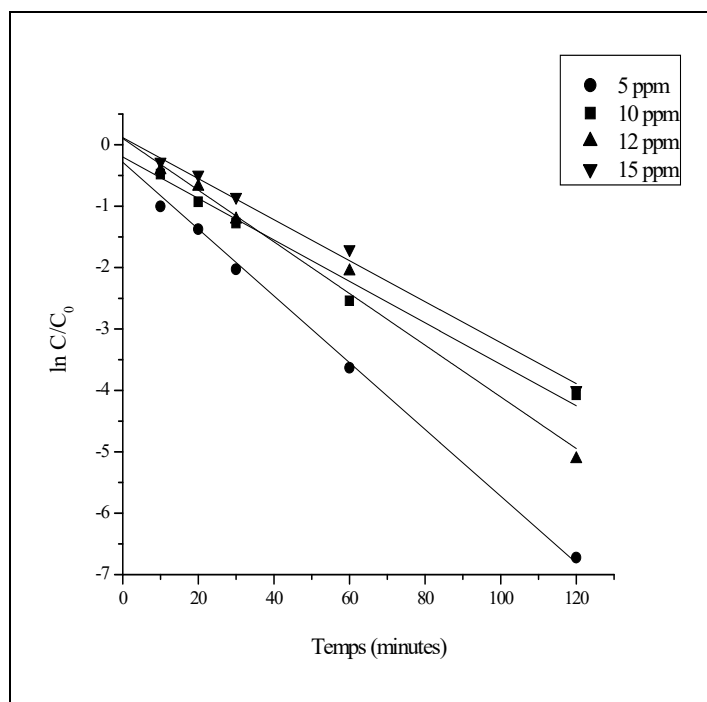


Figure.III.84: Etude cinétique du processus de décoloration photocatalytique de l'Éthyle Violet par le système (CA-ZnO/UV).

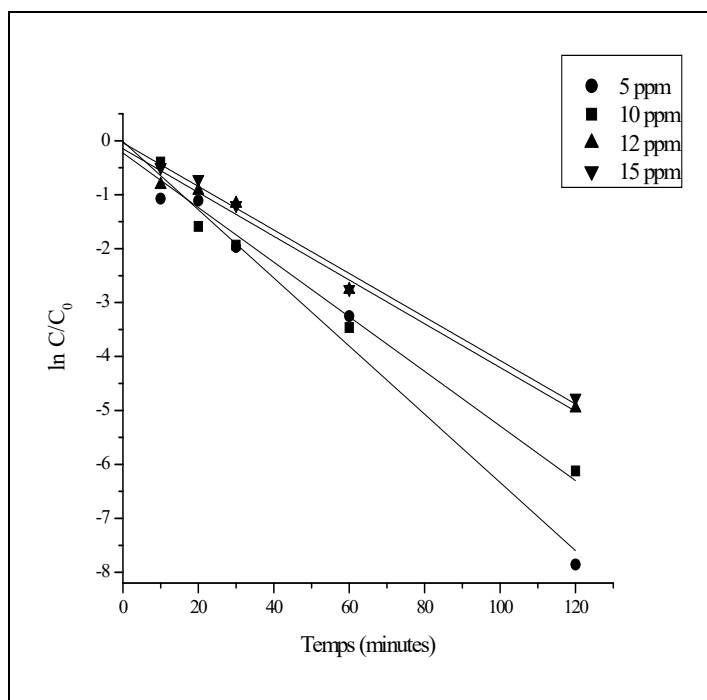


Figure.III.85: Etude cinétique du processus de décoloration photocatalytique du Rouge Congo par le système (CA-ZnO/UV).

Tableau III.19 : Constantes cinétiques apparentes d'ordre 1 de la photooxydation de l'Éthyle Violet par le system (CA-ZnO)/UV.

Concentration initiale C_0 (ppm)	Constantes cinétique apparentes d'ordre 1 k (min^{-1})	R^2
5	0.063	0.978
10	0.049	0.984
12	0.040	0.993
15	0.038	0.980

Tableau III.20 : Constantes cinétiques apparentes d'ordre 1 de la photooxydation du Rouge Congo par le system (CA-ZnO)/UV.

Concentration initiale C_0 (ppm)	Constantes cinétique apparentes d'ordre 1 k (min^{-1})	R^2
5	0.052	0.975
10	0.042	0.977
12	0.034	0.987
15	0.032	0.985

III.3.9.3.2. Influence des alcools

Il est bien connu que les alcools agissent comme des pièges pour les radicaux $\cdot\text{OH}$ lors des transformations qui se produisent en milieu homogène et hétérogène, associées ou non au rayonnement. Ils permettent ainsi de confirmer le rôle joué par ces entités dans les processus d'oxydation (ou photooxydation). Les données bibliographiques indiquent que ce choix est porté généralement sur l'éthanol, l'isopropanol et le ter-butanol en raison de leur forte réactivité vis-à-vis des radicaux hydroxyles lesquels sont caractérisés par des constantes de vitesses élevées (elles sont de l'ordre de 10^9 - $10^{10} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) et leur non interférence avec la lumière incidente car ils n'absorbent pas au-delà de 260 nm.

Dans cette partie, nous nous sommes proposé de tester un de ces alcools en l'occurrence l'isopropanol, sur son rôle de piège à radicaux joué lors de la photocatalyse de l'Éthyle Violet et du Rouge Congo. Les résultats représentés dans la figure.III.86 et III.87, ont montré un faible taux d'inhibition pour une concentration donnée d'isopropanol (1% v/v). Ce taux a été de l'ordre de 20% pour l'Éthyle Violet et de 15% pour le Rouge Congo. On peut donc conclure, que le processus de dégradation par décoloration photocatalytique pourrait se produire par d'autres voies en plus de celle des radicaux $\cdot\text{OH}$ comme les trous positifs h^+ et l'oxygène singulet.

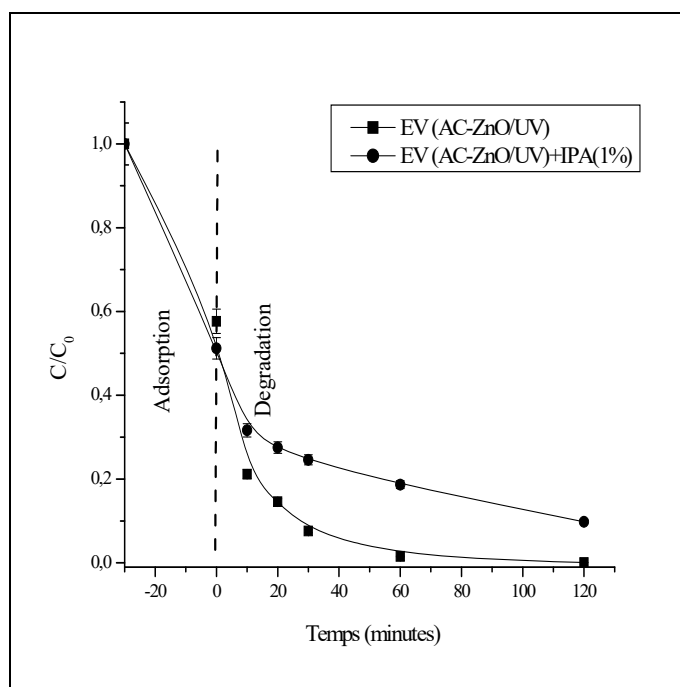


Figure.III.86: Influence de l'isopropanol (1% v/v) sur le processus de décoloration de l'Éthyle Violet par le système (CA-ZnO/UV). Conditions expérimentales : $T^{\circ} = 22^{\circ}\text{C}$; $r = 1\text{g/l}$; pH libre ; $V_{ag} = 250\text{ tours/min}$; $UV\ 300\text{ nm} < \lambda < 450\text{ nm}$.

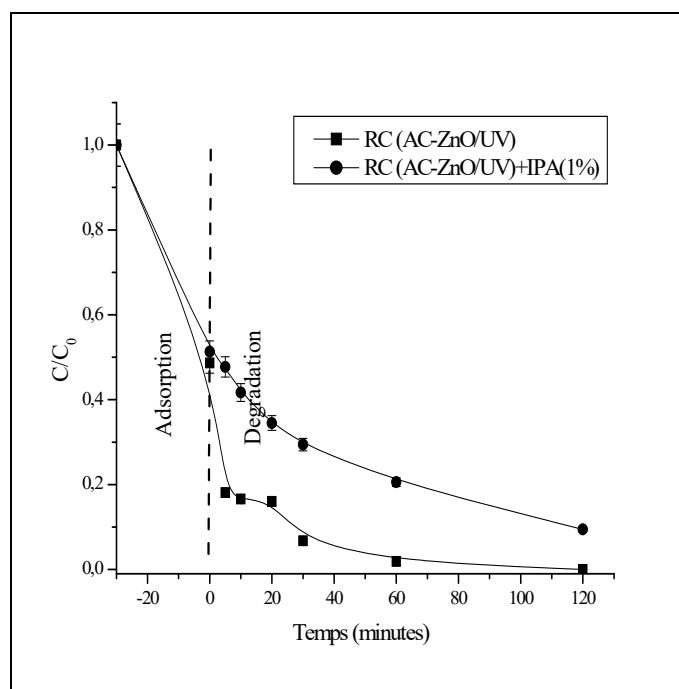
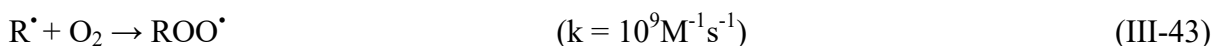


Figure.III.87: Influence de l'isopropanol (1% v/v) sur le processus de décoloration du Rouge Congo par le système (CA-ZnO/UV). Conditions expérimentales : $T^{\circ} = 22^{\circ}\text{C}$; $r = 1\text{g/l}$; pH libre ; $V_{ag} = 250\text{ tours/min}$; $UV\ 300\text{ nm} < \lambda < 450\text{ nm}$.

III.3.9.3.3. Influence de l'oxygène (O_2)

L'oxygène joue un rôle important dans l'étape de dégradation des polluants organiques. En effet, la réactivité des radicaux HO^{\bullet} entraîne la formation des radicaux carbocentrés qui, piégés par O_2 , forment les radicaux peroxydes (réaction III-43). Selon les conditions expérimentales utilisées, les réactions en chaîne qui se suivent et peuvent conduire le système à la minéralisation :



Pour étudier le rôle de l'oxygène, un flux de N_2 a été utilisé pour dégazéifier les solutions de chaque substrat. Les résultats obtenus et représentés sur les figures III.88 et III.89, montrent que la décoloration des deux colorants dépend partiellement de la concentration en O_2 dissout où l'on observe une inhibition de 17% pour l'Éthyle Violet et de 33% pour le Rouge Congo.

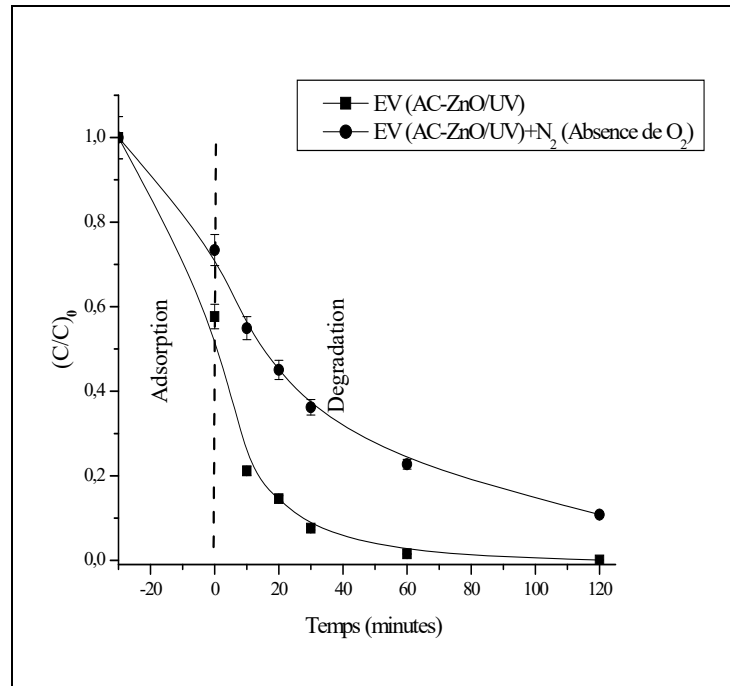


Figure.III.88: Influence de l'oxygène sur le processus de décoloration de l'Éthyle Violet par le système (CA-ZnO/UV). Conditions expérimentales : $T^\circ = 22^\circ\text{C}$; $r = 1\text{g/l}$; pH libre ; $V_{ag} = 250$ tours/min ; $UV\ 300\text{ nm} < \lambda < 450\text{ nm}$.

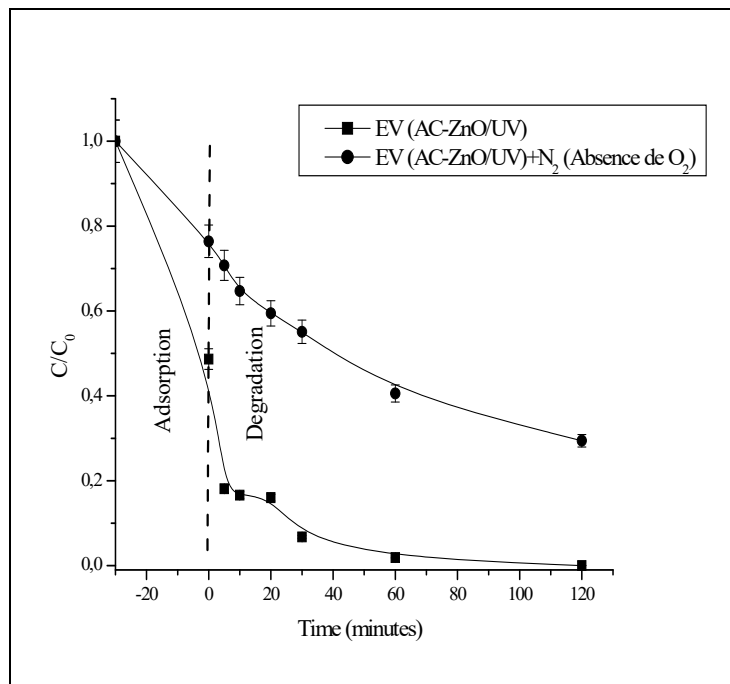


Figure.III.89: Influence de l'oxygène sur le processus de décoloration du Rouge Congo par le système (CA-ZnO/UV). Conditions expérimentales : $T^\circ = 22^\circ\text{C}$; $r = 1\text{g/l}$; pH libre ; $V_{ag} = 250$ tours/min ; $UV\ 300\text{ nm} < \lambda < 450\text{ nm}$.

III.3.9.4. Production des radicaux (HO^\bullet) par le système (CA-ZnO/UV)

La figure.III.90 montre les différentes intensités de la photoluminescence d'une solution de l'acide téréphtalique (AT) en présence du nouveau catalyseur (CA-ZnO) à différents temps et sous irradiation UV. Les mesures expérimentales montrent que l'intensité maximum de photoluminescence (PL) qui est de 5.10^6 a.u, est enregistrée après 40 minutes d'irradiation. Ce qui signifie que la génération des radicaux (OH^\bullet) par ce système, atteint son maximum au bout de ce temps.

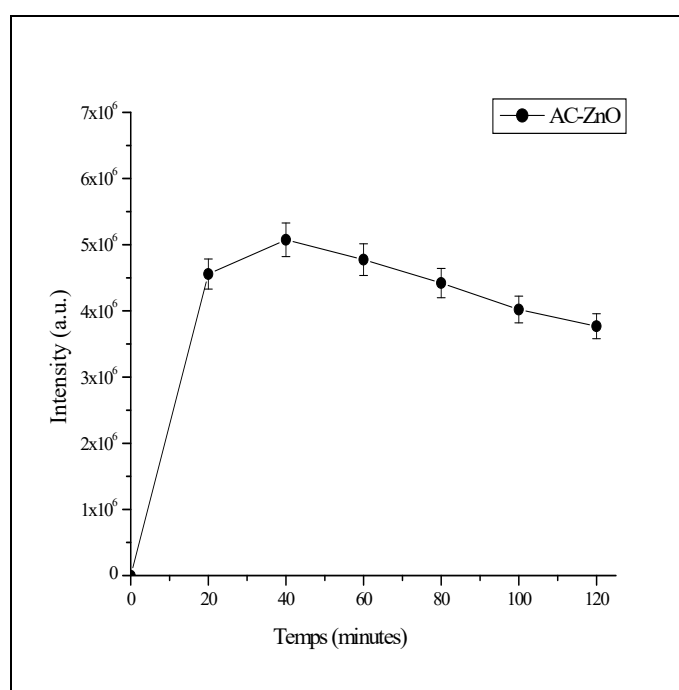


Figure.III.90: Intensité de la photoluminescence (PL) de l'acide téréphtalique (TA) avec le système (CA-ZnO/UV) en fonction du temps. Conditions expérimentales : $T^\circ = 22^\circ\text{C}$; $r = 1\text{g/l}$; pH libre ; $V_{ag} = 250$ tours/min ; UV $300\text{ nm} < \lambda < 450\text{ nm}$.

III.3.9.5. Dégradation photocatalytique d'un mélange de deux colorants

Les cinétiques de dégradation photocatalytique du mélange, ont été réalisées sur les mêmes solutions utilisées dans l'étude d'adsorption. L'effet de la concentration initiale de chaque colorant sur la cinétique de dégradation photocatalytique de l'autre à une concentration fixe (10 ppm), est représentée sur les figures III.91 et III.92. Ces figures montrent que l'ajout d'un deuxième colorant ralentit la vitesse de dégradation photocatalytique de l'autre. On note toutefois que la dégradation du Rouge Congo est plus affectée par la présence de l'Éthyle Violet.

Celle-ci est cependant moins affectée dans le cas inverse (l'Éthyle Violet en présence d'une la solution du Rouge Congo). Cette remarque est en concordance avec l'effet de chaque colorant sur l'adsorption de l'autre. Ceci justifie encore une fois l'importance de l'adsorption dans le processus de dégradation photocatalytique.

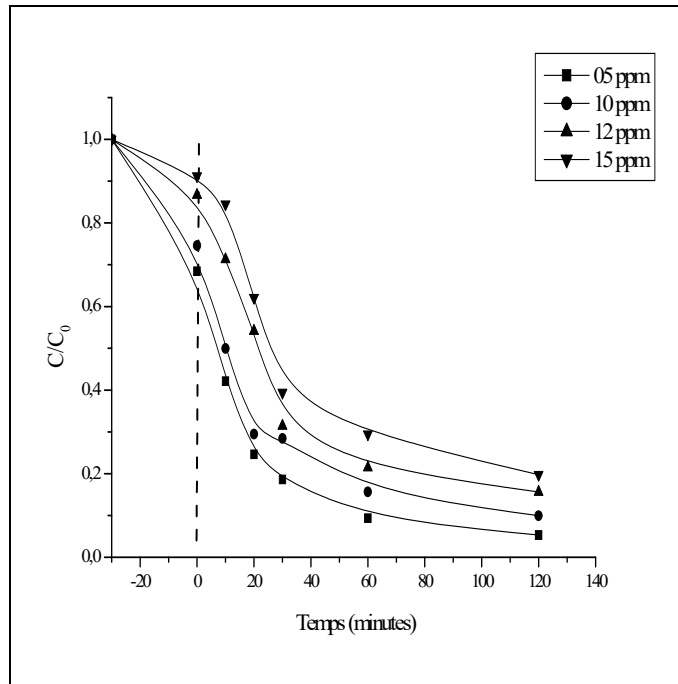


Figure.III.91: Effet de la concentration en Rouge Congo sur la photodégradation d'Éthyle Violet à (10 ppm) par CA-ZnO/UV. Conditions expérimentales : $T^{\circ} = 22^{\circ}\text{C}$; $r = 1\text{g/l}$; pH libre ; $V_{ag} = 250\text{ tours/min}$; $UV\ 300\text{ nm} < \lambda < 450\text{ nm}$.

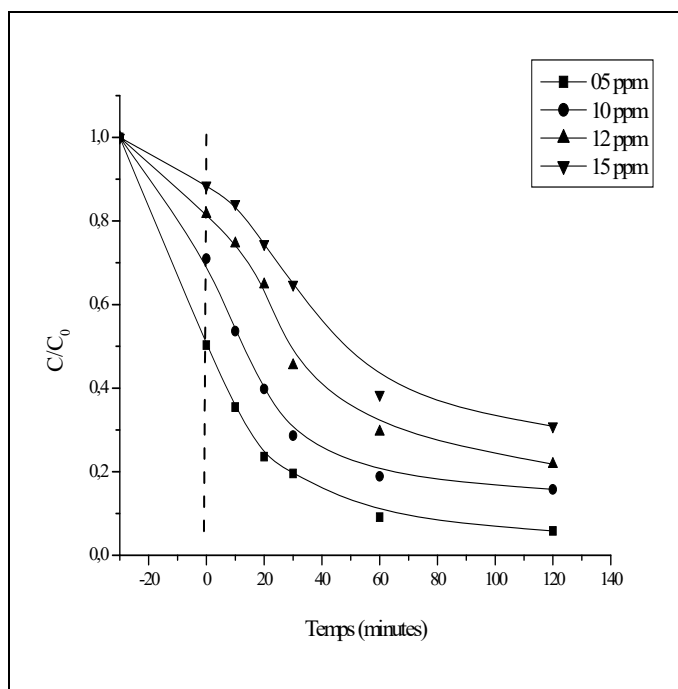


Figure.III.92: Effet de la concentration en Ethyle Violet sur la photodegradation du Rouge Congo à (10 ppm) par CA-ZnO/UV. Conditions expérimentales : $T^{\circ} = 22^{\circ}\text{C}$; $r = 1\text{g/l}$; pH libre ; $V_{ag} = 250\text{ tours/min}$; $UV\ 300\text{ nm} < \lambda < 450\text{ nm}$.

III.3.9.6. Etude de la cinétique de dégradation des colorants

Le processus de décoloration peut être décrit, généralement, par une loi cinétique apparente d'ordre 1. A cet effet, le tracé de $\ln(C/C_0)$ en fonction du temps conduit à une droite pour les deux substrats, indiquant la validité de cet ordre (figure III.93 et III.94) ainsi que sa conservation. L'ensemble des paramètres cinétiques calculés sont rassemblés dans les tableaux III.21 et III.22.

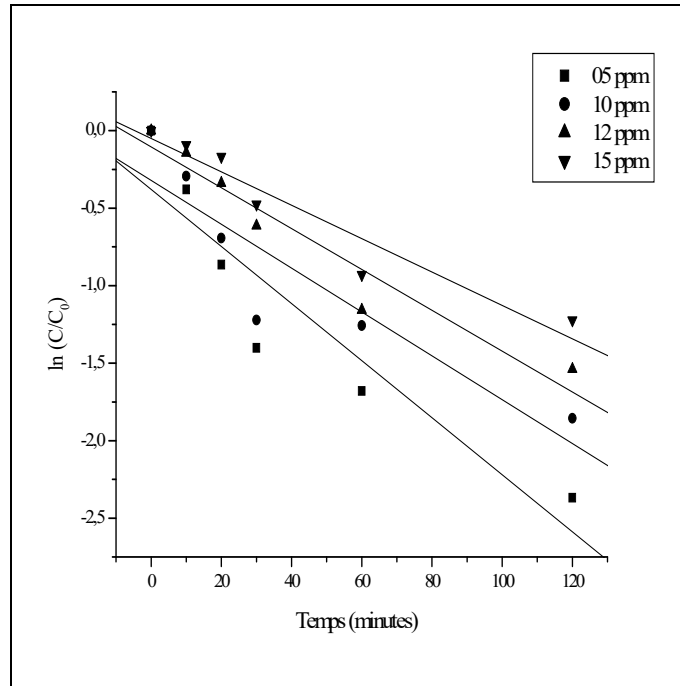


Figure.III.93: Cinétique de la photodégradation de l'Éthyle Violet à (10 ppm) en présence du Rouge Congo à différents concentrations. Conditions expérimentales : $T^{\circ} = 22^{\circ}\text{C}$; $r = 1\text{g/l}$; pH libre ; $V_{ag} = 250\text{ tours/min}$; $UV\ 300\text{ nm} < \lambda < 450\text{ nm}$.

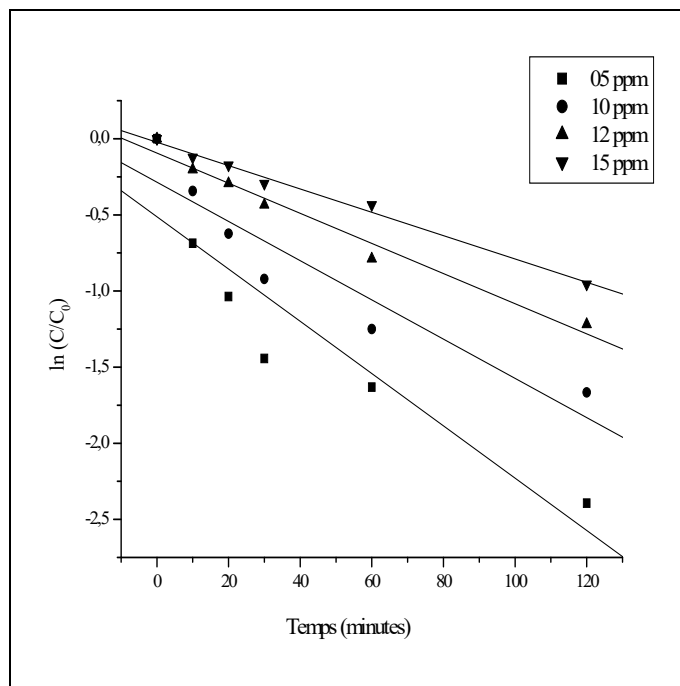


Figure.III.94: Cinétique de la photodégradation du Rouge Congo à (10 ppm) en présence de l'Éthyle Violet à différents concentrations. Conditions expérimentales : $T^{\circ} = 22^{\circ}\text{C}$; $r = 1\text{g/l}$; pH libre ; $V_{ag} = 250\text{ tours/min}$; $UV\ 300\text{ nm} < \lambda < 450\text{ nm}$.

Tableau III.21 : Constantes cinétiques apparentes d'ordre 1 de la photooxydation de l'Éthyle Violet par le system CA-ZnO/UV en présence du Rouge Congo.

[Ethyle violet] (ppm)	[Rouge Congo] (ppm)	Constantes cinétique apparentes d'ordre 1 k (min ⁻¹)	R ²
10	05	0.0184	0.869
	10	0.0141	0.832
	12	0.0131	0.932
	15	0.0107	0.922

Tableau III.22 : Constantes cinétiques apparentes d'ordre 1 de la photooxydation du Rouge Congo par le system CA-ZnO/UV en présence de l'Éthyle Violet.

[Rouge Congo] (ppm)	[Ethyle violet] (ppm)	Constantes cinétique apparentes d'ordre 1 k (min ⁻¹)	R ²
10	05	0.0171	0.850
	10	0.0128	0.881
	12	0.0099	0.974
	15	0.0076	0.990

III.3.9.7. Etude de la minéralisation des colorants

Le COT est la teneur en carbone lié à la matière organique. Il représente la somme des matières organiques dissoutes et en suspensions. Sa détermination permet de suivre le processus de minéralisation lors des réactions de dégradation oxydative. La figure.III.95 représente le pourcentage de minéralisation par dégradation photocatalytique de l'Éthyle Violet et du Rouge Congo dans en fonction de nos conditions expérimentales.

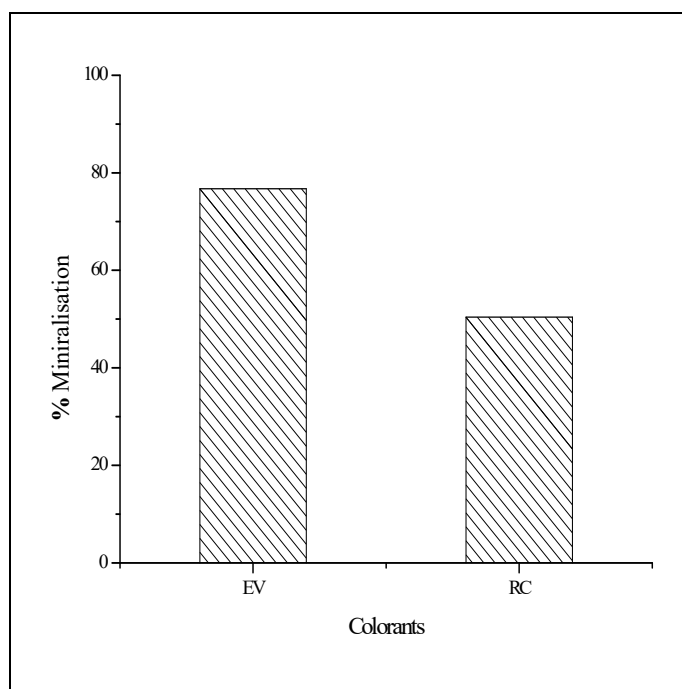


Figure.III.95: Pourcentage de minéralisation de l'Éthyle Violet ($C_0 = 10$ ppm) et du Rouge Congo ($C_0 = 10$ ppm) par le système (CA-ZnO/UV) après 120 minutes de réaction. Conditions expérimentales : $T^\circ = 22^\circ\text{C}$; $r = 1\text{g/l}$; pH libre ; $V_{ag} = 250$ tours/min ; UV $300\text{ nm} < \lambda < 450\text{ nm}$.

Il ressort de cette figure, que le carbone organique total contenu dans une solution d'Éthyle Violet ou du Rouge Congo, diminue au cours du temps de traitement pour atteindre des taux d'abattement qui sont de 76.7% pour l'Éthyle Violet et de 50.4% pour le Rouge Congo au bout de 120 minutes d'irradiation et en présence du nouveau catalyseur (CA-ZnO). Le traitement a permis de dégrader les deux colorants et probablement une partie de leurs intermédiaires aromatiques et d'aboutir finalement à une minéralisation complète au bout d'un temps qui pourrait être assez long.

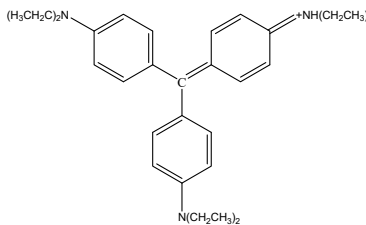
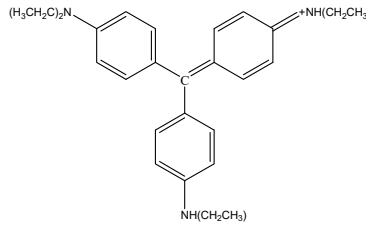
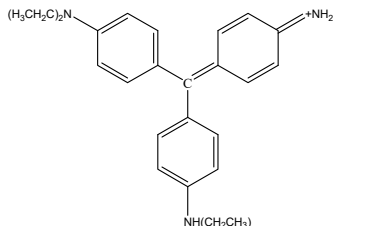
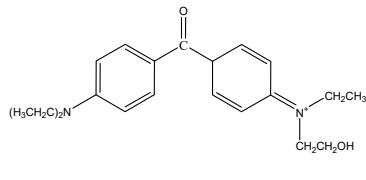
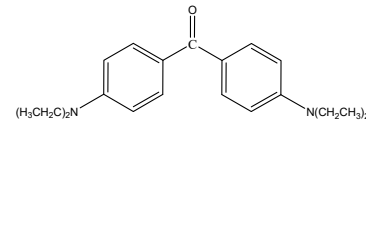
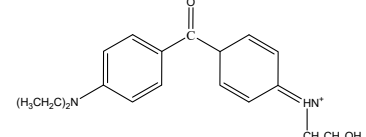
III.3.9.8 Identification des produits intermédiaires de dégradation par spectrométrie de masse (MS)

La dégradation des composés organiques toxiques par des procédés d'oxydation peut engendrer des intermédiaires aromatiques qui peuvent être plus toxiques que la molécule mère et peuvent en conséquence contribuer largement à la pollution des eaux et des sols en posant de réels problèmes environnementaux. Ainsi, l'identification et le suivi de ces sous-produits de dégradation, s'avèrent nécessaires et nous permet de mieux comprendre les voies de dégradation

de la molécule mère et ainsi de pouvoir proposer un mécanisme réactionnel de minéralisation par les radicaux hydroxyles.

Au cours de cette expérience, on a tenté d'identifier qualitativement les sous-produits générés lors de la photocatalyse des deux colorants. Ainsi les structures moléculaires des sous-produits organiques détectés par spectrométrie de masse, sont résumées dans le tableau III.23 pour l'Éthyle Violet et dans le tableau III.24 pour le Rouge Congo :

Tableau III.23 : Structures moléculaires des sous-produits organiques générés lors de la dégradation de l'Éthyle Violet par le system (CA-ZnO/UV).

m/z	Structure chimique
428	
400	
372	
341	
325	
313	

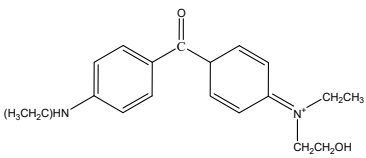
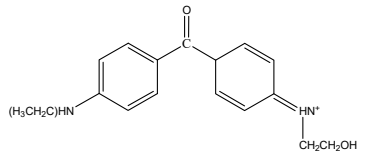
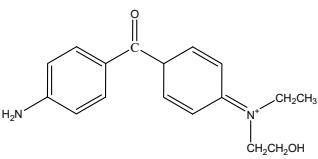
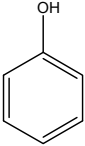
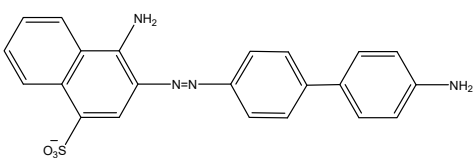
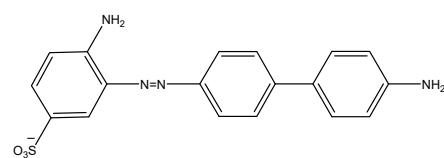
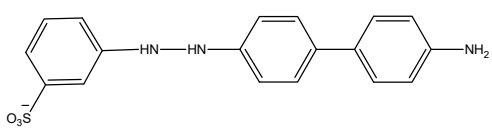
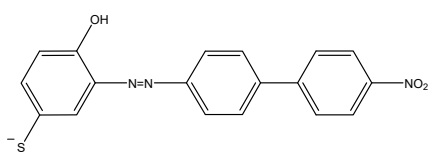
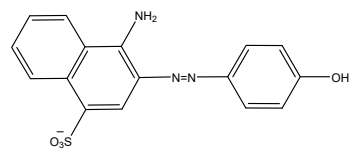
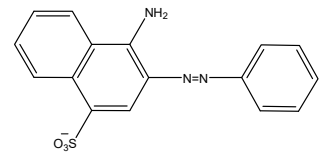
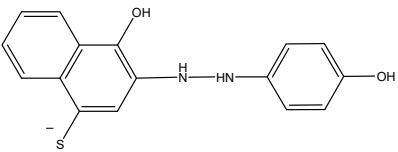
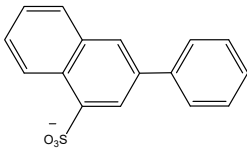
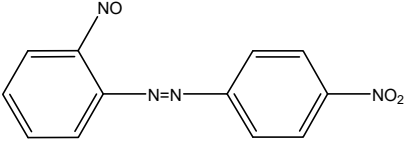
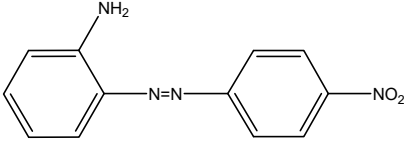
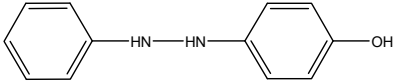
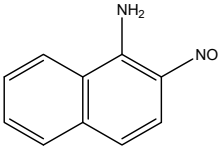
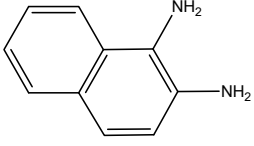
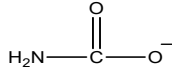
<p>313</p>	
<p>285</p>	
<p>285</p>	
<p>95</p>	
<p>74</p>	<p>+NH₂(CH₂CH₃)₂</p>

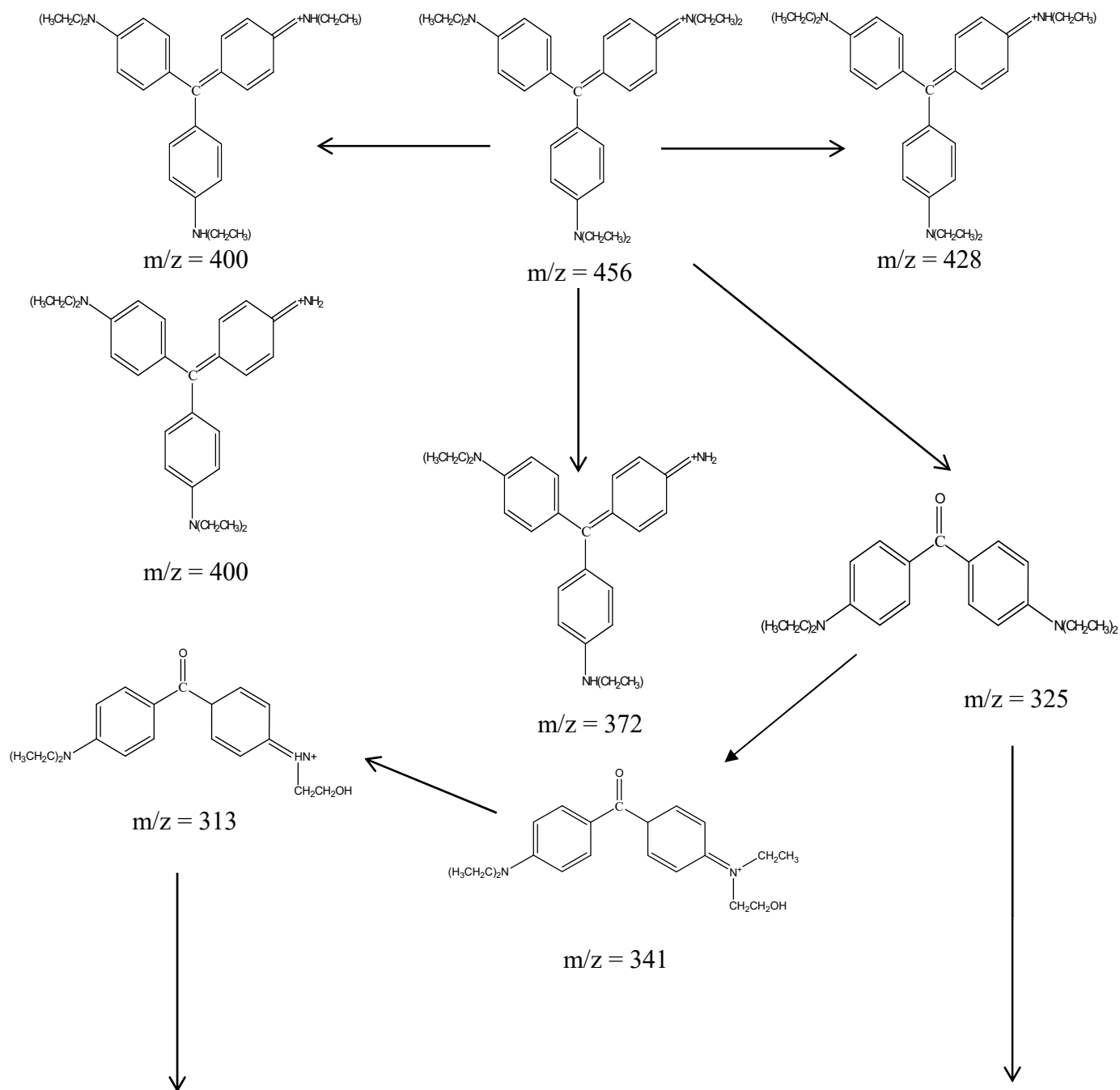
Tableau III.24 : Structures moléculaires des sous-produits organiques générés lors de la dégradation du Rouge Congo par le system (CA-ZnO/UV).

m/z	Structure chimique
416	
367	
354	
350	
342	
325	

297	
283	
255	
241	
199	
171	
157	
60	

III.3.9.9. Proposition d'un mécanisme de photodégradation

Sur la base de des résultats donnés dans le tableau III.23 et III.24, nous avons proposé un mécanisme général de dégradation photocatalytique de l'Éthyle Violet et du Rouge Congo (figure III.96 et III.97). Ces mécanismes sont composés de plusieurs étapes d'hydroxylation, désulfonation, de désamination, de désalkylation et de déshydroxylation.



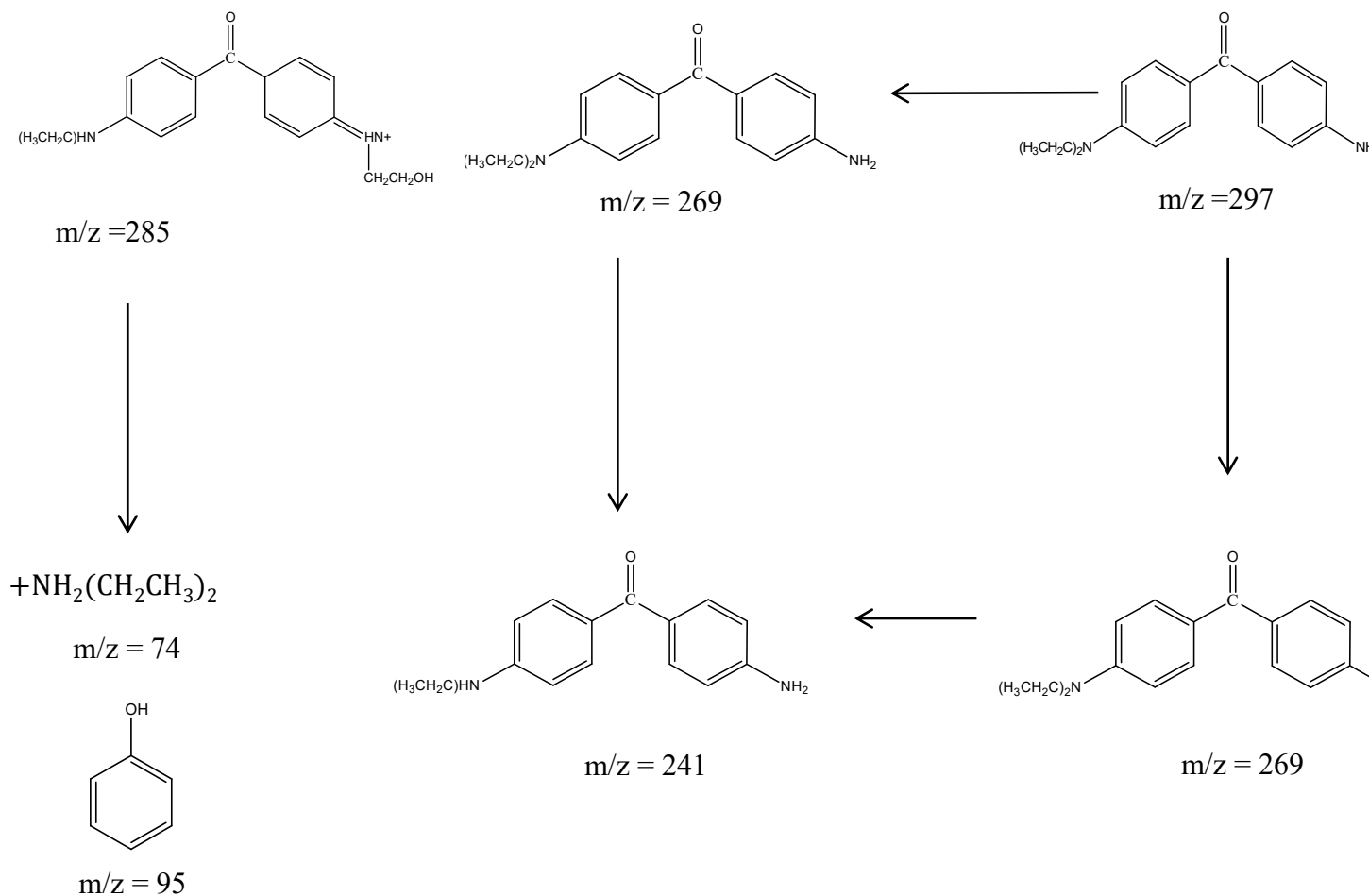
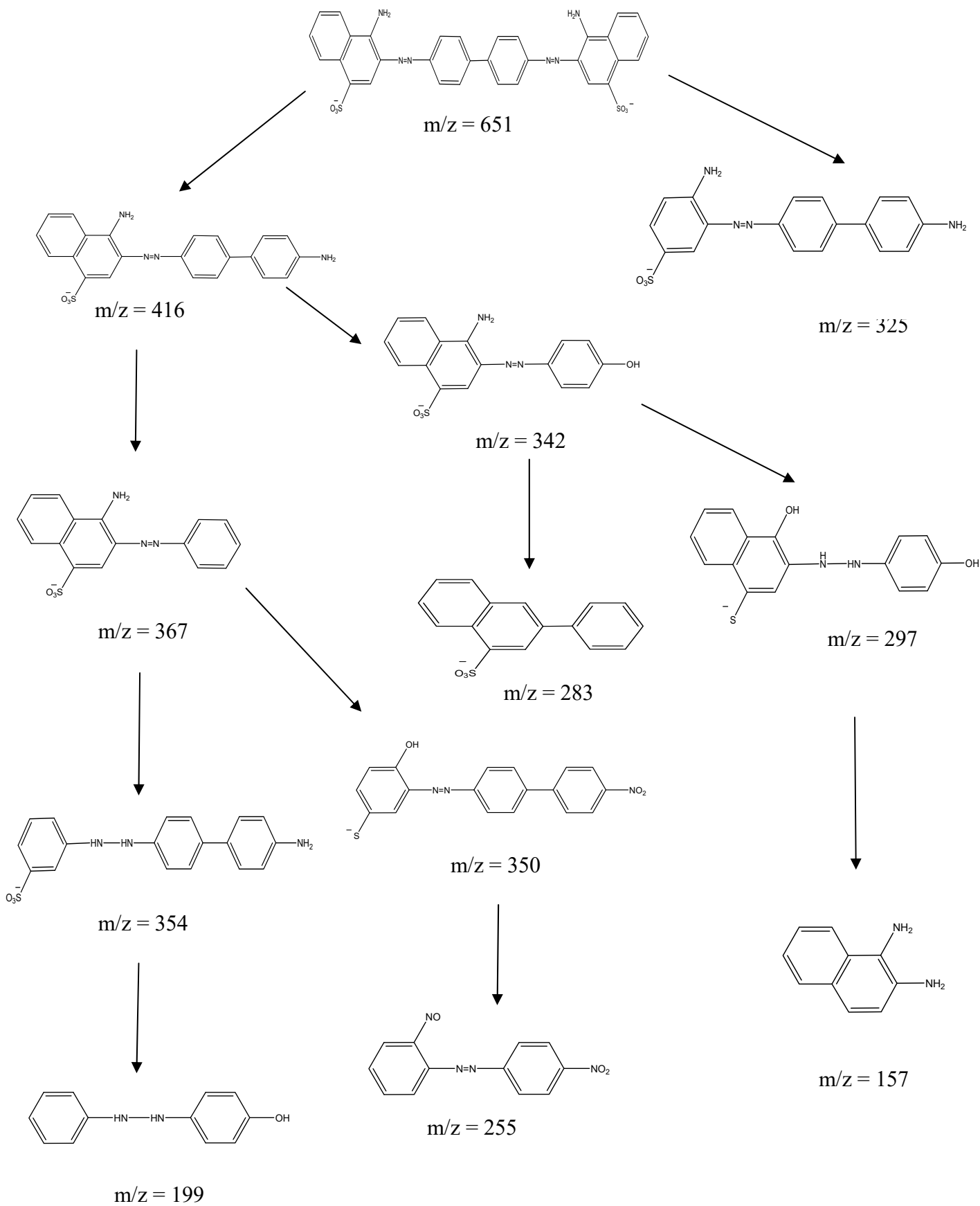


Figure.III.96 : Mécanisme de dégradation de l'Éthyle Violet par le système (CA-ZnO/UV).

Conditions expérimentales : $T^\circ = 22^\circ\text{C}$; $r = 1\text{g/l}$; pH libre ; $V_{\text{ag}} = 250$ tours/min ; UV 300 $\text{nm} < \lambda < 450$ nm.



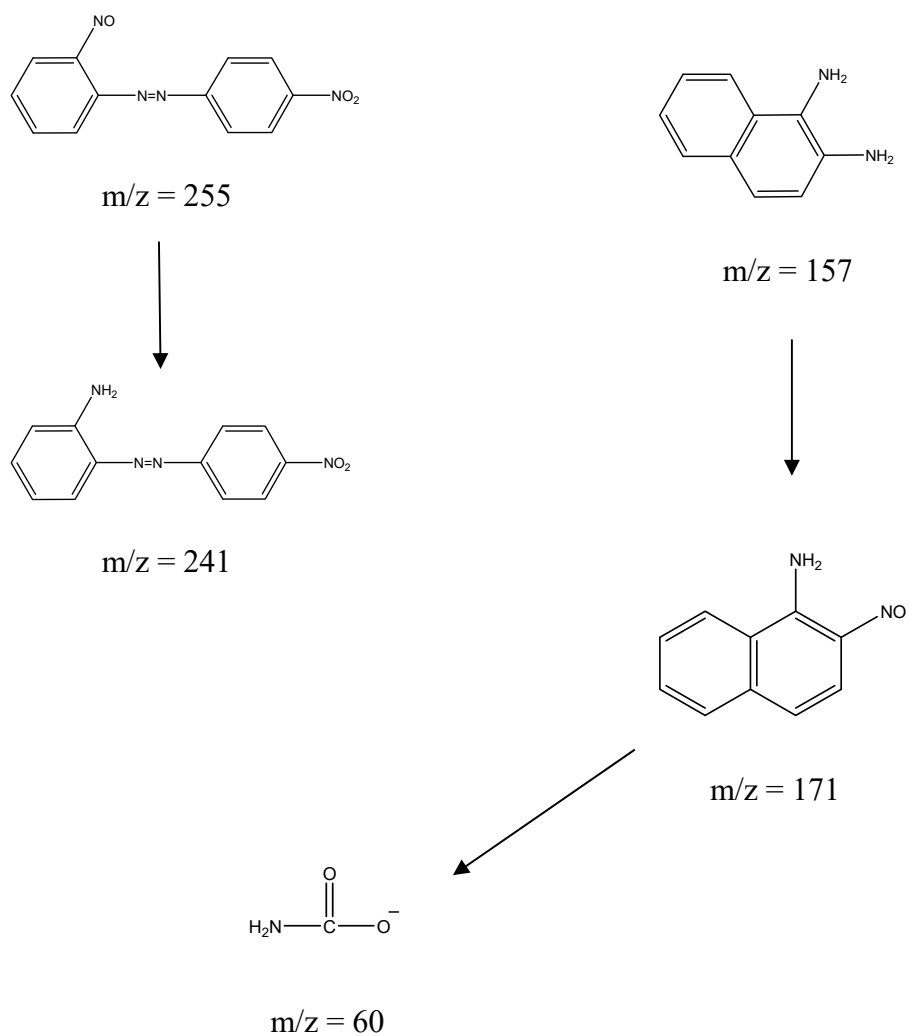


Figure.III.97: Mécanisme de dégradation du Rouge Congo par le système (CA-ZnO/UV).
 Conditions expérimentales : $T^\circ = 22^\circ\text{C}$; $r = 1\text{g/l}$; pH libre ; $V_{ag} = 250\text{ tours/min}$; $\text{UV } 300\text{ nm} < \lambda < 450\text{ nm}$.

III.3.10. Conclusion

A l'issu de ces travaux nous pouvons déduire que :

- Le nouveau matériau photocatalytique est efficace dans le processus la dégradation des deux colorants l'Éthyle Violet et le Rouge Congo séparés et mélangés. De plus il présente l'avantage d'être moins coûteux.
- La dégradation photocatalytique des deux colorants est toujours corrélée à l'adsorption sur le catalyseur ;
- La photodégradation dépend de la concentration initiale en colorants. La vitesse de dégradation initiale augmente en même temps que la concentration initiale du colorant augmente ;
- L'étude cinétique du processus de dégradation des deux colorants séparés et mélangés peut être décrit par une cinétique apparente d'ordre 1 ;
- Le processus de dégradation photocatalytique pourrait se produire par d'autres voies en plus de celle des radicaux $\cdot\text{OH}$ comme les trous positifs h^+ et l'oxygène singulet;
- Le carbone organique total contenu dans une solution d'Éthyle Violet ou du Rouge Congo diminue au cours du temps de traitement. La dégradation est de 76.7% pour l'Éthyle Violet et de 50.4% pour le Rouge Congo après 120 minutes d'irradiation. Ainsi, ce traitement a permis de dégrader les deux colorants et leurs intermédiaires aromatiques sauf qu'une minéralisation complète nécessite par conséquent un temps plus long ;
- Les produits intermédiaires formés lors de la dégradation photocatalytique de l'Éthyle Violet et du Rouge Congo ont été identifiés et un mécanisme de dégradation a été proposé;
- L'étude de l'adsorption et de la dégradation d'un mélange de deux colorants a montré que ces deux colorants s'adsorbent sur les mêmes sites.

III.4. DEGRADATION DE LA MONOCHLORAMINE (NH₂Cl) PAR PHOTOLYSE DIRECT ET PAR OXYDATION HOMOGENE

III.4.1. Introduction

L'objectif de cette partie est d'étudier l'élimination de NH₂Cl par des méthodes photochimiques telles que : la photolyse et les procédés d'oxydation avancés en phase homogène a savoir, H₂O₂/UV et NaOCl/UV. Cette partie comprendra essentiellement :

- L'étude spectrale par UV-Visible dans le domaine [200 nm - 800 nm].
- L'élimination de la monochloramine par photolyse directe en utilisant une lampe à basse pression (BP) (254 nm) et une lampe à moyenne pression (MP) (200 - 600 nm).
- La génération des radicaux [•]OH par les systèmes H₂O₂/UV et NaOCl/UV avec les deux lampes de types (BP) et (MP), nécessaires à l'oxydation.
- La photodegradation homogène de la monochloramine par le système H₂O₂/UV utilisant les lampes (BP) et (MP).
- La photodegradation homogène de la monochloramine par le système NaOCl/UV utilisant les memes types de lampes (BP) et (MP).
- Les photoproduits de la dégradation de la monochloramine par les différents systèmes.
- L'étude de la cinétique du processus de dégradation.

III.4.2. Etude spectrale de différentes solutions par UV-Visible

L'étude UV-visible du peroxyde d'hydrogène (H₂O₂), de l'hypochlorite de sodium (NaOCl), de la monochloramine (NH₂Cl) et de l'hydroxyde d'ammonium (NH₄OH) a été effectuée à l'aide d'un spectrophotomètre de type « *Hach Lange DR-5000* » (figures.III.98).

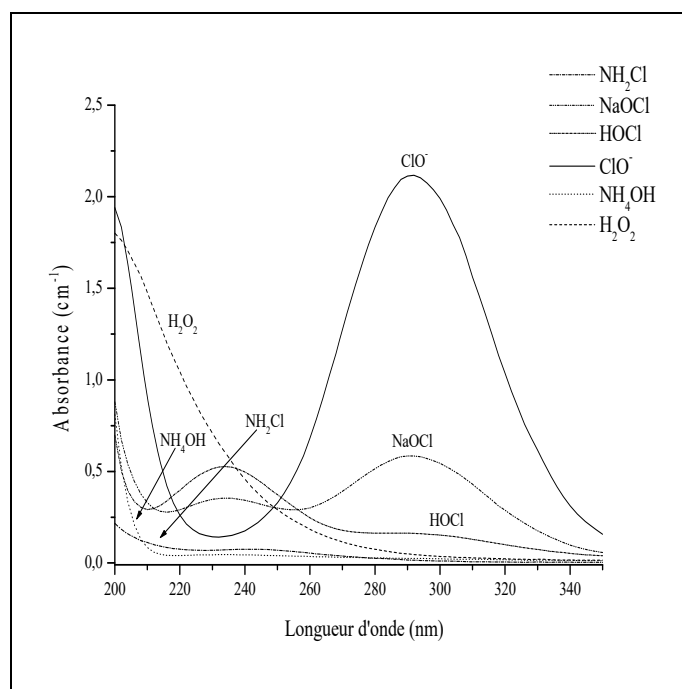


Figure.III.98: Spectres UV-visible de : NaOCl (ClO^-) (10^{-2}M ; $\text{pH}=10.67$); NaOCl (HOCl) (10^{-2}M ; $\text{pH}=4.8$); NaOCl (50% HOCl , 50% ClO^-) (10^{-2}M ; $\text{pH}=7.2 \approx \text{pKa}=7.5$); NH_2Cl (6 ppm ; $\text{pH}=10.67$); H_2O_2 (10^{-2}M ; $\text{pH}=6.20$); NH_4OH (10^{-2}M ; $\text{pH}=10.70$).

L'acide hypochloreux et l'ion hypochlorite ($\text{HOCl} / \text{ClO}^-$), qui sont deux formes du NaOCl à un pH neutre, absorbent le rayonnement UV dans un domaine de longueurs d'onde compris entre 200 et 360 nm. Le spectre de HOCl présente donc deux bandes où la première est localisée à 234 nm ($\epsilon \approx 52,6 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) alors que la seconde est située autour de 300 nm ($\epsilon \approx 15,3 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$). En outre, la forme anionique ClO^- possède également une bande caractéristique centrée à 292 nm ($\epsilon \approx 211,7 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$) tandis que celle de la monochloramine (NH_2Cl , 6 ppm) est située à 244 nm ($\epsilon \approx 643,77 \text{ M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$). Le spectre UV-Vis de la monochloramine ainsi obtenu corrobore parfaitement avec celui rapporté par la littérature [Gray E.T., *et al.*, 1978], [Qiang Z., *et al.*, 2004]. Le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) et l'hydroxyde d'ammonium (NH_4OH) ne montrent pas de bandes d'absorptions maximales mais absorbent dans la région UV comprise entre 200 nm et 300 nm. En général, nous pouvons conclure que tous ces composés présentent une absorption dans la région UV.

III.4.3. Photolyse direct de la monochloramine (NH₂Cl) par lampe de mercure Basse Pression (BP) et Moyenne Pression (MP)

Le travail présenté dans cette section porte essentiellement sur la photolyse directe de la monochloramine. Pour cela, nous avons utilisé successivement les lampes BP (254 nm) et MP (200-600 nm) et deux concentrations initiales, soient : 6 ppm et 12 ppm. En outre, la méthode dite DPD (N, N-Diéthyl-Phénylène-Diamine), a été utilisée pour le dosage des concentrations résiduelles des échantillons prélevés. Les résultats représentés sur les figures. III.99 et III.100 indiquent qu'une dégradation presque totale de la monochloramine est obtenue par photolyse directe par ces deux types de lampes. Ainsi, on observe que le taux de photodécomposition de celle-ci est de 97% au bout 12 min en utilisant la lampe moyenne pression (MP) et au bout de 40 min en utilisant cette fois la lampe basse pression (BP) et ce pour les deux concentrations citées précédemment. Il est important de mentionner, qu'à l'obscurité, la monochloramine est relativement stable quelle que soit la concentration. Les spectres d'absorption et de photolyse directe de la monochloramine par la lampe (BP) et la lampe (MP) reportés dans les figures.III.101 et III.102, montrent des différences, principalement, pour la lampe (BP) où l'on observe une baisse d'intensité dans la bande la caractérisant à 244 nm et la formation d'une autre à 200 nm tandis qu'en présence de la lampe (MP), on constate la formation d'une bande à 220 nm et également une diminution de celle de la monochloramine à 244 nm. De ces spectres, nous pouvons déduire que le mécanisme utilisé pour la photolyse de la monochloramine avec la lampe (BP) est différent de celui obtenu avec la lampe (MP).

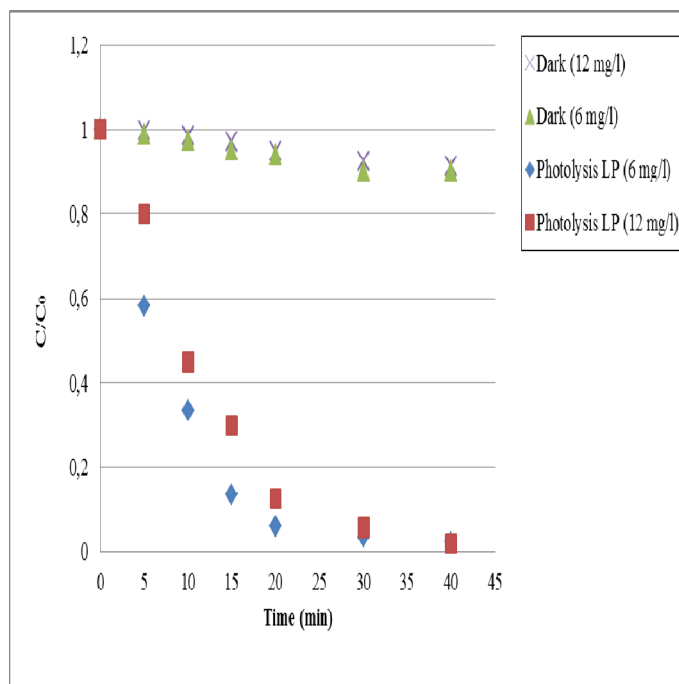


Figure.III.99 : Photolyse direct de la monochloramine (NH_2Cl) (6 et 12 ppm) par la lampe (BP). Conditions expérimentales : $T^\circ = 22^\circ C$; $pH = 9.69$; $V_{ag} = 250$ tours/min ; UV (254 nm).

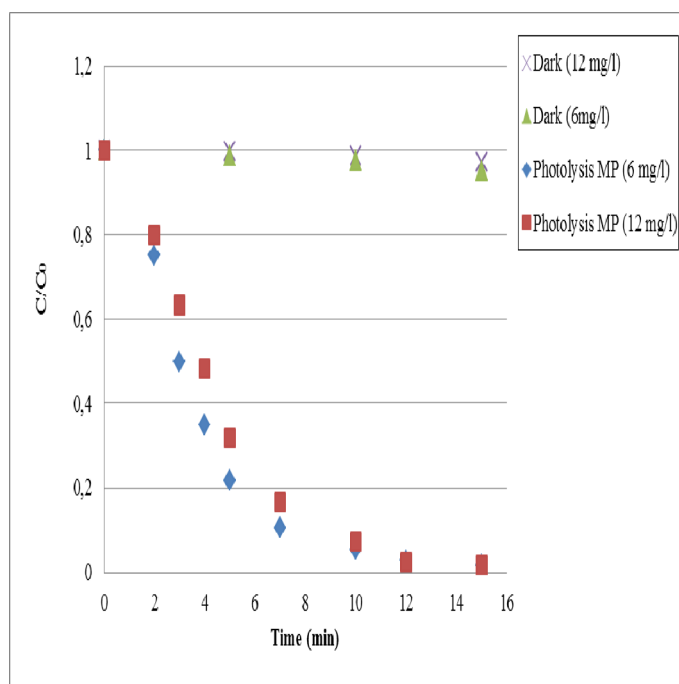


Figure.III.100 : Photolyse direct de la monochloramine (NH_2Cl) (6 et 12 ppm) par la lampe (MP). Conditions expérimentales : $T^\circ = 22^\circ C$; $pH = 9.69$; $V_{ag} = 250$ tours/min ; UV (200 - 600 nm).

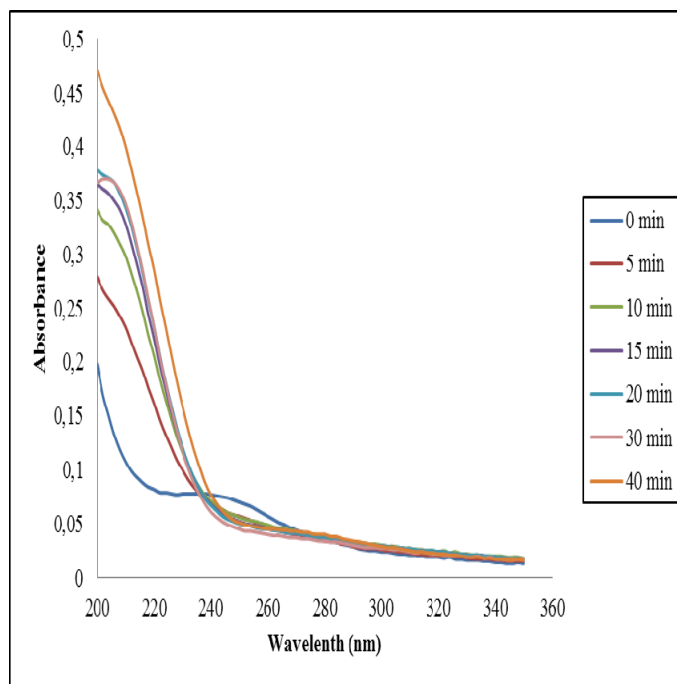


Figure.III.101 : Evolution spectrale de la photolyse directe de la monochloramine (NH_2Cl) (6 ppm) par la lampe (BP). Conditions expérimentales : $T^\circ = 22^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 9.69$; $V_{ag} = 250$ tours/min ; UV (254 nm).

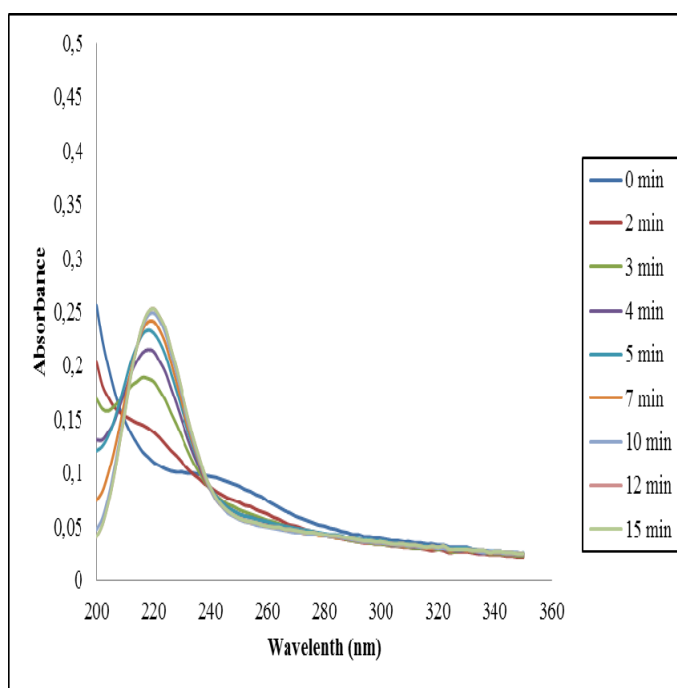


Figure.III.102 : Evolution spectrale de la photolyse directe de la monochloramine (NH_2Cl) (6 ppm) par la lampe (MP). Conditions expérimentales : $T^\circ = 22^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 9.69$; $V_{ag} = 250$ tours/min ; UV (200 - 600 nm).

III.4.4. Production des radicaux ($\cdot\text{OH}$) par les différents systèmes homogènes ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}_{\text{MP}}$, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}_{\text{BP}}$, $\text{NaOCl}/\text{UV}_{\text{MP}}$ et $\text{NaOCl}/\text{UV}_{\text{BP}}$)

La figure.III.103 montre les changements des spectres de la photoluminescence (PL) d'une solution de l'acide téréphtalique (AT) en présence de H_2O_2 et de NaOCl à l'obscurité, sous irradiation UV en présence des deux lampes (BP) et (MP) et pour un temps d'irradiation de 10 minutes. Tout d'abord aucun signal de (PL) n'est observé en absence d'irradiation par la lumière UV. Par ailleurs, la plus forte intensité détectée en PL à 425 nm, est observée avec le système $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}_{\text{MP}}$ tandis que la plus basse l'est avec le système $\text{NaOCl}/\text{UV}_{\text{BP}}$. De ces résultats, on peut déduire que la production des radicaux ($\cdot\text{OH}$) par les différents systèmes se produit selon l'ordre suivant : $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}_{\text{MP}} > \text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}_{\text{BP}} > \text{NaOCl}/\text{UV}_{\text{MP}} > \text{NaOCl}/\text{UV}_{\text{BP}}$. Cela peut être expliqué par la haute énergie fournie par la lampe (MP) et qui entraîne une dissociation rapide de H_2O_2 ou de NaOCl et la génération du radical de l'acide téréphtalique ($\text{TA}\cdot$) lequel est plus facilement formé en présence du radical ($\cdot\text{OH}$) que le radical ($\text{Cl}\cdot$) (figure 104). On peut conclure que quel que soit le type de la lampe d'irradiation utilisée (BP ou MP), le système $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ génère une plus grande quantité des radicaux ($\cdot\text{OH}$) comparativement au système NaOCl/UV , pour une concentration de 5 ppm de H_2O_2 ou de NaOCl et à $\text{pH} = 8.78$.

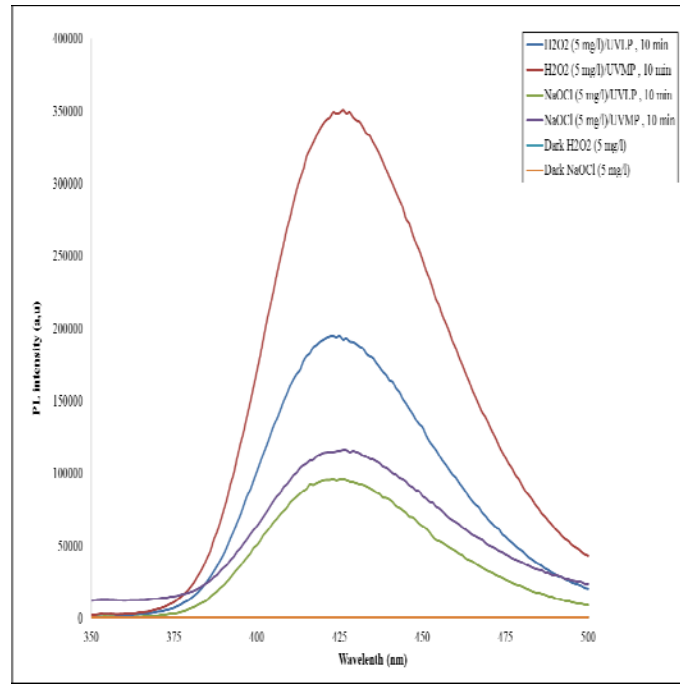
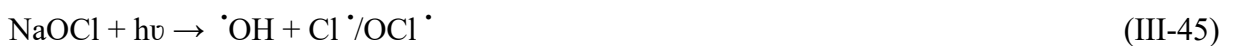


Figure.III.103 : Spectres de la photoluminescence (PL) de l'acide téréphtalique (TA) à l'obscurité : (5ppm de H₂O₂), (5ppm NaOCl), après 10 min d'irradiation UV: H₂O₂ /UV_{BP}, H₂O₂/ UV_{MP}, NaOCl/UV_{BP} et NaOCl/UV_{MP}. Conditions expérimentales : T° = 22°C ; pH =8.78 ; V_{ag} = 250 tours/min.

Les réactions chimiques de la fluorescence produites entre l'acide téréphtalique (AT) et le radical ([•]OH) sont de la forme suivante:



Le composé 2-OHTA peut être produit seulement que par la réaction entre les radicaux ([•]OH) et le radical intermédiaire de l'acide téréphtalique (AT[•]) où ce dernier est formé au préalable par réaction en présence des radicaux libres (Cl[•]) et ([•]OH) (figure.III.104).

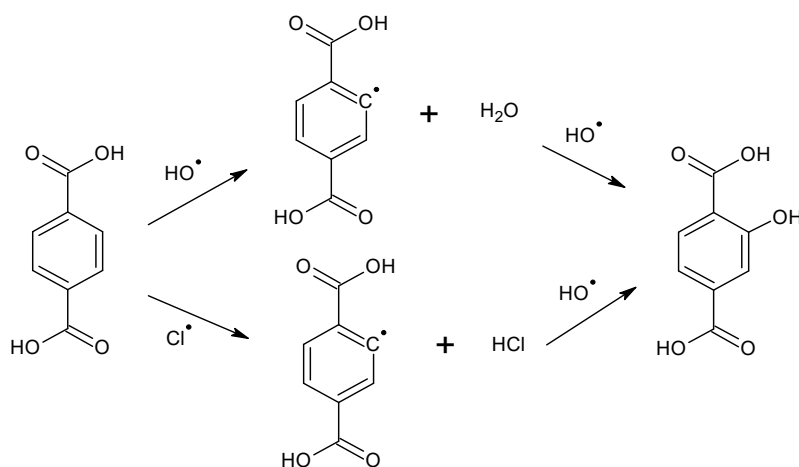
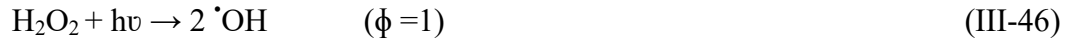


Figure.III.104 : Schéma du mécanisme réactionnel de l'acide téréphtalique avec les radicaux libre ($\cdot\text{OH}$) et ($\text{Cl}\cdot$).

III.4.5. Photodégradation de la monochloramine (NH_2Cl) par les systèmes $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}_{\text{MP}}$ et $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}_{\text{BP}}$

Les résultats de la dégradation de la monochloramine (6 ppm et 12 ppm) sous irradiation UV_{BP} et UV_{MP} et en présence du peroxyde d'hydrogène (en dosage continue pour maintenir une concentration constante de ce dernier 5 ppm, sont présentés dans les figures III.105 -III.108. Ces résultats indiquent que la dégradation est plus rapide et plus efficace en présence de H_2O_2 pour les deux lampes comparativement à la photolyse directe. Nous avons constaté que seulement 10 minutes ont été nécessaires pour d'obtenir un taux d'élimination de l'ordre de 99% d'une solution de monochloramine à 6 ppm en utilisant la lampe (MP) et que d'autre part 30 min l'ont été en utilisant la lampe (BP). Il semble également que durant les premières minutes et en présence de H_2O_2 , la cinétique de dégradation est beaucoup plus importante par comparaison à celle obtenue par photolyse directe et ce pour les deux types de lampes (MP) et (BP). Ces résultats peuvent être également interprétés en considérant l'absorption de H_2O_2 à 254 nm laquelle conduit à une rapide dissociation de ce produit engendrant donc une production importante de radicaux ($\cdot\text{OH}$). Ces entités sont des oxydants non sélectifs et puissants et décomposent la monochloramine très rapidement [Legrini O., *et al.*, 1993], [Bolton J.R., *et al.*, 1994] :



Où on rappelle que ϕ est le rendement quantique homolytique de la photodissociation de l' H_2O_2 ,



Par ailleurs, il est important d'indiquer qu'à l'obscurité, la monochloramine reste stable en présence de H_2O_2 . L'évolution spectrale UV-Visible de la dégradation de la monochloramine (NH_2Cl) par $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}_{\text{MP}}$ et $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}_{\text{BP}}$, montrent une diminution de la bande qui caractérise notre substrat à 244 nm et la formation d'un point isosbestique à 237 nm où toutes les espèces chimiques ont le même coefficient d'extinction molaire (ϵ) (figures.III.109 et III.110). Nous observons aussi que la bande formée à 220 nm lors de la photolyse directe avec la lampe MP, disparaît avec le system $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}_{\text{MP}}$. Ce fait est attribué probablement à l'action oxydative des radicaux $\cdot\text{OH}$ (figure.III.109 et III.110).

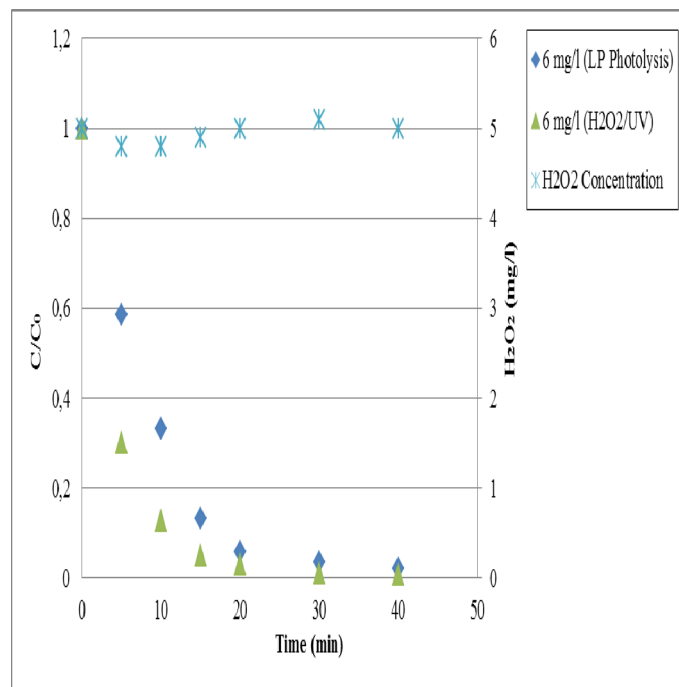


Figure.III.105 : Photolyse directe (UV_{BP}) et photodegradation par le system ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}_{\text{BP}}$) de la monochloramine (NH_2Cl) (6 ppm) avec une concentration constante de H_2O_2 (5 ppm). Conditions expérimentales : $T^\circ = 22^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 9.69$; $V_{\text{ag}} = 250$ tours/min ; UV (254 nm).

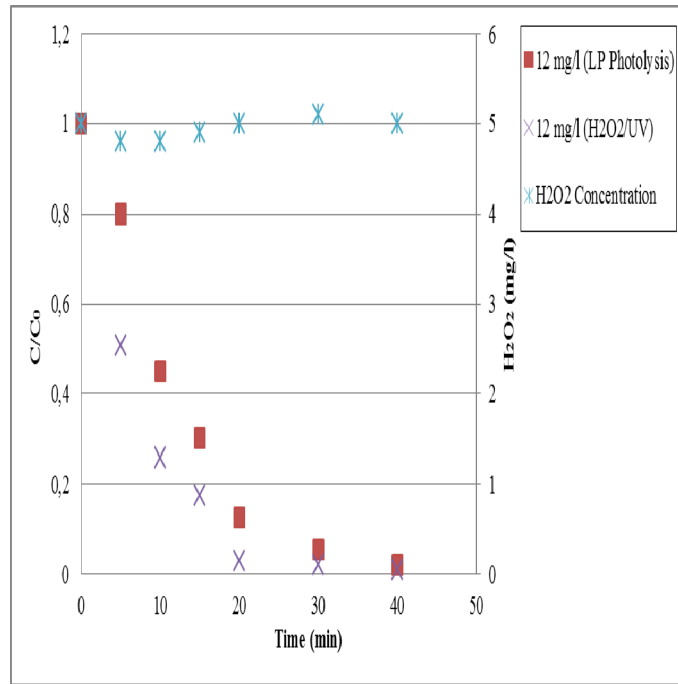


Figure.III.106 : Photolyse directe (UV_{BP}) et photodegradation par le system (H_2O_2/UV_{BP}) de la monochloramine (NH_2Cl) (12 ppm) avec une concentration constante de H_2O_2 (5 ppm). Conditions expérimentales : $T^\circ = 22^\circ C$; $pH = 9.69$; $V_{ag} = 250$ tours/min ; UV (254 nm).

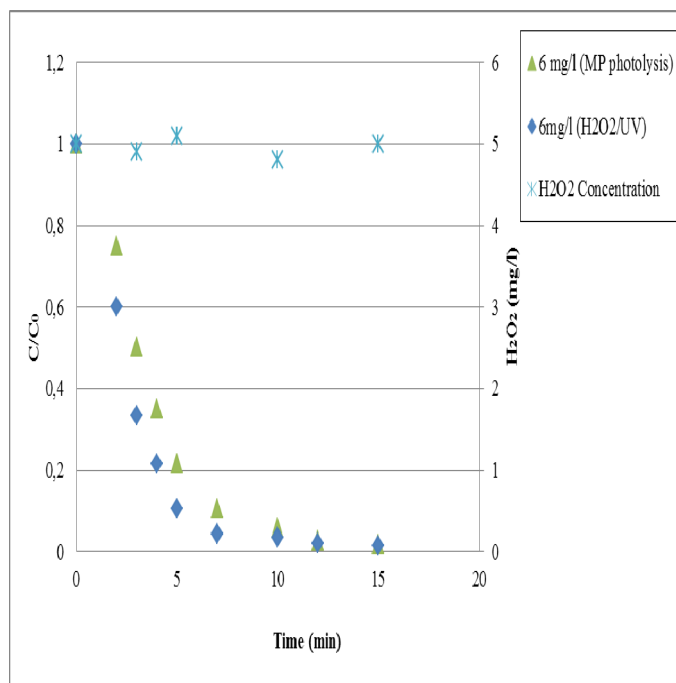


Figure.III.107 : Photolyse directe (UV_{MP}) et photodegradation par le system (H_2O_2/UV_{MP}) de la monochloramine (NH_2Cl) (6 ppm) avec une concentration constante de H_2O_2

(5 ppm). Conditions expérimentales : $T^{\circ} = 22^{\circ}\text{C}$; $\text{pH} = 9.69$; $V_{ag} = 250$ tours/min ; UV (200 - 600 nm).

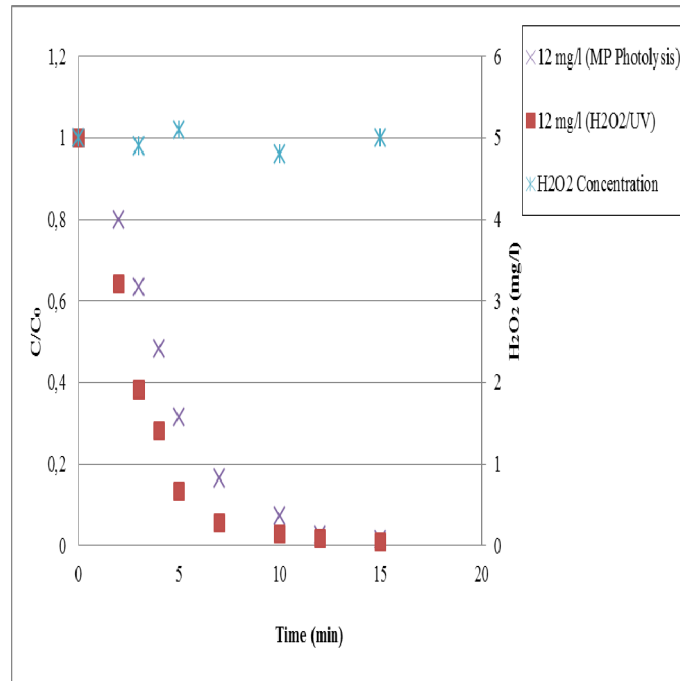


Figure.III.108 : Photolyse directe (UV_{MP}) et photodegradation par le system (H_2O_2/UV_{MP}) de la monochloramine (NH_2Cl) (12 ppm) avec une concentration constante de H_2O_2 (5 ppm). Conditions expérimentales : $T^{\circ} = 22^{\circ}\text{C}$; $\text{pH} = 9.69$; $V_{ag} = 250$ tours/min ; UV (200 - 600 nm).

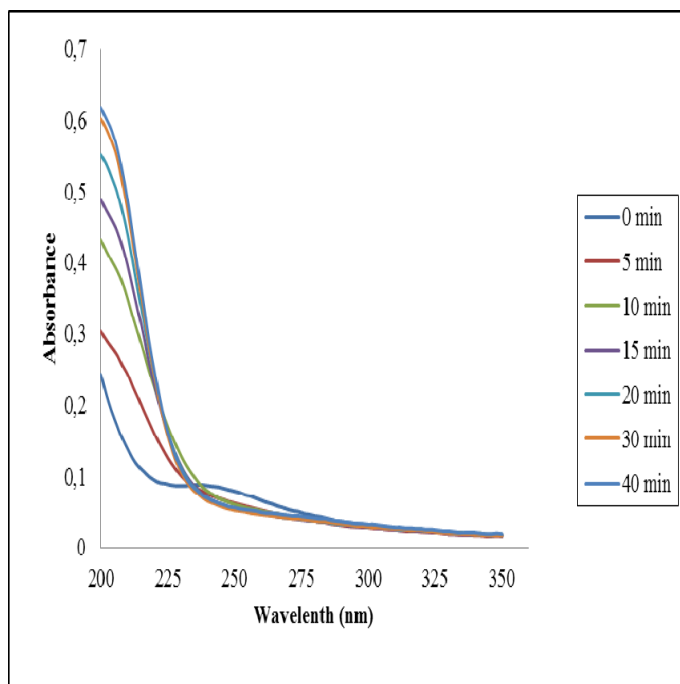


Figure.III.109 : Evolution spectrale de la photodegradation de la monochloramine (NH₂Cl) (6 ppm) par le system (H₂O₂/UV_{BP}). Conditions expérimentales : T° = 22°C ; pH =9.69 ; V_{ag} = 250 tours/min ; UV (254 nm).

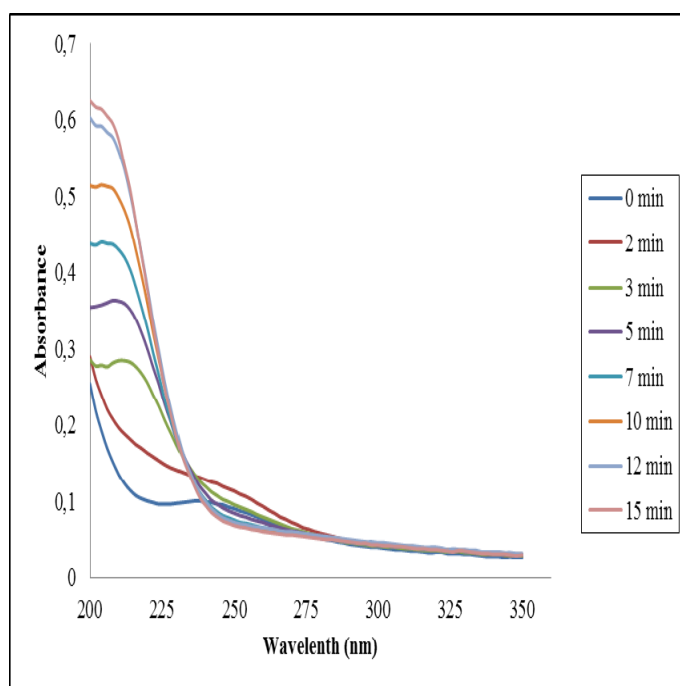
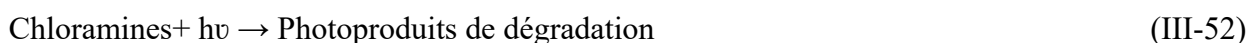
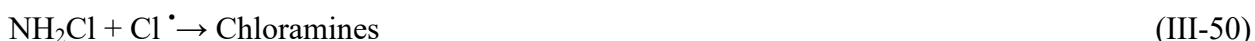


Figure.III.110: Evolution spectrale de la photodegradation de la monochloramine (NH₂Cl) (6 ppm) par le system (H₂O₂/UV_{MP}). Conditions expérimentales : T° = 22°C ; pH =9.69 ; V_{ag} = 250 tours/min ; UV (200 - 600 nm).

III.4.6. Photodégradation de la monochloramine (NH₂Cl) par les systèmes NaOCl/UV_{MP} et NaOCl/UV_{BP} et l'effet du NaHCO₃

Les figures III.111, III.112, III.113 et III.114 montrent les résultats des expériences de photodégradation de la monochloramine (6 et 12 ppm) par les systèmes NaOCl/UV_{BP} et NaOCl/UV_{MP} où NaOCl est en dosage continue afin de maintenir une concentration constante de 5 ppm durant l'expérience en absence et en présence d'un piègeur des radicaux hydroxyles ([•]OH) : NaHCO₃ (10⁻¹ M). Quant au rendement d'élimination de NH₂Cl obtenu par photolyse directe ou par photooxydation engageant le système NaOCl/UV indépendamment du type de lampe utilisée (moyenne ou basse pressions), on ne constate aucune différence significative par rapport à la photolyse directe malgré la production radicaux hydroxyles ([•]OH). De plus en présence du NaHCO₃ (10⁻¹ M), on remarque que la dégradation devient de plus en plus lente (plus lente même que la photolyse directe). Ces résultats peuvent être expliqués par la non efficacité des radicaux ([•]OH) en raison de la formation du radical de l'anion carbonate [Weeks J.L., *et al.*, 1966] et aussi par le rôle important du radical (Cl[•]) qui n'est pas piégé par NaHCO₃ et qui peut former des différents types de chloramines tels que : la mono, di et tri chloramine lesquelles sont à leur tour dégradés par photolyse directe. Ce qui rend donc la cinétique de disparition plus lente. Le piégeage de radicaux ([•]OH) entraîne la formation d'anions inactif tel que : CO₃²⁻ et C₂O₇²⁻ [Guozhong Wu., *et al.*, 2002], [Haygarth K. S., *et al.*, 2010].

En absence de NaHCO₃ (piégeur des radicaux [•]OH)



En présence de NaHCO₃ (piégeur des radicaux [•]OH)



Chloramines+ $h\nu$ → Photoproduits de dégradation

(III-60)

Représentée en figure.III.115, l'évolution spectrale de la dégradation de la monochloramine par le système NaOCl/UV_{BP} a la même allure que celle obtenue avec le système H₂O₂/UV_{BP}. Sur la base de cette constatation, on peut prédire une formation similaire des produits finaux par les deux systèmes. Ainsi, avec le procédé NaOCl/UV_{MP}, on observe la formation et la disparition d'une bande à 220 nm (figure III.116). On remarquera que cette même bande a été observée également en photolyse directe de la monochloramine en utilisant la lampe MP.

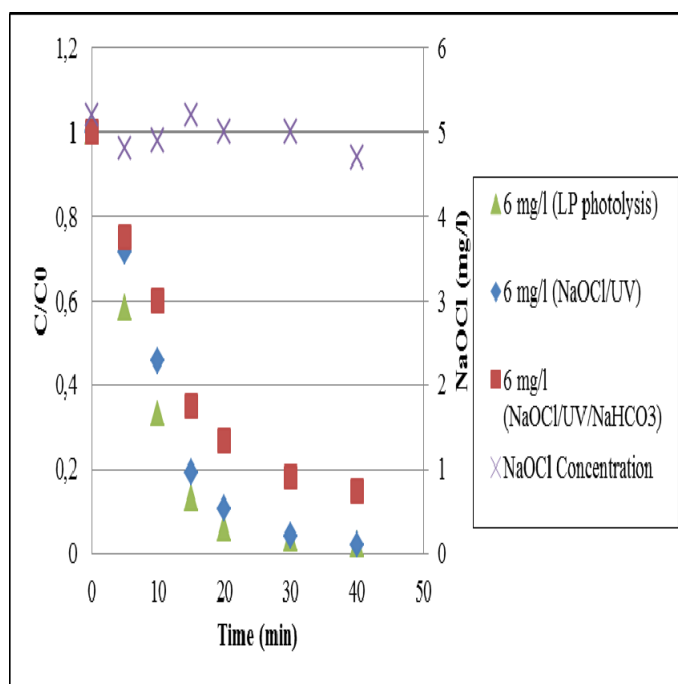


Figure.III.111 : Photolyse directe (UV_{BP}) et photodégradation par le system (NaOCl/UV_{BP}) (en présence et en absence de NaHCO₃ (10⁻¹ M)) de la monochloramine (NH₂Cl) (6 ppm) avec une concentration constante de NaOCl (5 ppm). Conditions expérimentales : T° = 22°C ; pH = 9.69 ; V_{ag} = 250 tours/min ; UV (254 nm).

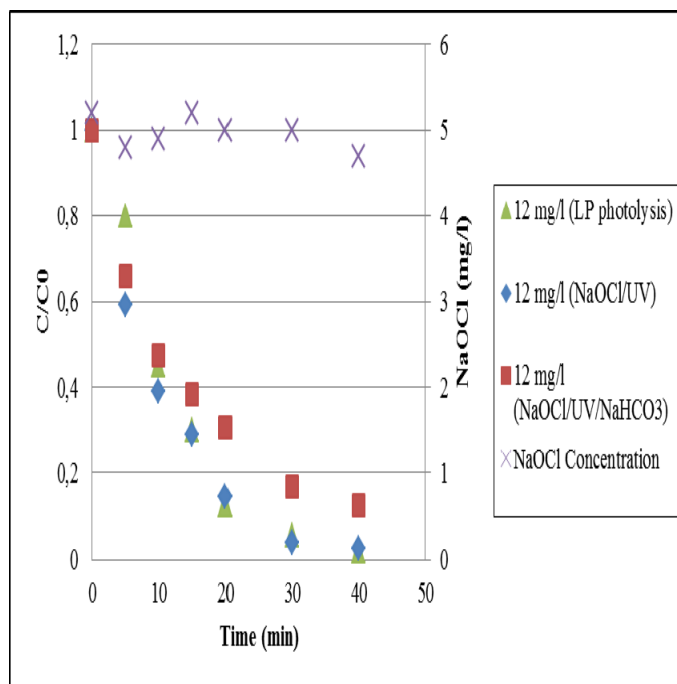


Figure.III.112 : Photolyse directe (UV_{BP}) et photodégradation par le system ($NaOCl/UV_{BP}$) (en présence et en absence de $NaHCO_3$ ($10^{-1} M$)) de la monochloramine (NH_2Cl) (12 ppm) avec une concentration constante de $NaOCl$ (5 ppm). Conditions expérimentales : $T^\circ = 22^\circ C$; $pH = 9.69$; $V_{ag} = 250$ tours/min ; UV (254 nm).

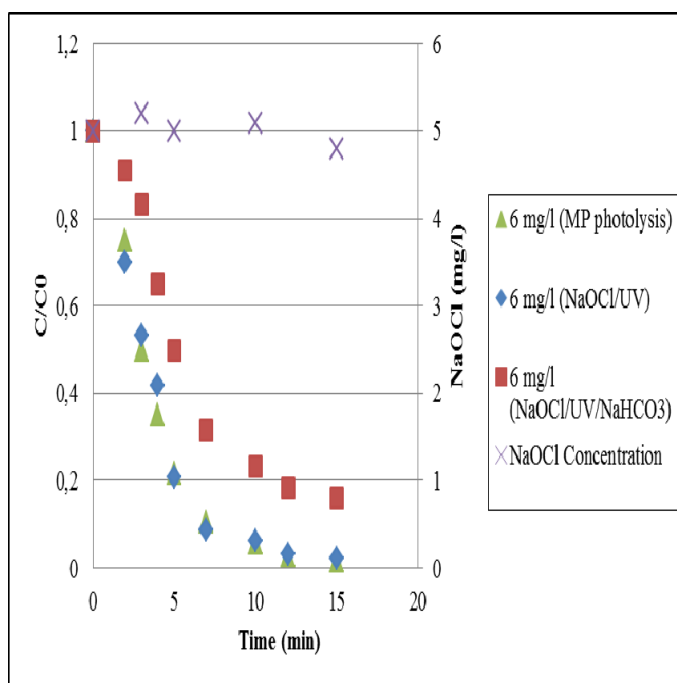


Figure.III.113 : Photolyse directe (UV_{MP}) et photodégradation par le system ($NaOCl/UV_{MP}$) (en présence et en absence de $NaHCO_3$ ($10^{-1} M$)) de la monochloramine (NH_2Cl)

(6 ppm) avec une concentration constante de NaOCl (5 ppm). Conditions expérimentales : $T^{\circ} = 22^{\circ}\text{C}$; $\text{pH} = 9.69$; $V_{ag} = 250$ tours/min ; UV (200 - 600 nm).

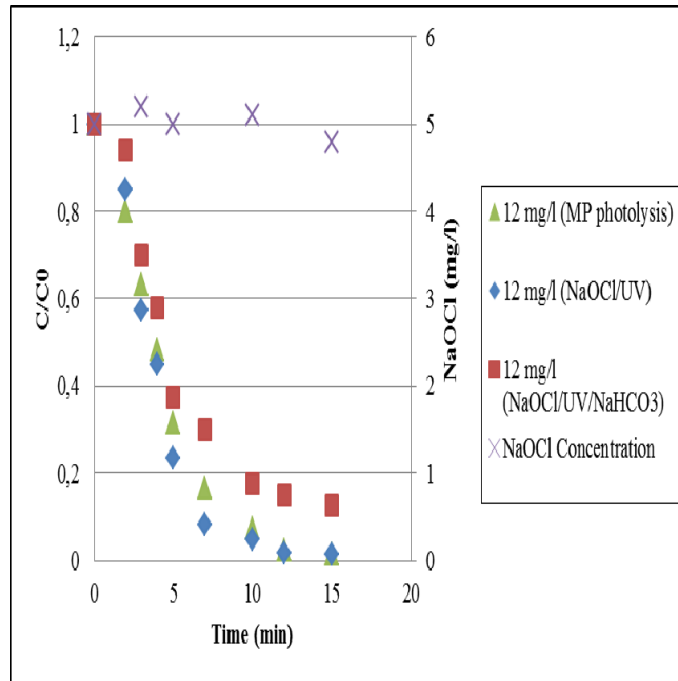


Figure.III.114 : Photolyse directe (UV_{MP}) et photodégradation par le system ($NaOCl/UV_{MP}$) (en présence et en absence de $NaHCO_3$ (10^{-1} M)) de la monochloramine (NH_2Cl) (12 ppm) avec une concentration constante de NaOCl (5 ppm). Conditions expérimentales : $T^{\circ} = 22^{\circ}\text{C}$; $\text{pH} = 9.69$; $V_{ag} = 250$ tours/min ; UV (200 - 600 nm).

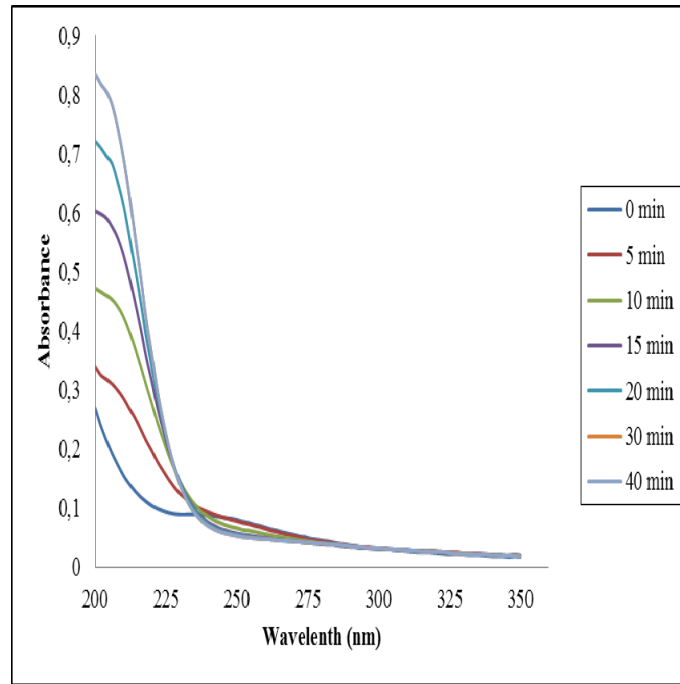


Figure.III.115 : Evolution spectrale de la photodegradation de la monochloramine (NH_2Cl) (6 ppm) par le system ($\text{NaOCl}/\text{UV}_{BP}$). Conditions expérimentales : $T^\circ = 22^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 9.69$; $V_{ag} = 250$ tours/min ; UV (254 nm).

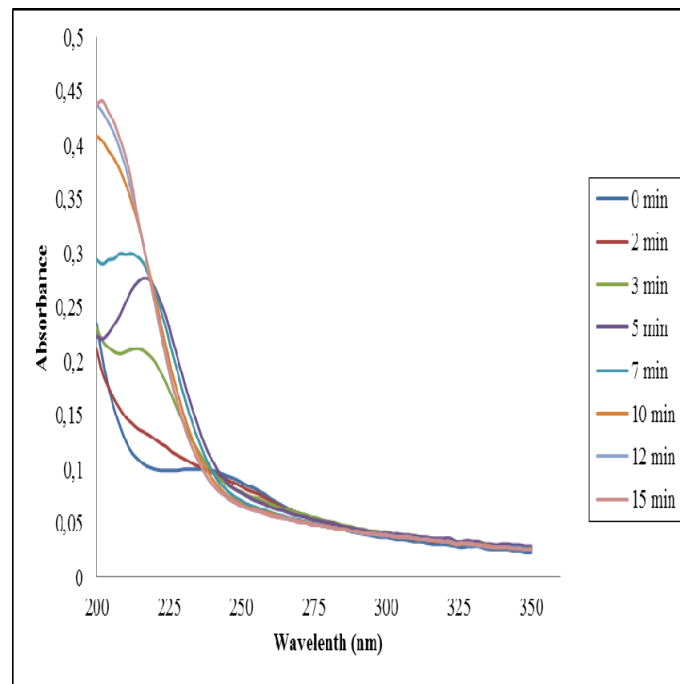


Figure.III.116 : Evolution spectrale de la photodegradation de la monochloramine (NH_2Cl) (6 ppm) par le system ($\text{NaOCl}/\text{UV}_{MP}$). Conditions expérimentales : $T^\circ = 22^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 9.69$; $V_{ag} = 250$ tours/min ; UV (200 - 600 nm).

III.4.7. Photoproduits issus de la dégradation par les différents systèmes

Les résultats obtenus montrent que les principaux produits stables résultant de la photodégradation de la monochloramine (6 et 12 ppm) par photolyse directe UV (MP et BP), par les couples $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ (BP et MP) et NaOCl/UV (BP et MP), sont les nitrates et les nitrites (figure III.117, III.118, III.119, III.120, III.121, III.122, III.123, III.124, III.125, III.126, III.127 et III.128). On constate qu'il n'y a pas eu de formation d'ammoniac dans les photoproduits de dégradation. Watts et Liden ont signalés dans leurs travaux que les produits majoritaires de la photodégradation de la monochloramine sont les nitrates et les nitrites. Il convient de mentionner que certains auteurs ont indiqué que les cations (NH^{+4}) n'ont pas été analysés au cours de leur étude [Watts, M. J., *et al.*, 2007]. De plus, d'autres auteurs ont également rapporté que lors de la photodécomposition de la monochloramine en présence d'oxygène dissous, celle-ci a conduit à la formation de nitrite en tant que produit majeur et à celle du nitrate en tant que produit minoritaire. [De Laat J., *et al.*, 2010].

La quantité la plus élevée en nitrites (NO_2^-) a été formée avec la photodécomposition de la monochloramine à 12 ppm par le système $\text{NaOCl}/\text{UV}_{\text{MP}}$ et que la plus basse en ce produit a été obtenue avec la concentration la plus faible du substrat (6 ppm) par le système $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}_{\text{BP}}$. Pour les nitrates (NO_3^-), la concentration la plus importante a été observée lors de la photodégradation de NH_2Cl (12 ppm) par le système $\text{NaOCl}/\text{UV}_{\text{BP}}$, tandis que pour la plus faible, elle a été observée par la photolyse directe de ce même produit (6 ppm) et en utilisant la lampe UV (BP). D'autres produits azotés, tels que de l'azote gazeux (N_2) et/ou l'oxyde nitreux (N_2O), peuvent également être formés. Ce qui est en accord avec les études de Li et Blatchely (2009), conformément à l'étude de la photolyse de la monochloramine à 253,7 nm.

Il est également important de noter que dans l'eau potable, les nitrites (NO_2^-) et les nitrates (NO_3^-) sont réglementées afin de prévenir ou de réduire les risques d'effets sur la santé. Les concentrations maximales de contamination "*Maximum Contaminant Levels*" (MCL) adoptée par la *US Environmental Protection Agency* pour les nitrites et les nitrates sont de l'ordre de 10 mg/l pour (NO_3^-) et de 1 mg/l pour le (NO_2^-).

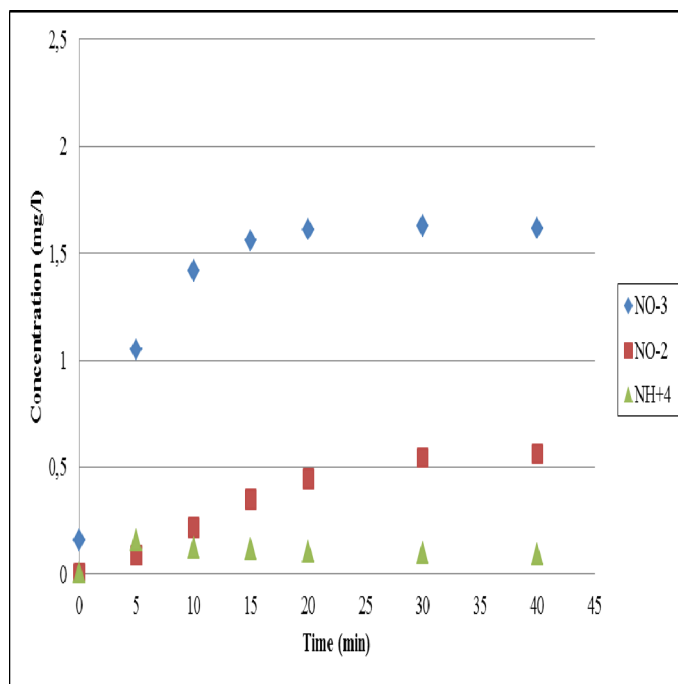


Figure.III.117 : Photodécomposition de la monochloramine (NH_2Cl) (6 ppm) par photolyse directe UV (BP). Conditions expérimentales : $T^\circ = 22^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 9.69$; $V_{ag} = 250$ tours/min ; UV (254 nm).

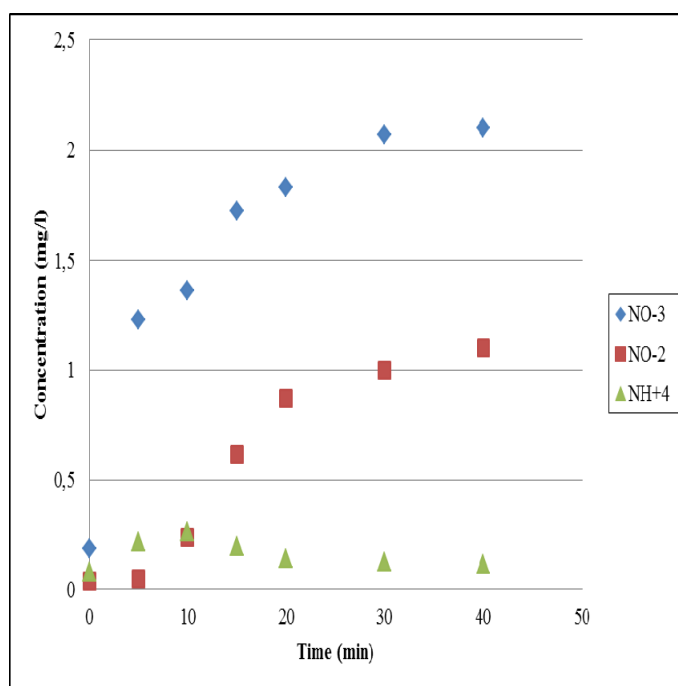


Figure.III.118: Photodécomposition de la monochloramine (NH_2Cl) (12 ppm) par photolyse directe UV (BP). Conditions expérimentales : $T^\circ = 22^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 9.69$; $V_{ag} = 250$ tours/min ; UV (254 nm).

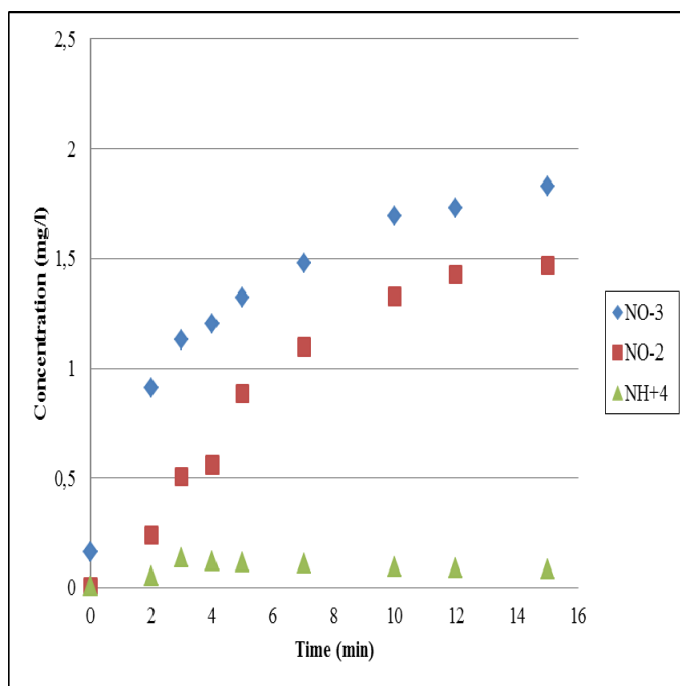


Figure.III.119 : Photodécomposition de la monochloramine (NH_2Cl) (6 ppm) par photolyse directe UV (MP). Conditions expérimentales : $T^\circ = 22^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 9.69$; $V_{ag} = 250$ tours/min ; UV (200 - 600 nm).

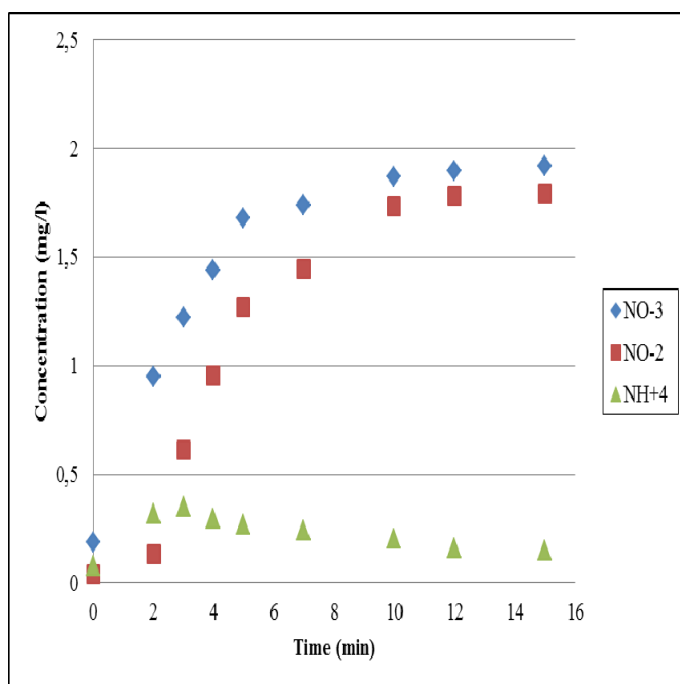


Figure.III.120 : Photodécomposition de la monochloramine (NH_2Cl) (12 ppm) par photolyse directe UV (MP). Conditions expérimentales : $T^\circ = 22^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 9.69$; $V_{ag} = 250$ tours/min ; UV (200 - 600 nm).

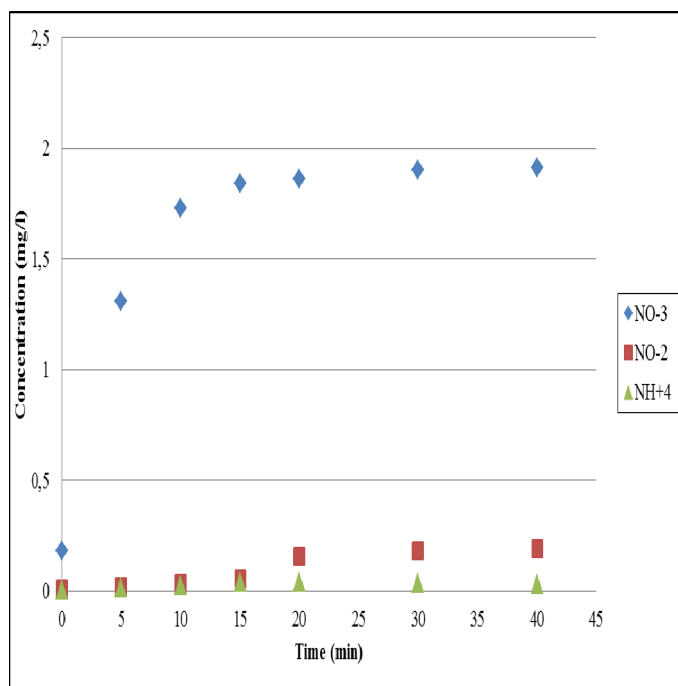


Figure.III.121: Photodécomposition de la monochloramine (NH_2Cl) (6 ppm) par le système ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}_{\text{BP}}$). Conditions expérimentales : $T^\circ = 22^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 9.69$; $V_{\text{ag}} = 250$ tours/min ; UV (254 nm).

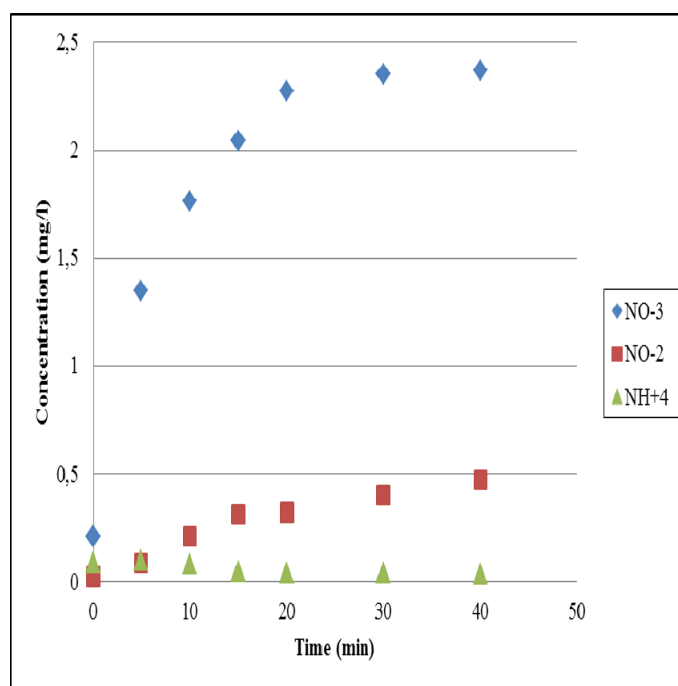


Figure.III.122: Photodécomposition de la monochloramine (NH_2Cl) (12 ppm) par le système ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}_{\text{BP}}$). Conditions expérimentales : $T^\circ = 22^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 9.69$; $V_{\text{ag}} = 250$ tours/min ; UV (254 nm).

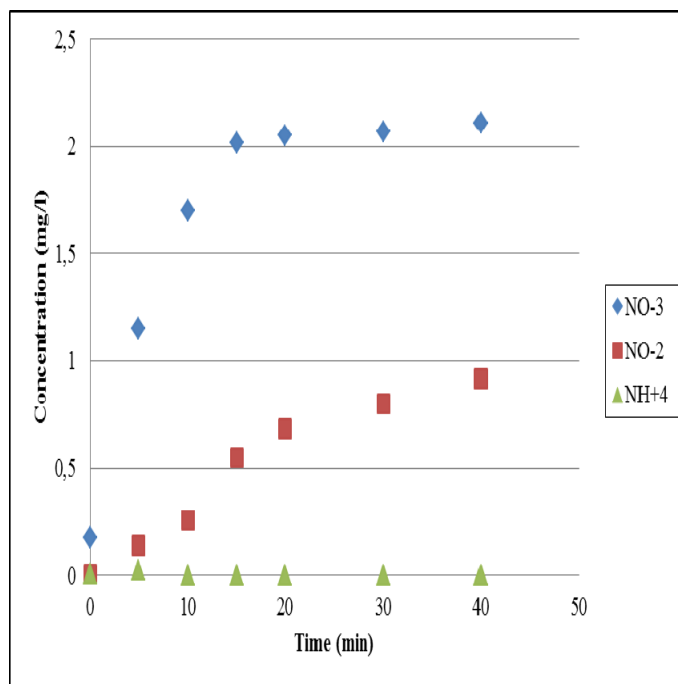


Figure.III.123: Photodécomposition de la monochloramine (NH_2Cl) (6 ppm) par le système ($\text{NaOCl}/\text{UV}_{BP}$). Conditions expérimentales : $T^\circ = 22^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 9.69$; $V_{ag} = 250$ tours/min ; UV (254 nm).

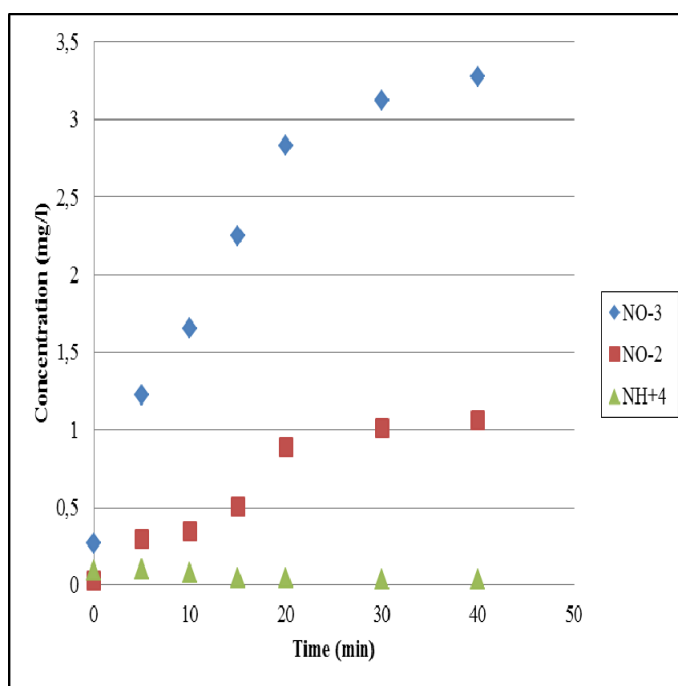


Figure.III.124: Photodécomposition de la monochloramine (NH_2Cl) (12 ppm) par le système ($\text{NaOCl}/\text{UV}_{BP}$). Conditions expérimentales : $T^\circ = 22^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 9.69$; $V_{ag} = 250$ tours/min ; UV (254 nm).

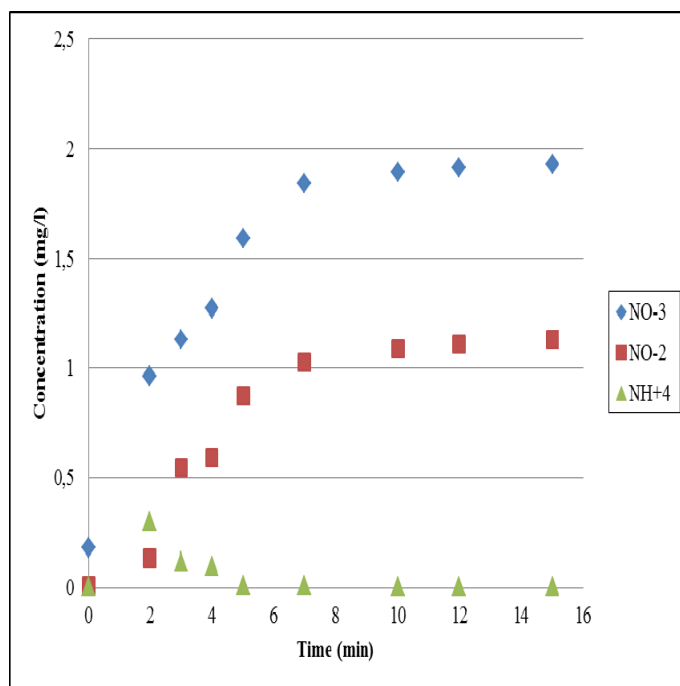


Figure.III.125: Photodécomposition de la monochloramine (NH_2Cl) (6 ppm) par le système ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}_{\text{MP}}$). Conditions expérimentales : $T^\circ = 22^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 9.69$; $V_{\text{ag}} = 250$ tours/min ; UV (200 - 600 nm).

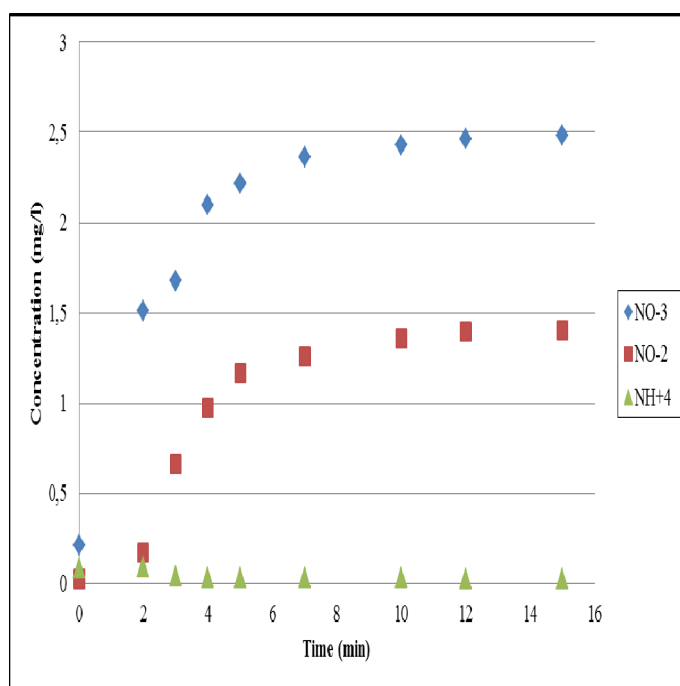


Figure.III.126: Photodécomposition de la monochloramine (NH_2Cl) (12 ppm) par le système ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}_{\text{MP}}$). Conditions expérimentales : $T^\circ = 22^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 9.69$; $V_{\text{ag}} = 250$ tours/min ; UV (200 - 600 nm).

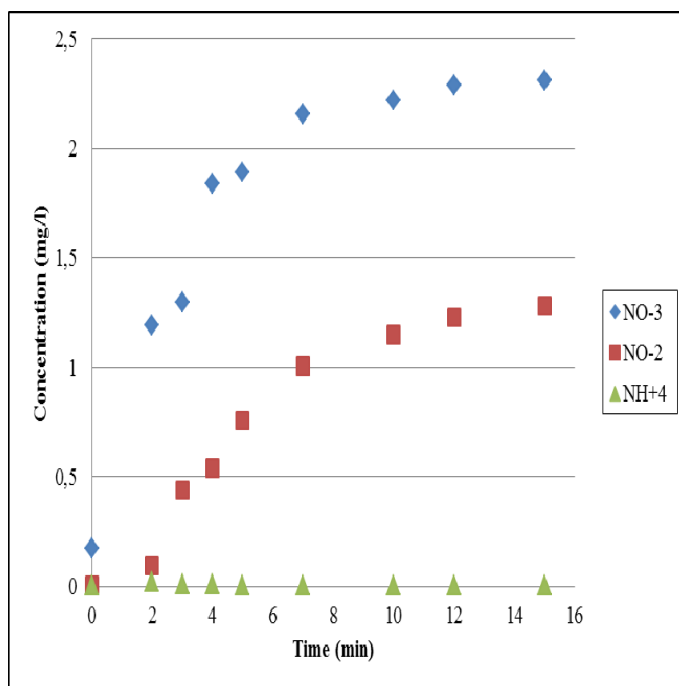


Figure.III.127: Photodécomposition de la monochloramine (NH_2Cl) (6 ppm) par le système ($\text{NaOCl}/\text{UV}_{\text{MP}}$). Conditions expérimentales : $T^\circ = 22^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 9.69$; $V_{\text{ag}} = 250$ tours/min ; UV (200 - 600 nm).

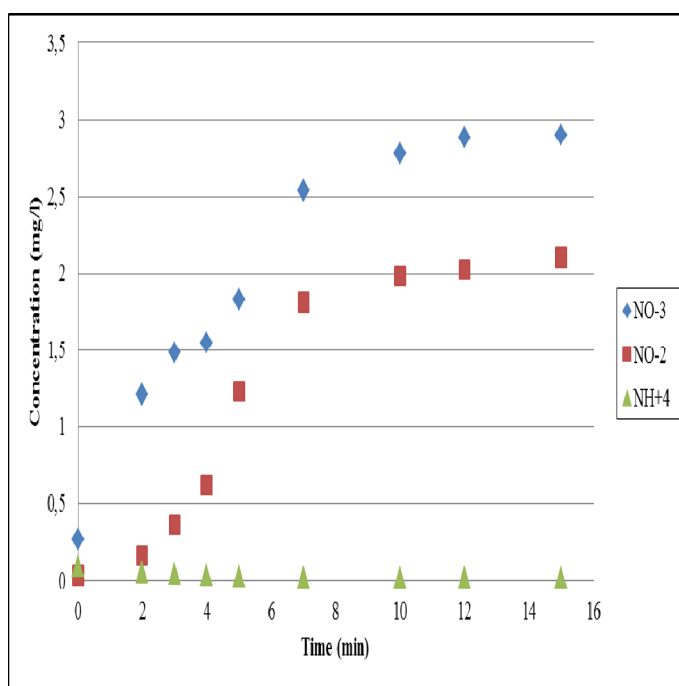


Figure.III.128: Photodécomposition de la monochloramine (NH_2Cl) (12 ppm) par le système ($\text{NaOCl}/\text{UV}_{\text{MP}}$). Conditions expérimentales : $T^\circ = 22^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 9.69$; $V_{\text{ag}} = 250$ tours/min ; UV (200 - 600 nm).

III.4.8. Etude de la cinétique de dégradation

La cinétique d'élimination de NH_2Cl a été étudiée à partir du tracé de $\ln(C/C_0)$ en fonction du temps et représentée dans les figures.III.129 ; III.130, III.131 et III.132. Ainsi, l'examen de ces figures, montre que les résultats expérimentaux sont bien décrits par une cinétique apparente d'ordre 1. En conséquence, les valeurs des constantes de vitesses k_{app} des différents systèmes pour la dégradation de la monochloramine, peuvent être déduites à partir des pentes des droites linéaires (tableau III.25). Ces résultats montrent également que la dégradation la plus rapide de la monochloramine et pour les deux concentrations soient 6 ppm et 12 ppm, a été obtenue avec le système ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}_{\text{MP}}$). L'efficacité de ce système est liée principalement à la contribution des radicaux ($\cdot\text{OH}$) produits in situ par la photolyse de H_2O_2 à 254 nm [Legrini O., *et al.*, 1993], [Bolton J.R., *et al.*, 1994], [Bircher K.G., *et al.*, 1997]. Si nous comparons les systèmes où la lampe (BP) a été utilisée, nous constatons que la dégradation par le système $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}_{\text{BP}}$ progresse plus vite que par le système $\text{NaOCl}/\text{UV}_{\text{BP}}$ en présence et en absence de (NaHCO_3). Cet ordre reste le même lors de l'utilisation de la lampe (MP) comme source d'irradiation UV. La photolyse directe par la lampe (BP) ou la lampe (MP) et les systèmes $\text{NaOCl}/\text{UV}_{\text{BP}}$ et $\text{NaOCl}/\text{UV}_{\text{MP}}$, ont conduit à des constantes de vitesse très proches en dépit de la génération des radicaux ($\cdot\text{OH}$) par le système $\text{NaOCl}/\text{UV}_{\text{BP}}$ et MP. Ce phénomène peut donc être expliqué par l'effet des radicaux ($\text{Cl}\cdot$) qui rappelle le peut former des chloramines substituées par différentes réactions radicalaires, rendant ainsi la dégradation plus lente. Cette hypothèse a été soutenue par l'ajout d'un piègeur des radicaux ($\cdot\text{OH}$) : le (NaHCO_3). Dans ce cas, les résultats obtenus montrent que le processus de dégradation devient plus long.

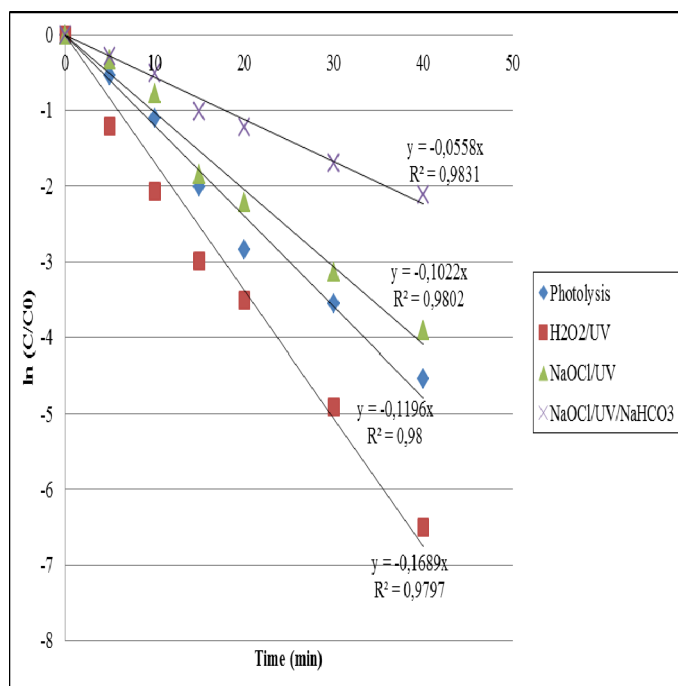


Figure.III.129 : Cinétique de la photodégradation de la monochloramine (NH_2Cl) (6 ppm) par photolyse direct UV_{BP} , ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}_{\text{BP}}$), ($\text{NaOCl}/\text{UV}_{\text{BP}}$) en présence et en absence de (NaHCO_3).
 Conditions expérimentales : $T^\circ = 22^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 9.69$; $V_{\text{ag}} = 250$ tours/min ; UV (254 nm).

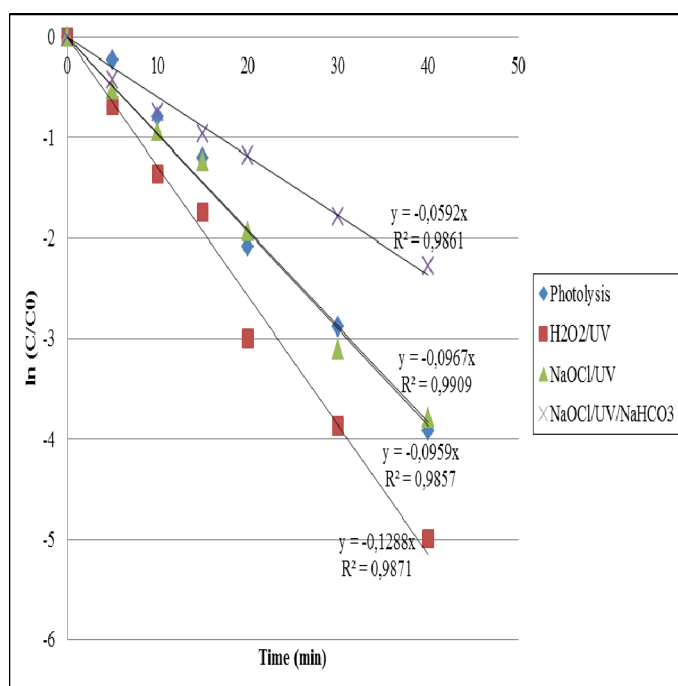


Figure.III.130 : Cinétique de la photodégradation de la monochloramine (NH_2Cl) (12 ppm) par photolyse directe UV_{BP} , ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}_{\text{BP}}$), ($\text{NaOCl}/\text{UV}_{\text{BP}}$) en présence et en absence de (NaHCO_3).
 Conditions expérimentales : $T^\circ = 22^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 9.69$; $V_{\text{ag}} = 250$ tours/min ; UV (254 nm).

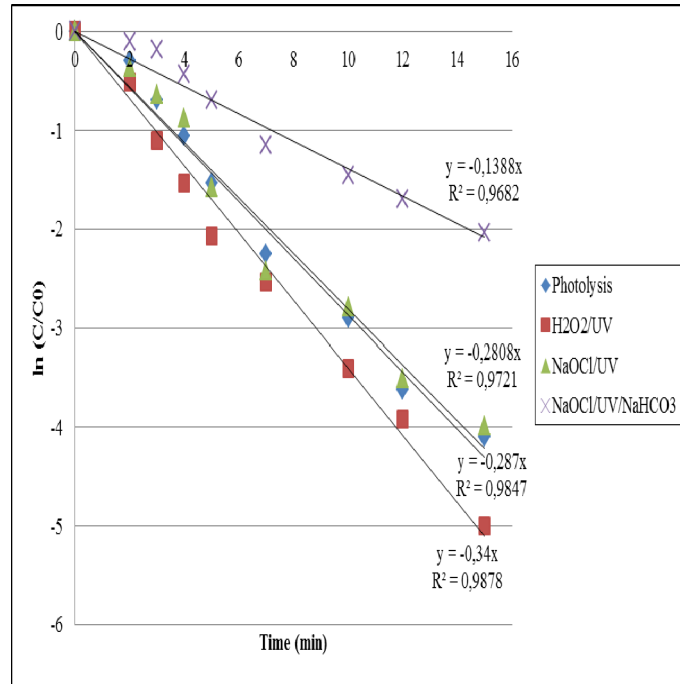


Figure.III.131 : Cinétique de la photodégradation de la monochloramine (NH_2Cl) (6 ppm) par photolyse directe UV_{MP} , ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}_{\text{MP}}$), ($\text{NaOCl}/\text{UV}_{\text{MP}}$) en présence et en absence de (NaHCO_3). Conditions expérimentales : $T^\circ = 22^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 9,69$; $V_{\text{ag}} = 250$ tours/min ; UV (200 - 600 nm).

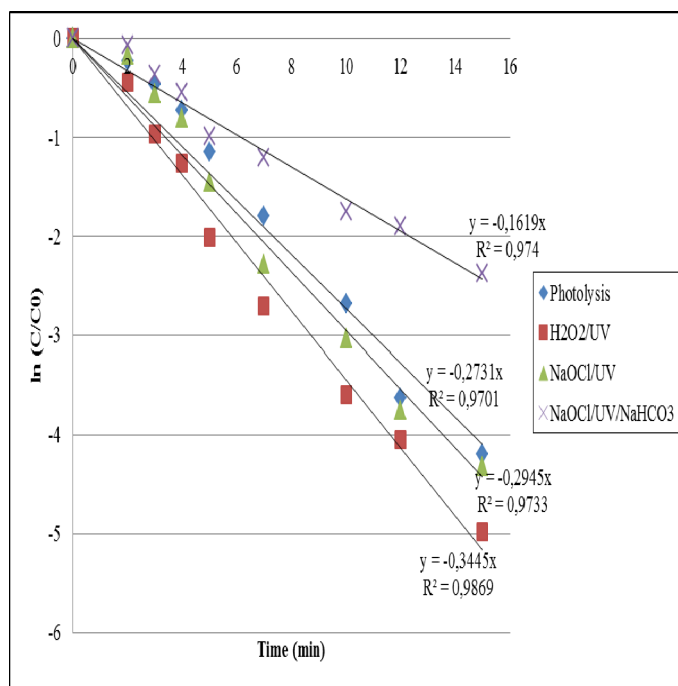


Figure.III.132 : Cinétique de la photodégradation de la monochloramine (NH_2Cl) (12 ppm) par photolyse directe UV_{MP} , ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}_{\text{MP}}$), ($\text{NaOCl}/\text{UV}_{\text{MP}}$) en présence et en absence de (NaHCO_3). Conditions expérimentales : $T^\circ = 22^\circ\text{C}$; $\text{pH} = 9.69$; $V_{\text{ag}} = 250$ tours/min ; UV (200 - 600 nm).

Tableau III.25 : Valeurs des constantes cinétiques apparentes d'ordre 1 et des coefficients de corrélations « R^2 » lors de la photodégradation de la monochloramine (NH_2Cl) par les différents systèmes photochimiques.

Système utilisé	6 ppm	R^2	12 ppm	R^2
	k_{app} (min^{-1})		k_{app} (min^{-1})	
UV _{BP} Photolyse direct	0.119	0.980	0.095	0.985
UV _{MP} Photolyse direct	0.287	0.984	0.273	0.970
H ₂ O ₂ /UV _{BP}	0.168	0.979	0.128	0.987
H ₂ O ₂ /UV _{MP}	0.340	0.987	0.344	0.986
NaOCl /UV _{BP}	0.102	0.980	0.096	0.990
NaOCl /UV _{MP}	0.280	0.972	0.294	0.973
NaOCl /UV _{BP} + NaHCO ₃ (10^{-1} M)	0.055	0.983	0.059	0.986
NaOCl /UV _{MP} + NaHCO ₃ (10^{-1} M)	0.130	0.968	0.160	0.974

III.4.9. Conclusion

L'objectif de cette étude repose sur l'utilisation de différents procédés photochimiques tels que; la photolyse directe qui utilise une lampe de mercure basse pression (BP) (254 nm) et moyenne pression (MP) (200 - 600 nm), H_2O_2/UV_{BP} , H_2O_2/UV_{MP} , $NaOCl /UV_{BP}$ et $NaOCl /UV_{MP}$. Ils servent ainsi à la dégradation de la monochloramine en milieu aqueux.

Les résultats de cette étude indiquent que :

- la dégradation la plus rapide de la monochloramine se produit par le système H_2O_2/UV_{MP} .
- le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) augmente le taux de la dégradation quelles que soient les lampes utilisées (BP) ou (MP). L'efficacité est liée principalement à la contribution des radicaux ($\cdot OH$) produits in situ par la photolyse de (H_2O_2) à 254 nm.
- le système $NaOCl/UV_{BP}$ et MP n'a pas conduit à des résultats plus avantageux en comparaison à ceux obtenus par photolyse directe et par H_2O_2/UV_{BP} malgré la production des radicaux ($\cdot OH$) par le premier système. Ce qui peut être expliqué par la concurrence entre la dégradation par les radicaux ($\cdot OH$) et la formation des composés chloraminés par les radicaux ($Cl\cdot$). La preuve est apportée en incorporant le bicarbonate de sodium ($NaHCO_3$) qui piège les radicaux ($\cdot OH$). On constate alors que la dégradation de la monochloramine a nettement ralenti. Ce qui suppose qu'il y a formation de chloramines par les radicaux ($Cl\cdot$) lesquels sont régénérées par la photodécomposition du $NaOCl$.
- la photodécomposition de la monochloramine conduit à la formation des nitrites et des nitrates.
- la dégradation de la monochloramine par les différents systèmes est bien décrite par une cinétique apparente d'ordre 1.
- le système $NaOCl/UV_{BP}$ et MP peut former des radicaux hydroxyles ($\cdot OH$) en même temps que les radicaux de chlore ($Cl\cdot$). De plus, on remarque que le système H_2O_2/UV génère une plus grande quantité de radicaux ($\cdot OH$) que le système $NaOCl/UV$. Ceci a été largement vérifié par l'acide téréphtalique (AT) et la photoluminescence (PL).

CONCLUSION GENERALE

Au cours de ce travail, les radicaux hydroxyles ($\cdot\text{OH}$) générés par les différents procédés d'oxydation avancés ont été utilisés pour la dégradation de deux colorants (l'Éthyle Violet et le Rouge Congo) et de la monochloramine (NH_2Cl) en solution aqueuse. Ainsi, pour la monochloramine les procédés en phase homogène tels que : $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ et NaOCl/UV ont été choisis. En phase hétérogène, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'adsorption et de la dégradation de l'Éthyle Violet et du Rouge Congo séparés et mélangés en présence de TiO_2 (PC500) et d'un nouveau catalyseur (CA-ZnO) lequel est synthétisé à partir d'un charbon actif d'origine végétal à base de grignons d'olives et $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, sous irradiation artificielle.

- Adsorption de l'Éthyle Violet et du Rouge Congo séparé et mélangé sur le TiO_2 (PC500)

Les résultats obtenus au cours de l'étude de l'adsorption de l'Éthyle Violet et du Rouge Congo séparés et mélangés sur le TiO_2 (PC500), ont montré d'une manière générale que la rétention des deux colorants sur le support TiO_2 (PC500) se produit durant les premières minutes de contact pour atteindre l'équilibre soient 45 et 30 minutes respectivement. Cet équilibre peut être modifié par plusieurs facteurs tels que le pH, la concentration du substrat, la masse du catalyseur, la vitesse d'agitation et la température. Nous avons constaté que l'augmentation de la concentration initiale de chaque substrat, entraîne une augmentation de la quantité adsorbée pour les deux colorants et que l'accroissement de la masse de l'adsorbant dans le milieu réactionnel influe inversement sur la capacité de rétention et par conséquent sur la quantité adsorbée de notre colorant. Cette variation est donc attribuée à une augmentation de la surface libre des grains de notre adsorbant pour les faibles rapports. Pour l'influence du pH, on constate qu'en milieu alcalin une simple augmentation de la quantité adsorbée du colorant cationique l'Éthyle Violet est observée, tandis que pour le Rouge Congo, on observe une diminution de cette capacité.

Pour la force ionique on note un effet peu significatif sur la capacité de rétention des deux colorants dénotant ainsi une absence de la compétition et de l'échange réactionnel entre les sels de cation étudié et les deux colorants. L'augmentation de la température favorise la rétention des deux colorants où ce fait est expliqué par la diffusion des molécules à travers la couche limite externe et les pores internes des particules de l'adsorbant. Sur le plan cinétique, l'adsorption des colorants sur le TiO_2 (PC500) suit un modèle apparent du 2^{ème} ordre.

La modélisation des isothermes d'adsorption montre que le type d'isotherme est (S) pour l'Éthyle Violet et (L) pour le Rouge Congo. Par ailleurs, le processus d'adsorption est bien décrit par le modèle de Langmuir pour l'Éthyle et par Redlich-Peterson pour le Rouge Congo. Le modèle de Temkin a permis de calculer la variation d'énergie d'interaction ΔQ où la variation de celle-ci est

positive quel que soit le colorant étudié. Ce qui signifie que la réaction d'adsorption est endothermique. Pour l'adsorption du mélange des deux colorants, on observe qu'à mesure que la concentration en Rouge Congo augmente, la quantité adsorbée en éthyle violet diminue. Le même processus est observé dans le cas inverse. Ce qui peut être expliqué par l'adsorption simultanée des deux colorants sur les mêmes sites du TiO_2 (PC500). Sur la base des constantes d'adsorption déterminées pour les deux colorants, on note que l'adsorption du Rouge Congo est plus affectée par la présence de l'Éthyle Violet, alors que celle de l'Éthyle Violet l'est moins en présence du Rouge Congo. La cinétique d'adsorption des deux colorants est demeurée inchangée (ordre apparent 2).

- ***Décoloration de l'Éthyle Violet et du Rouge Congo (séparés et mélanges) par photolyse directe UV et par photocatalyse TiO_2 (PC 500) / UV***

Dans cette partie, nous nous sommes intéressés à l'étude de la dégradation ou de la décoloration des deux colorants par photolyse directe et par photocatalyse hétérogène. Au cours de cette partie, plusieurs résultats ont été mis en évidence. La photolyse UV directe conduit à un taux de décoloration faible pour les deux substrats : 16.5% pour l'Éthyle Violet et de 22.2% pour le Rouge Congo ce qui peut être attribué à une très faible absorption de photons par les deux substrats. La photocatalyse sous irradiations UV ($300 \text{ nm} < \lambda < 450 \text{ nm}$) et en présence du TiO_2 (PC500) s'est avéré un procédé efficace pour l'élimination et suit une cinétique apparente d'ordre 1. En outre la décoloration a été plus rapide pour les concentrations les plus faibles et ce pour les deux colorants. Le milieu basique provoque une diminution de la cinétique de dégradation du Rouge Congo tandis que ce milieu provoque une accélération de la vitesse de dégradation pour l'Éthyle Violet. Ce fait est directement lié à l'état électrique de la surface du catalyseur et de l'adsorption des colorants sur ce dernier. Par ailleurs, le tertio-butanol inhibe considérablement la réaction photocatalytique des deux colorants. Ce qui confirme la participation essentielle des radicaux $\cdot\text{OH}$ dans le processus photocatalytique. Le modèle de Langmuir-Hinshelwood a prouvé que l'oxydation des deux colorants s'est produite essentiellement en phase adsorbée, faisant intervenir pour une large part, les radicaux $\cdot\text{OH}$ formés à la surface du semi-conducteur. Pour l'étude de la dégradation d'un mélange de deux colorants, les résultats ont montré que l'ajout d'un deuxième colorant ralentit la vitesse de dégradation de l'autre. Ce qui démontre bien l'effet sur l'adsorption d'un colorant pris à une concentration fixe en présence de l'autre pris à des concentrations variables. On observe également aucun changement dans l'ordre apparent des modèles cinétiques appliqués. Dans ces conditions cet ordre apparent (1) est resté inchangé.

- ***Synthèse d'un nouveau catalyseur à base d'un charbon actif d'origine végétal et du ZnO (CA-ZnO) et essais de dégradation de l'Éthyle Violet et du Rouge Congo***

Dans cette partie l'objectif était la synthèse d'un nouveau catalyseur à base d'un charbon actif issu des déchets des grignons d'olive lequel sera employé comme support pour l'imprégnation d'un semi-conducteur (ZnO) en utilisant le $(\text{Zn}(\text{NO}_3)_2)$ en vue de son utilisation dans la dégradation de deux colorants : l'Éthyle Violet et le Rouge Congo séparés et mélangés. La caractérisation morphologique (DRX, Raman, UV-vis de diffusion et de réflectance, BET) du nouveau catalyseur (CA-ZnO), confirme la formation du (ZnO) dans les pores du charbon actif lors de la synthèse de ce catalyseur et l'estimation de la valeur de la bande gap : 4.3 ev. L'analyse thermogravimétrique montre la faible perte de masse pour le (CA-ZnO), indiquant que ce dernier est thermiquement stable. L'estimation de la part de l'adsorption des substrats sur le semi-conducteur, indique que l'équilibre adsorption-désorption a été atteint au bout de 25 min pour l'Éthyle Violet et pour le Rouge Congo pris séparément. Pour les cinétiques de rétention en mélange, on distingue deux étapes, une étape rapide, caractérisé par une capacité de rétention importante et une deuxième plus lente se rapportant à la saturation. Par ailleurs, on observe que la quantité adsorbée en Éthyle Violet décroît en même temps que la dose en Rouge Congo augmente et que ce processus est aussi observé dans la situation inverse. Pour la photocatalyse, la disparition de la couleur a été obtenue au bout de 120 minutes et que ce processus peut être décrit par une cinétique apparente d'ordre 1 pour les deux colorants prouvant ainsi l'efficacité de notre semi-conducteur (CA-ZnO). D'autre part, l'identification des photoproduits formés nous a permis de mieux comprendre les voies de dégradation des deux colorants et de proposer un mécanisme réactionnel. Par ailleurs la minéralisation des deux substrats mesurée par COT diminue au cours du temps pour atteindre les taux de : 76.7% pour l'Éthyle Violet et de 50.4% pour le Rouge Congo au bout de 120 minutes d'irradiation et en présence du nouveau catalyseur (CA-ZnO).

- ***Dégradation de la monochloramine (NH_2Cl) par photolyse directe et par oxydation homogène***

Le but de cette partie a été l'élimination de NH_2Cl par des méthodes photochimiques comme la photolyse directe et les procédés d'oxydation avancés en phase homogène : $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ et NaOCl/UV). La photolyse directe de la monochloramine (6 et 12 ppm) par les lampes BP (254 nm) et MP (200-600 nm), montre une dégradation presque totale (98%) de celle-ci. La production des radicaux ($\cdot\text{OH}$) par les différents systèmes décroît dans l'ordre suivant : $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}_{\text{MP}} > \text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}_{\text{BP}} > \text{NaOCl}/\text{UV}_{\text{MP}} > \text{NaOCl}/\text{UV}_{\text{BP}}$. Cela peut être expliqué par la haute

énergie de la lampe (MP) qui permet une dissociation rapide de H_2O_2 ou de NaOCl et la génération du radical de l'acide téréphtalique (TA^{\bullet}), lequel est plus facilement formé par le radical (OH^{\bullet}) que par le radical (Cl^{\bullet}). Ce qui prouve que quel que soit le type de la lampe d'irradiation utilisée (BP ou MP) le système $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ génère une plus grande quantité des radicaux (OH^{\bullet}) comparativement au système NaOCl/UV . En présence de H_2O_2 la dégradation de la monochloramine est plus rapide et plus efficace pour les deux lampes par rapport à la photolyse directe surtout durant les premières minutes. Pour la dégradation utilisant le système NaOCl/UV , aucune différence significative au rendement d'élimination n'a été constatée par rapport à celle obtenue par photolyse directe, indépendamment, du type de lampe utilisée (moyenne ou basse pressions), malgré la production des radicaux (OH^{\bullet}). En présence du NaHCO_3 (10^{-1} M) (piégeur des radicaux hydroxyyles) la dégradation par le système NaOCl/UV devient de plus en plus lente (plus lente même que la photolyse directe) à cause de la non efficacité des radicaux (OH^{\bullet}) et en raison de la formation du radical anion carbonate et aussi par le rôle important du radical (Cl^{\bullet}) lequel n'est pas piégé par NaHCO_3 . Dans ce cas, il peut former différents types de chloramines (mono, di et tri chloramine) lesquels sont à leur tour dégradés par photolyse directe. Ce qui rend donc leur cinétique de disparition plus lente. Par ailleurs, les principaux produits stables résultant de la photodégradation de la monochloramine par photolyse directe UV (MP et BP), par $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}_{\text{BP}}$ et $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}_{\text{MP}}$ et par $\text{NaOCl}/\text{UV}_{\text{BP}}$ et $\text{NaOCl}/\text{UV}_{\text{MP}}$, sont les nitrates et les nitrites. Les résultats expérimentaux de la dégradation de la monochloramine par les différents systèmes sont bien décrits par une cinétique apparente d'ordre 1. Le travail réalisé montre que des études additionnelles sont nécessaires dans le but mieux connaître la réactivité des sous-produits d'oxydation et la prise en compte de ces sous-produits dans toute modélisation cinétique. De plus, le développement de ces procédés à l'échelle industrielle et en particulier dans le traitement des rejets d'effluents et des eaux industriels est plus que nécessaire afin de vérifier leur efficacité dans ces milieux plus complexes (mélanges de colorants) et d'évaluer les coûts de traitements.

Références bibliographiques

- Aleboye H., Moussa Y., *Dyes and Pigments*, Volume 66, Issue 2, 129-134, (2005).
- Almardini. F., Etude de l'adsorption du pesticide Bromacil sur charbon actif en poudre en milieu aqueux Effet compétiteur des matières organiques naturelles. Thèse de Doctorat, Université de Poitiers, (2008).
- Al-qodah Z., *Water. Res.* 34 (17), 4295-4303, (2000).
- Andreozzi R., Caprio V., Insola A., Marotta R., Advanced oxidation process (AOP) for water purification and recovery, *Catal Today*, 53, 51-59, (1999).
- Atkinson D.B., Smith M.A., Radical-molecule kinetics in pulsed uniform supersonic flows: termolecular association of OH + NO between 90 and 220 k. *J. Phys.Chem*, 98, 5797-5800, (1994).
- Au W., Parhak S., Collie C.J., Hsu T.C., Cytogenetic toxicity of gentian violet and crystal violet on mammalian cells in vitro, *Mutation Res.*, 58, 269-276, (1978).
- Azbar N., Yonar T., Kestioglu K., Comparison of various oxidation processes and chemical treatment methods for COD and color removal form a polyester and acetate fiber dyeing effluent. *Chemosphere*, 55, 1, 35-43, (2003).
- Azmi W., Sani R.K., Banerjee U.C., Biodegradation of triphenylmethane dyes. *Enz. Microbioal Techn.*, 22, 185-191, (1998).
- Bandala E. R., Martínez D., Martínez E., *Dionysiou Toxicon D.D.*, Volume 43, Issue 7, 829-832, (2004).
- Barclay S., Buckley C., Waste minimization guide for the textile industry, a step towards cleaner production. The pollution research group, University of Natal Durban, South Africa, for the south African. Water Research commission, Volume 1, (2000).
- Barka N., L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO₂ supporté, Thèse de Doctorat Université IBN ZOHR AGADIR, (2008).
- Bates R.G., Pinching G.D., Dissociation constant of aqueous ammonia at 0 to 50° from E. m.f. studies of the ammonium salt of a weak acid, *Journal of the American Chemical Society*, 72(3), 1393, (1950).
- Bauer R., Waldner G., Fallmann H., Hager S., Klare M., Krutzler T., Malato S., Maletzky P., *Catalysis Today*, Volume 53, Issue 1, 15, 131-144, (1999).
- Bazer Bachi A., Oxydation des colorants par le réactif de fenton. Etude comparative avec l'ozone. D.E.A de chimie industrielle. INSA. Toulouse, (1980).

Bellir K., Caractérisation de la rétention du cuivre par des matériaux naturels utilisé dans l'imperméabilisation des décharges, Thèse Magistère, Université Mentouri Constantine (2002).

Bircher K.G., Lem W., Simms K.M., Dussert B.W., Combination of UV oxidation with other treatment technologies for remediation of contaminated water. *J. Adv. Oxid. Technol.* 2 (3), 435–441, (1997).

Blieffert C., Perraud R., Chimie de l'environnement, air, eau, sols, déchets, Université de Boeck, Paris, 102-318, (2001).

Bohmer M.R., Elattar Y.S., Foissy A., *J. Colloid. Interf. Sci.* 164, 126-135, (1994).

Bolton J.R., Cater S.R., Homogeneous photodegradation of pollutants in contaminated water: an introduction. In: Helz, G.R., Zepp, R.G., Crosby, D.G. (Eds.), *Aquatic and Surface Photochemistry*. EEUU, Lewis, Boca Raton, FL, pp. 467–490, (1994).

Brown M.A., Devito S.C., Predicting azo dye toxicity, *Critical review in Environ. Sc. And Technologies*, 12, 405- 414, (1993).

Bumpus J.A., Brock B.J., Biodegradation of crystal violet by the white rot fungus *Phanerochaete chrysosporium*, *Appl. Environ. Microbiol*, 54, 1143-1150, (1988).

Buxton G.U., Greenstock C.L., Helman W.P., Ross A.B., Critical review of rate constant for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals (HO/O⁻) in aqueous solution, *J. phys. Chem. Ref. Data*, 17, 513-759, (1988).

Cassan D., Mercier B., Castex F., Rambaud A., Effects of medium-pressure UV lamps radiation on water quality in a chlorinated indoor swimming pool. *Chemosphere* 62, 1507–13, (2006).

Cater S.R., Bircher K.G., Stevens R.D.S., A second generation enhanced oxidation process for groundwater remediation. In: *Proceedings of a symposium on advance oxidation process for the treatment of contaminated water and air*, Toronto Canada, (1990).

Chapin R.M., Dichloroamine, *Journal of the American Chemical Society*, 51(7), 2112-2117, (1929).

Chen C.C., Lu C.S., Chung Y.C., *Photochem J., Chem*, 181-120, (2006).

Chitour S.E., *Chimie des surfaces, Introduction à la catalyse*, Edition OPU. Alger, (1981).

Cho B.P., Yang T., Blankenship L.R., Synthesis and characterization of N-demethylated metabolites of malachite green and leucomalachite green, *Chem. Res. Toxicol*, 16, 285-294, (2003).

Combes R.D., Haveland-Smith R.B., A review of the genotoxicity of food, drug, and cosmetic color and other azo, triphenylmethane and xanthene dyes, *Mutation Research/Reviews in genetic toxicology*, 2, 101-243, (1982).

Connick R.E., Chia, Y., The Hydrolysis of Chlorine and its Variation with Temperature, *Journal of the American Chemical Society*, 81(6), 1280-1284, (1959).

Cooper P., Color in dyes tuff effluent, the society of dyers and colorists, Oxford: Aden Press, (1995).

CRC Handbook of Chemistry and Physics, William M. Haynes., ISBN-10: 1439855110, (1985).

Culp S.J., Beland F.A., Heflich R.H., Mutagenicity and carcinogenicity in relation to DNA adduct formation in rats fed leucomolachite green, *Mutation research*, 506, 55-63, (2002).

Cunningham J., Al-Sayyed G., Sedlak P., Caffrey J., *J. Catalysis Today*, 53, 145-158, (1999).

Da Hora Machado E., Xavier T.P., De Souza D.R., De Miranda J.A., Fleury Mendonça Duarte E.T., Ruggiero R., De Oliveira L., Sattler C., *Solar Energy*, Volume 77, Issue 5, 583-589, (2004).

Damel S.G., *Trans. Farad. Soc.*, 47, 13-45, (1951).

Davis J.A., *Geochim, Cosmochim. Acta* 46, 2381-2393, (1982).

De Laat J., Boudiaf N., Dossier-Berne F., Effect of dissolved oxygen on the photodecomposition of monochloramine and dichloramine in aqueous solution by UV irradiation at 253.7 nm. *Water Res*, 44, 1-9, (2010).

Do D.D., Adsorption analysis: Equilibrium and Kinetics, Series on Chemical Engineering, Imperial College Press (vol.2), (1998).

Doré M., In *Chimie des oxydants et traitement des eaux*, Paris: Tec & Doc, (1989).

Dubin M.M., Radushkevich L.V., *Proc. Acad. Sci, USSR*, 331, (1947).

Dussert B.W., *Advanced oxidation, UK: Industrial wastewater*, (1997).

Edelahi M.C., Oturan N., Oturan M.A., Padellec Y., Bermond A., El Kacemi, K., (2004).

Egerton T.A., King C.J., *J. Oil Col. Chem. Assoc*, 62, 386-391, (1979).

Elovich S.Yu., Larinov O.G., Theory of adsorption from solutions of nonelectrolytes on solid adsorbents, *zv. Akad. Nauk. USSR, old. Khim Nauk*, 2, 209-216 (1962).

Encyclopédie UNIVERSALIS, Les colorants, (2008).

Fenelon J.M., Moore R.C., Transport of agrichemicals to ground and surface water in a small central Indiana watershed, *Journal of Environmental Quality*, 27(4), 884, (1998).

Fernandes C., Lalitha V.S., Rao K.V.K., Enhancing effect of malachite green on the development of hepatic pre-neo-plastic lesions induced by N-nitrosodiethylamine in rats, *Carcinogenesis*, 12, 839-845, (1991).

Ferrandon O., Boubane H., Mazet M., Contribution de la validité de différents modèles, utilisé lors de l'adsorption de solutés sur charbon actif, *Revue des sciences de l'eau*, 8, 183-200, (1995).

Fontaine D.D., R.G. Lehmann., J.R. Miller., *Environ. Qual.* 20, 759-762, (1991).

Freundlich H., On adsorption in solutions, *Z.physik. Chem*, 57, 385-471, (1906).

Ganesh R., Fate of azo dye in sludges, Th : Chim, Virginia Polytechnic Institute and State University, 193, (1992).

Ganesh R., Leong L., Tikkane M., Peterka G., Wang L.K., Hung Y.T., Advanced physicochemical treatment processes, chapter 13. In: Wang L.K, Hung Y.T, Shammas N.K, editors. *Dechlorination handbook of environmental engineering*, vol. 4. Totowa, NJ: Humana Press, 441–62, (2006).

Ghiselli G., Jardim W.F., Litter M.I., Mansilla H.D., *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, Volume 167, Issue 1, 1, 59-67, (2004).

Giles C.H., D'Silva A.P., Easton I.A., *J. Colloid. Interf. Sci.* 47(3), 766-778, (1974).

Giles C.H., Macewan T.H., Smith D., *J. Chem. Soc. XI*, 3973-3993, (1960).

Giles C.H., Smith D., *J. Colloid Interf. Sci.* 47,755-765, (1974).

Gray E.T., Margerum D.W., Huffman,R.P., Chloramine equilibria and kinetics of disproportionation in aqueous solution. In: Brickman, F.E., Bellama, J.M. (Eds.), *Organometals and Organometalloids: Occurrence and Fate in the Environment*. American Chemical Society book, Washington, DC, pp. 264–277, (1978).

Guozhong Wu., Yusa Muroya Y.K., Mingzhang Lin., Tomomi Morioka., Temperature Dependence of Carbonate Radical in NaHCO₃ and Na₂CO₃ Solutions: Is the Radical a Single Anion *J. Phys. Chem. A*, 106(11): p. 2430-2437, (2002).

Gupta G. S., PraSingh V. N., *J. Water Researches*, 24, 45-50, (1990).

Haag R.W., David Yao C.C., Rate constants for reaction of hydroxyl radicals with several drinking water contaminants, *Environ Sci Technol*, 26, 1005-1013, (1992).

Haderlein S.B., Weissmahr K.W., Schwazzenbach R.P., *Environ. Sci. Technol.* 30, 612-622, (1996).

Halsey G.D., The role of surface heterogeneity, *Advan catalysis*, 4, 259-269, (1952).

Hamid R.G., Ferdos P.M., Hossein P., Behrad M.R., Synthesis of ZnO nanoparticles by precipitation method., *Oriental Journal Of Chemistry*, Vol. 31, No. (2): Pg. 1219-122, (2015).

Haygarth K. S., Marin T.W., Janik I., Kanjana K., Stanisky C. M., Bartels D. M., Carbonate Radical Formation in Radiolysis of Sodium Carbonate and Bicarbonate Solutions up to 250 °C and the Mechanism of its Second Order Decay. *J. Phys. Chem. A*, 114, 2142-2150, (2010).

Hemasas S., Contribution à l'étude de la décoloration des eaux sur grignons d'olives valorisés. Étude dynamique, Mémoire De Magister Université M'HAMED BOUGARA Boumerdès., (2008).

Heredia J. B., Torregrosa J., Dominguez J., Peres J., J., *Hazardous Materials*, 83, 255264, (2001).

Herrmann J., Mozzanega P., Pichat P., *J. Photochem*, 22, 333-343, (1983).

Hinz, C., Description of sorption data with isotherm equations, *Geoderma* 99, 225–243, (2001).

Bekouche Salim., Etude de l'adsorption du phénol sur TiO₂. Thèse Magistère. Université Mentouri Constantine, (2003).

Ho Y.S., Chiang C.C., Sorption studies of acid dye by mixed sorbents, *Adsorption*, 7, 139, 14, (2001).

Hoffmann M.R., Martin S.T., Choi X., Bahnemann W.D., Environmental application of semiconductor photocatalysis. *Chem. Rev.*, 95, 69-75, (1995).

Hoigné J., Bader H., Rate constants of reaction of ozone with organic and inorganic compounds in water, Part II: Dissociating organic compounds, *Wat Res.*, 17, 173183, (1983).

Hu C., Tang Y., Yu J.C., Wong P. K., *Appl. Catal. B-Environ*, 40, 131-140, (2003).

Jafvert C.T., Valentine R.L., Reaction scheme for the chlorination of ammoniacal water, *Environmental Science & Technology*, 26(3), 577, (1992).

Jun W., Guan Z., Zhaohong Z., Xiangdong Z., Fuyu W., Zhijun P., Ying Li., Peng Z., Pingli K., Gang Z., *Water Research* 40, 2143– 2150, (2006).

Konstantinou K.I., Albanis A.T., Photocatalytic transformation of pesticides in aqueous titanium dioxide suspensions using artificial and solar light: Intermediates and degradation pathways, *Appl. Catal. B : Environ*, 42, 319-335, (2003).

Kuo W.G., *WAT. Res*, 26, 7, 881-886, (1992).

Kurbus T., Slokar Y.M., Le Marechal A.M., The study of the effect of the variables on H₂O₂/UV decoloration of vinylsulphone dye : part II, *Dyes Pigments*, 54, 67-78, (2002).

Kwasniewska K., Biodegradation of crystal violet by oxidative red yeasts, *Bull. Environ. Contam. Toxicol*, 34, 323-330, (1985).

Langmuir I., The constitution and fundamental properties of solids and liquids, *J.Am.Chem. Soc*, 40, 1361-1403, (1918).

- Le Cloirec P., Martin G., Gallier J., Carbon, Volume 26, Issue 3, 275-282, (1988).
- Legrini O., Oliveros E., Braun A. M., Chemical Review, volume 93, issue 2, 671- 698, (1993).
- Li E.R., Blatchley III J., UV photodecomposition of inorganic chloramines. Environ Sci Technol, 43, 60-5, (2009).
- Li J., Blatchley III J., Combined application of UV radiation and chlorine, Implications with respect to DBP formation and destruction in recreational water applications. In: Conference presented at disinfection: water, wastewater, stormwater, water reuse and biosolids, Pittsburgh, PA, (2007).
- Limousin G., Gaudet J.-P., Charlet L., Szenknet S., Barthèse V., Krimissa M., Sorption isotherms : a review on physical bases, modeling and measurement, Applied Geochemistry, vol. 22, pp.294-275, (2007).
- Lisheng Z., Dobias B., Water treatment., 7, 221-232 (1992).
- Macounova K., Klima J., Bernard C., Degrand C., Ultrasound-assisted anodic oxidation of Diuron. J. Electroanal. Chem., 457, 141-147, (1998).
- Malik P. K., Sanyal S. K., Separation and Purification Technology, Volume 36, Issue 3, 167-175, (2004).
- Manahan S.E., Environmental chemistry, Ed (6), Lewis publisher, U.S.A., (1994).
- Mazellier P., Rachel A., Mambo V., Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, Volume 163, Issue 3, 389-393, (2004).
- Mills A., Le Hunte S., J. Photochem. Photobiolo. A: Chem. 108, 1-35, (1997).
- Mills C., Bull R.J., Cantor K.P., Risques pour la santé liés à la consommation de sous-produits de la chloration de l'eau potable : rapport d'un groupe d'experts. Maladie chronique au canada, 19, 3, (1998).
- Mishra D.K., Mohapatra J., Sharma M.K., Chattarjee R., Singh S.K., Behera S.N., Sanjeev K. Nayak., Entel P., Shikha Varma., Journal of Magnetism and Magnetic Materials 329, 146-152, (2013).
- Monarrez I., Réventio M., les pesticides dans les sols, des dispositifs tampon, enherbés et boisés rôle des matières organiques, Thèse Doctorat, institue agronomique Paris-Grignon (2004).
- Monsalvo V.M., Mohedano A.F., Rodriguez J.J., Activated carbons from sewage sludge: application to aqueous-phase adsorption of 4-chlorophenol. Desalination, 277, 377-382, (2011).

Morris, J.C., The Acid Ionization Constant of HOCl from 5 to 35°C. *Journal of Physical Chemistry*, 70(12), 3798-3805, (1966).

Mosteo R., Miguel N., Martin-Muniesa S., Maria P., Ormad José., Ovelleiro L., Evaluation of trihalomethane formation potential in function of oxidation processes used during the drinking water production process *Journal of Hazardous Materials* 172, 661-666, (2009).

Muruganandham M., Swaminathan M., *Dyes and Pigments*, Volume 62, Issue 3, 269-275, (2004).

Nefzaoui A., Valorisation des sous-produits de l'olivier., *Optiom* - - n.O 16 - 1991: 101-108., (1991).

Okamoto K.I., Okamoto Y., Tanaka H., Itaya A., *J. Bull. Chem. Jpn.*, 58, 2023-2028, (1985).

Oliveros E., Legrini O., Hohl M., Müller T., Braun A. M., *Chemical Engineering and Processing*, Volume 36, Issue 5, Pages 397-405, (1997).

Ollis D. F., Pelizzetti E., Serpone N., *Photolysis Fundamentals and Applications*, eds. John. Wiley and sons (Toronto, Canada), Chapter 18, 603-637, (1989).

Pagga U., Brown D., The degradation of dyestuffs part II: behaviour of dyestuffs in aerobic biodegradation tests, *Chemosphere*, 15, 4, 479-491, (1986).

Patil B.N, Naik D.B, Shrivastava V.S. Photocatalytic degradation of hazardous Ponceau-S dye from industrial wastewater using nanosized niobium pentoxide with carbon. *Desalination*, 269:276-83, (2011).

Peill N.J., Hoffmann M.R., Chemical and physical characterization of a TiO₂ -coated fiber optic cable reactor, *Environ Sci Technol*, 30(9), 2806-12, (1996).

Peralta-Hernández J.M., Meas-Vong Y., Rodríguez F. J., Chapman T. W., Maldonado M. I., Godínez L. A., *Water Research*, Volume 40, Issue 9, 1754-1762, (2006).

Pichat P., *Water Science and Technology*, Volume 35, Issue 4, 73-78, (1997).

Pirkanniemi K., Sillanpaa M., Heterogeneous water phase catalysis as an environmental application: a review. *Chemosphere*, 48(10),1047-60, (2002).

Prairie R.M., Evans R.L., Stange M.B., Martinez S.L., An investigation of titanium dioxide photocatalysis for the treatment of water contaminated with metals and organic chemicals, *Environ. Sci. Technol*, 27, 1776-1782, (1993).

Pramauro E., Vincenti. M., *J. Environ. Sci. Technol*, 27, 1790-1795, (1993).

Qiang Z., et Adams C.D., Determination of Monochloramine Formation Rate Constants with Stopped-Flow Spectrophotometry, *Environmental Science & Technology*, 38(5), 1435-1444, (2004).

Rao K.V.K., Inhibition of DNA synthesis in primary rat hepatocyte by malachite green : a new liver tumor promoter, *Toxicol. Lett*, 81, 107-113, (1995).

Redlich O., Peterson D.L., A Useful Adsorption Isotherm, *The Journal of Physical Chemistry*, 63 (6), 1024-1024, (1959).

Richard C., Martre A. M., Boule P., *J. Photochem. Photobiol. A : Chem.*, 66, 225, (1992).

Richardson, S.D., Plewa M.J., Wagner E.D., Schoeny R., DeMarini D.M., Occurrence, genotoxicity, and carcinogenicity of regulated and emerging disinfection by-products in drinking water: A review and roadmap for research, *Mutation Research, Reviews in Mutation Research* 636, (1-3): 178-242, (2007).

Rivas F.J., Navarrete V., Beltrán F.J., García-Araya J.F., *Applied Catalysis B: Environmental*, Volume 48, Issue 4, 8, 249-258, (2004).

Santé Canada., Chloration de l'eau, votre santé et vous, mars a. (1999).

Santé Canada., Sous-produits de désinfection (SPCD), texte préparé par le groupe de travail sur les SPCD, Nov b. (1999).

Sarkar D., Chatteraj D. K., *J. Colloid Interface Sci*, 157, 1179-1204, (1999).

Sehili T., Boule P., Lemaire J., *J. Photochem. Photobiol. A : Chem.*, 50, 103, (1989).

Senthilkumaar S., Kalaamani P., Subburaam C.V., *J. Hazardous Materials*, 136, 800-808, (2006).

Servais P., La matière organique dans les milieux naturels, presse de l'école nationale des ponts et chaussées, 49, (1999).

Sherrill, M.S., IZARD, E.F., The solubility of chlorine in aqueous solutions of chlorides and the free energy of trichloride ion. *Journal of the American Chemical Society*, 53(5), 1667-1674, (1931).

Shivatharsiny Rasalingam., Harrison S. Kibombo., Chia-Ming Wu., Rui Peng., Jonas Baltrusaitis., Ranjit T. Koodali., *Applied Catalysis B: Environmental* 148, 149, 394-405, (2014).

Soulard M., Bloc F., Hatterer A., Domaine d'existence des chloramines et des bromamines. Application au traitement des eaux. *Revue des Sciences de l'Eau*, 3, 113-136, (1984).

Specchiar A.T., *Chem . Eng. Comm*, 68, 99-117 (1988).

Technical Note Chloramines- the Good & the Bad., An Evaluation of Chloramine Treatment for DBP Reduction. V0308., (1998).

Thurston R.V., Russo R.C., Vinogradov, G.A., Ammonia toxicity to fishes. Effect of pH on the toxicity of the un-ionized ammonia species. *Environmental Science & Technology*, 15(7), 837-840, (1981).

Trillas M., Peral J., Donèch X., Photocatalyzed degradation of phenol, 2,4 Dichlorophenol, phenoxyacetic acid and 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid over supported TiO₂ in a flow system. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 67, 237-242, (1996).

Tsai W.T., Chang Y.M., Lai C.W., Lo C.C., Adsorption of ethyl violet dye in aqueous solution by regenerated spent bleaching earth, *Journal of Colloid and Interface Science*, 289, 333-338, (2005).

U.S. Environmental Protection Agency, Manual Best management practices for pollution prevention in the textile industry, EPA/625/R-96/004, Septembre, (1996).

Venkat S.M., Indra D.M., Vimal C.S., *Dyes and Pigments*. 73 (2007) 269–278.

Wang X.J., Liang X., Wang Y., Wang X., Liu M., Yin D.Q., Xia S.Q., Zhao J.F., Zhang Y.L., Adsorption of Copper (II) onto activated carbons from sewage sludge by microwave-induced phosphoric acid and zinc chloride activation, *Desalination* 278, 231-237, (2011).

Watts M.J., Linden K.G., Chlorine photolysis and subsequent OH radical production during UV treatment of chlorinated water. *Water Res*, 41, 2871-2888, (2007).

Weber W.J., Morris J.C., *J. Sanit. Eng. Div. ASCE SA2*, 31, cited in Faust, S. D. & Aly, O. M. (1987) *Adsorption Processes for Water Treatment*, 65-122. Butterworth, London, (1963).

Weber Jr., DiGiano W.R., *Process Dynamic in Environmental Systems*, John Wiley & Sons, New York, NY, USA, (1996).

Weeks J.L., Rabani J., The pulse radiolysis of deaerated carbonate solutions, Transient optical spectrum and mechanism, pK or OH radicals. *J Phys Chem*, 82, 138-41, (1966).

Weil I., Morris, J.C., Kinetic studies on the chloramines II. The disproportionation of monochloramine. Article présenté au National Research Council, 1-6, (1949).

Willmott N.J., Guthrie J.T., Nelson G., The biotechnology approach to colors removal from textile effluent, *JSDC*, 114, 38-41, (1998).

Witt Otto., www.Wikipedia.org/wiki/Théorie_de_Witt (1876).

Wu F.C., Tseng R.L., Juang R.S., *Environmental Technology*, 22, 721-729, (2001).

Yatome C., Ogawa T., Koga D., Idaka E., Biodegradability of azo and triphenylmethane dyes by *Pseudomonas pseudomallei* 13NA, *J. Soc. Dyers Colour*, 97, 166-168, (1981).

Yoshida H., Okamoto A., Kataoka T., *Chem. Eng. Sci.* 48 (1993) 2267–2272.

Zarrouki., Etude de l'adsorption dans un système liquide-solide : solution d'ion dicyanoaurate charbon actif. Thèse de l'Ecole Nat. Sup. des Mines de St Etienne, n° d'ordre 49 CD, (1990).

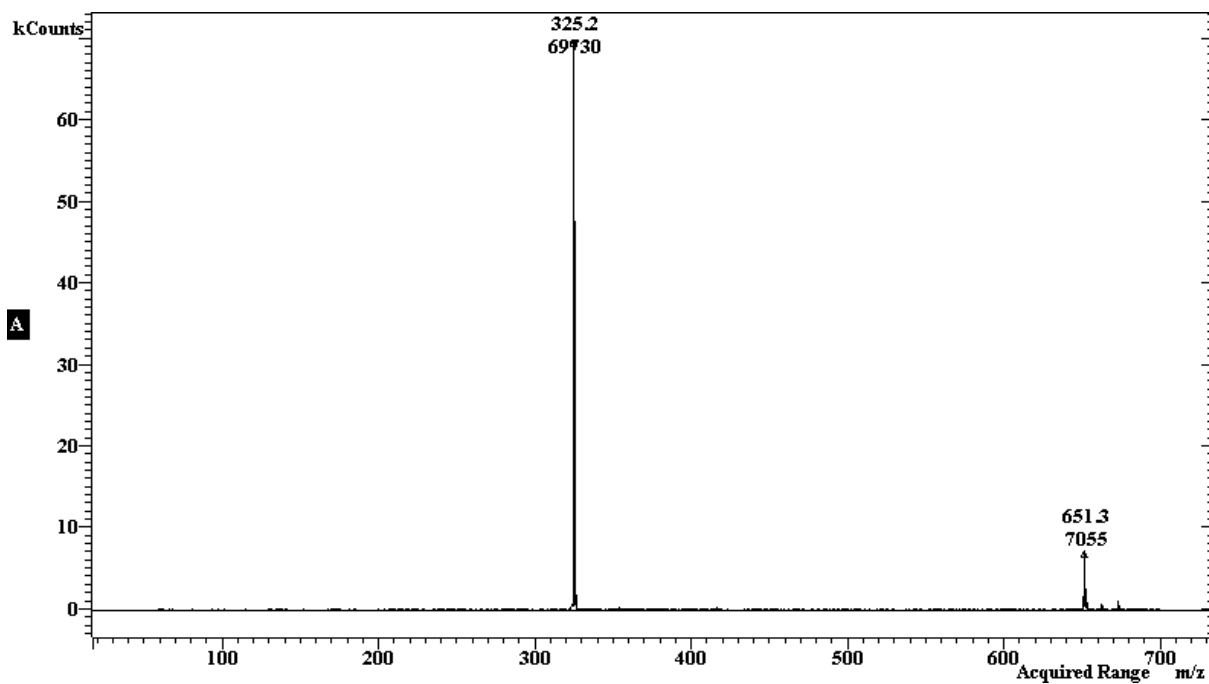
Zeldovitch J., Frepiata J., Chaussidon J., Jelli A., *Chimie physique des phénomènes de surface*, Masson e Cie, (1971).

Zhenwang L., Zhenlu C., Jianyan L., The PT dye molecular structure and its chromophoric luminescences mechanism, 15th World Conference on Non-Destructive Testing, Rome, 15-21, October (2000).

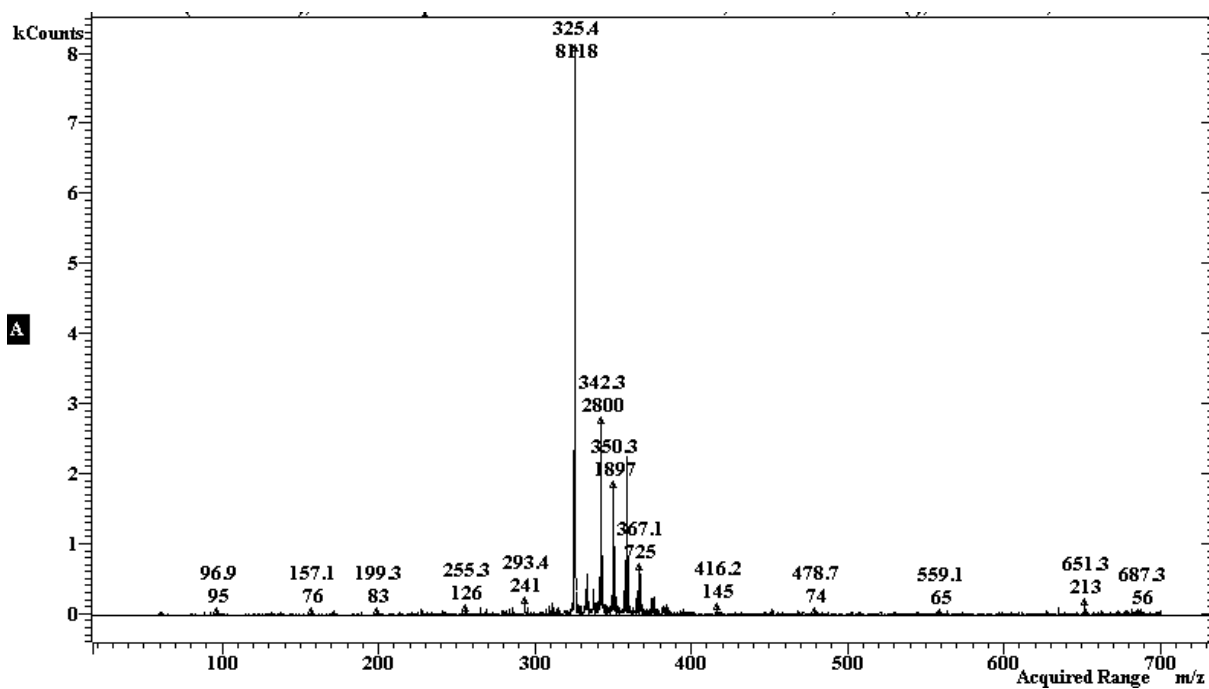
Zimmerman G., Strong, F.C., Equilibria and Spectra of Aqueous Chlorine Solutions, Journal of the American Chemical Society, 79(9), 2063-2066, (1957).

ANNEXES

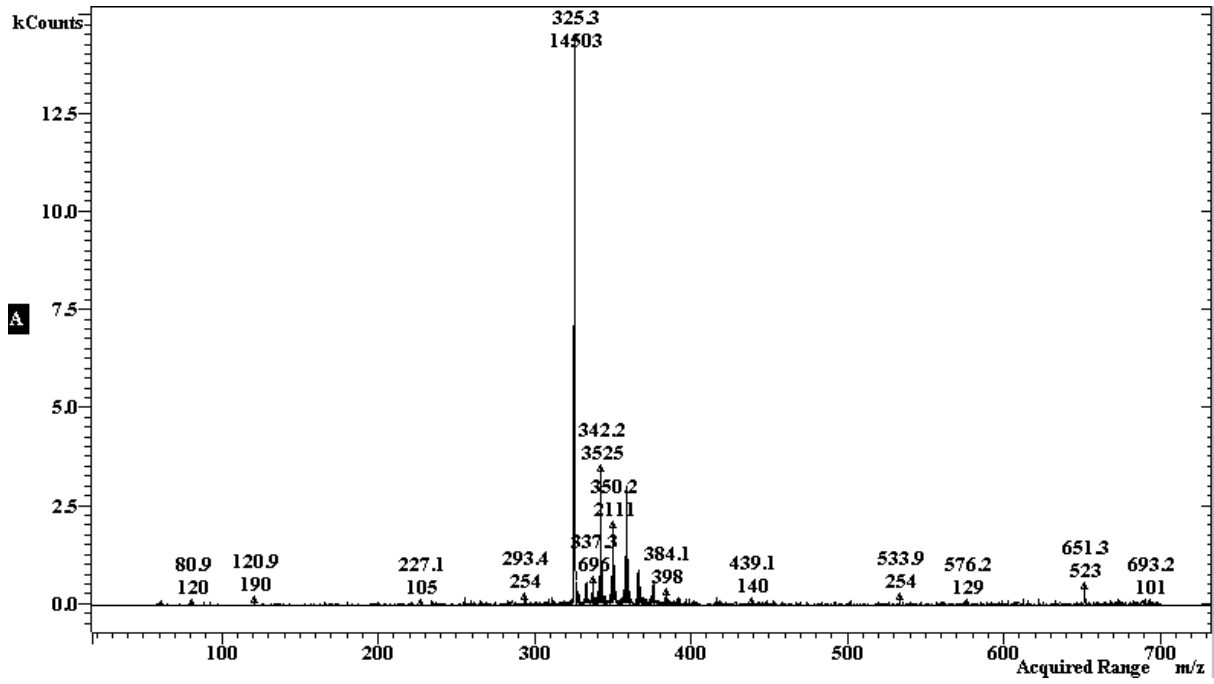
0 min (RC)



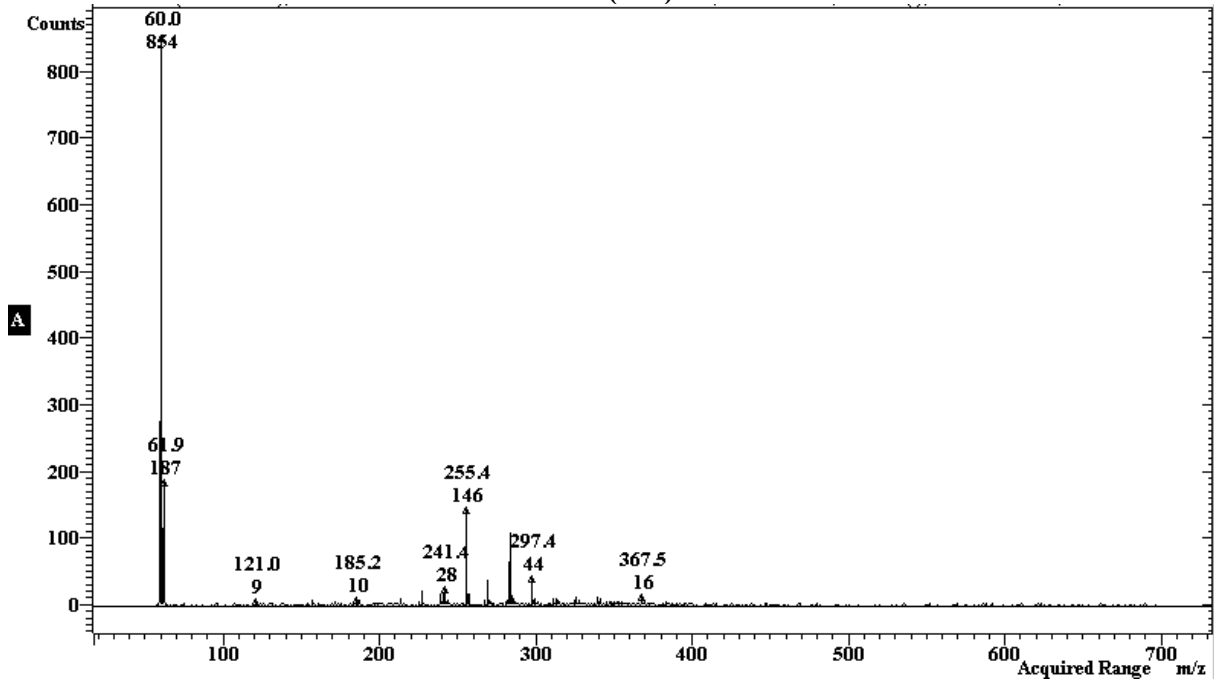
10 min (RC)



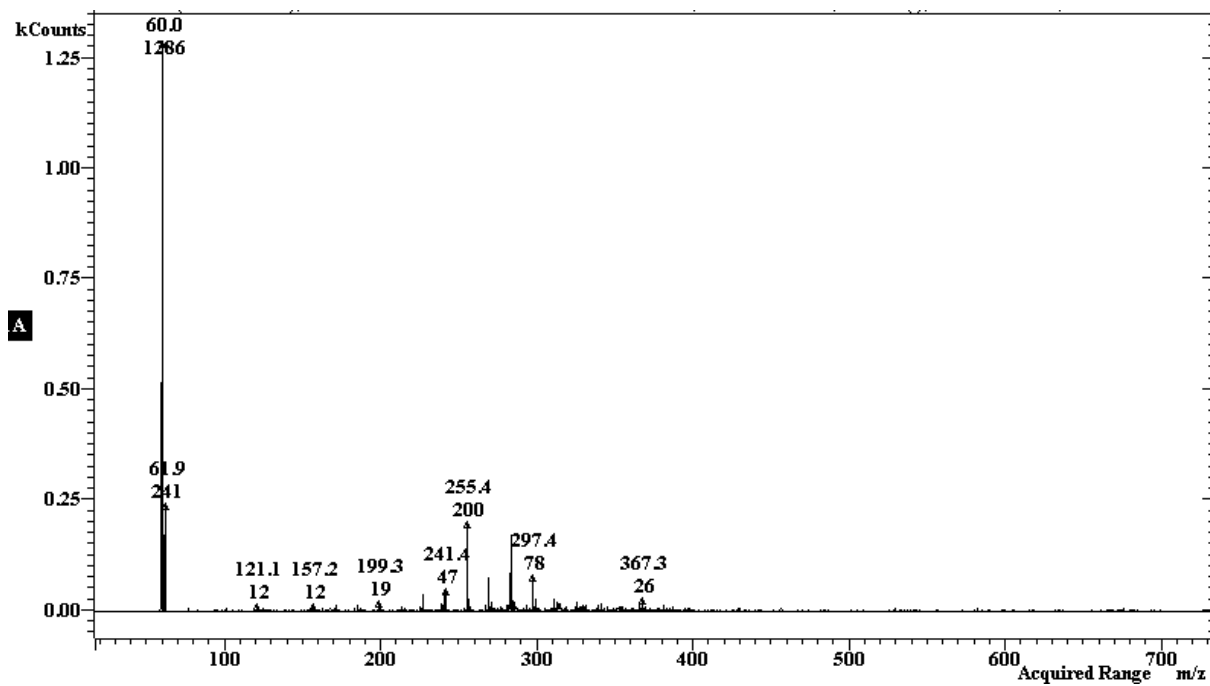
20 min (RC)



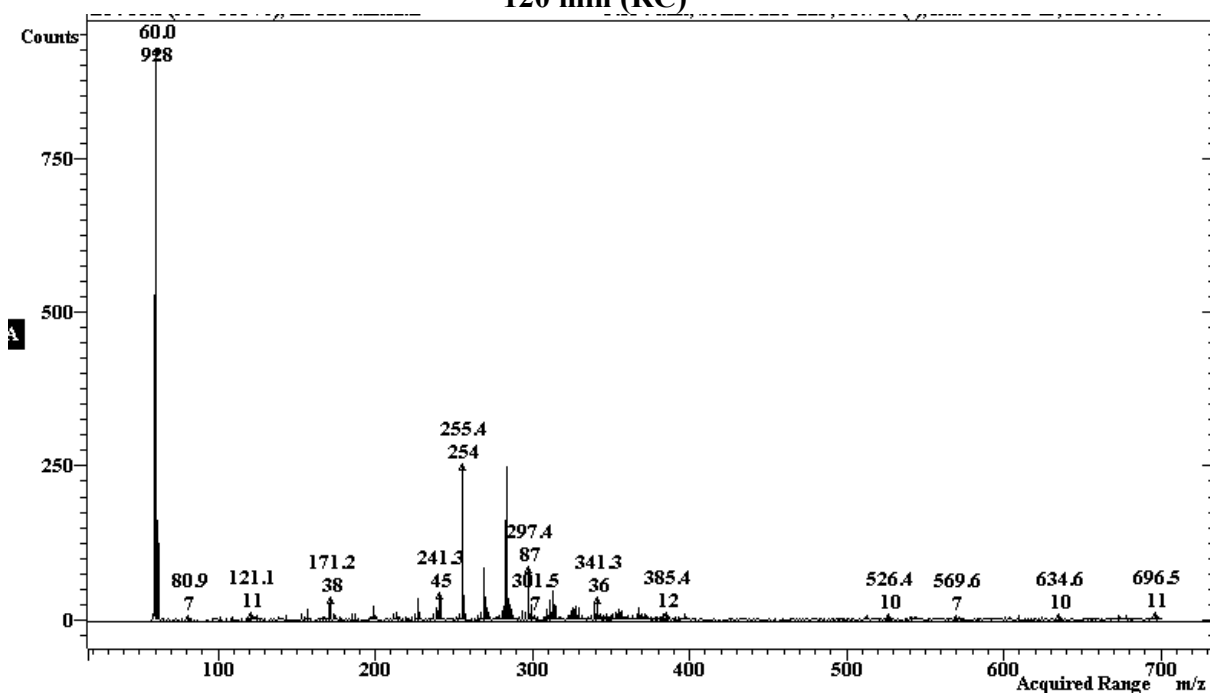
30 min(RC)



60 min (RC)

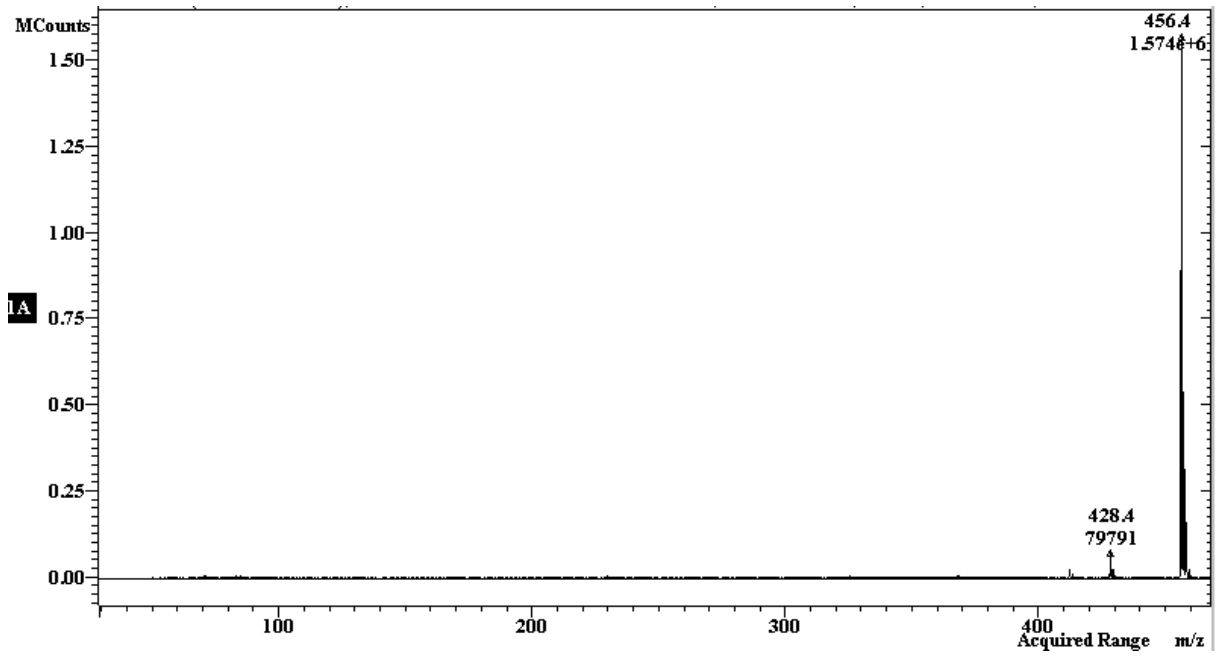


120 min (RC)

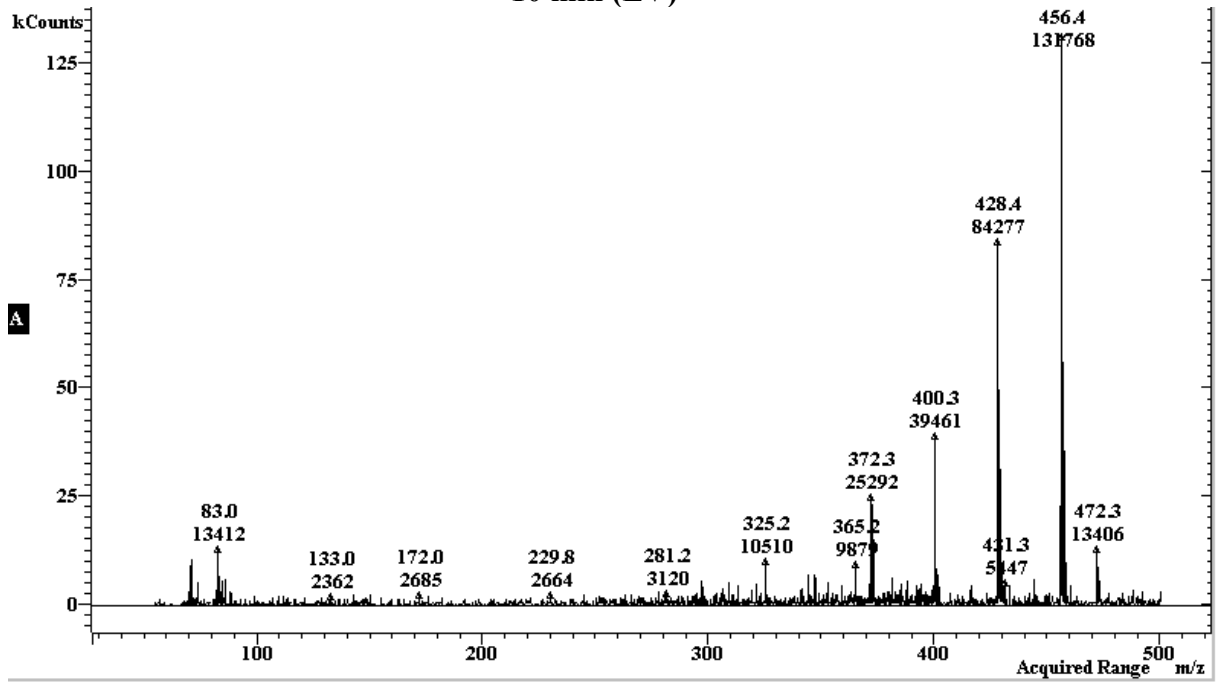


Annexe 1 : Spectre de masse (MS) des sous-produits générés lors de la dégradation du Rouge Congo par le system (CA-ZnO/UV) a différents temps

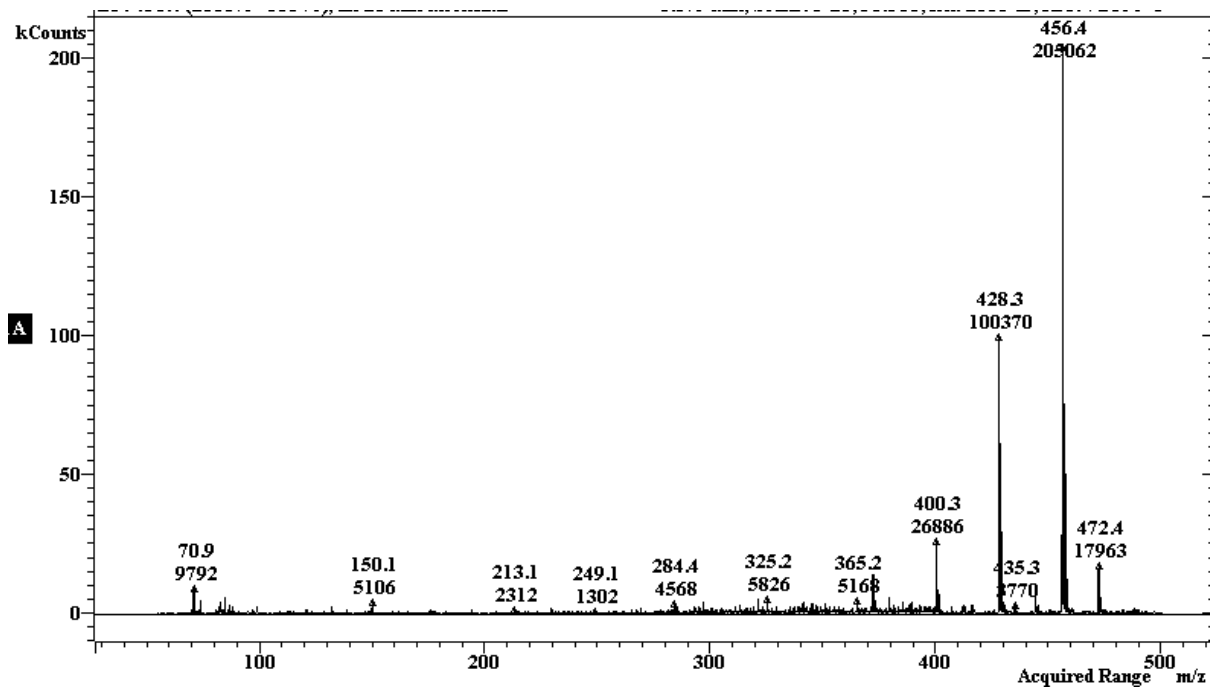
0 min (EV)



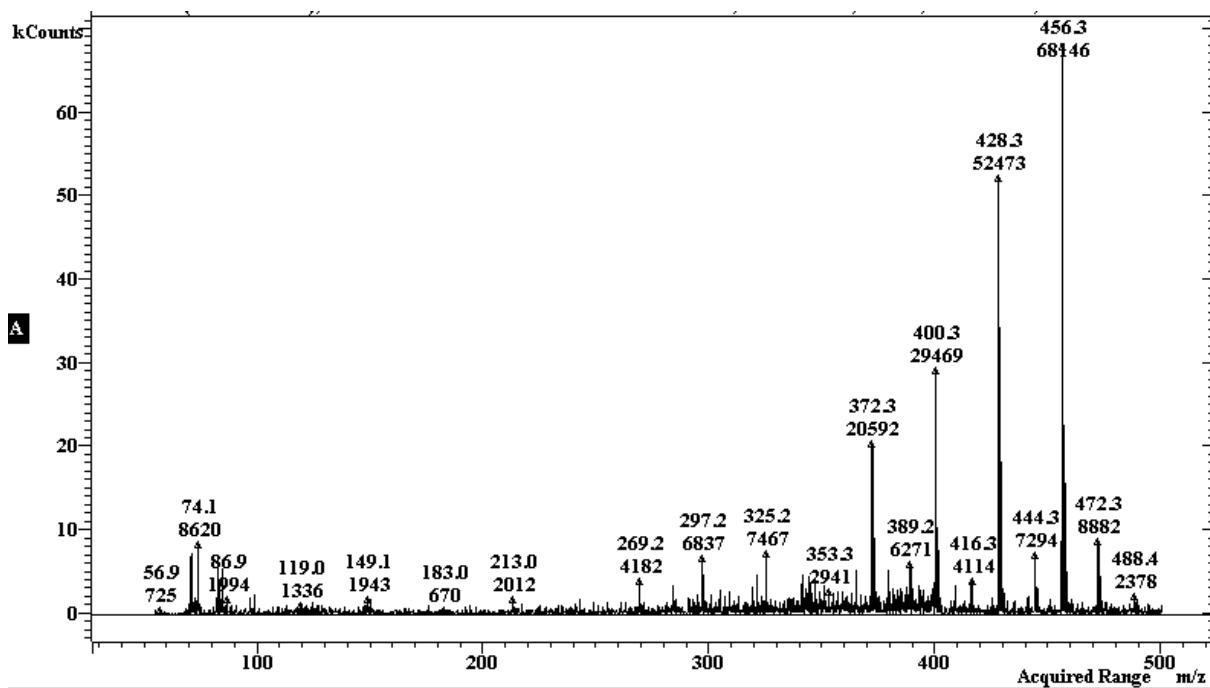
10 min (EV)



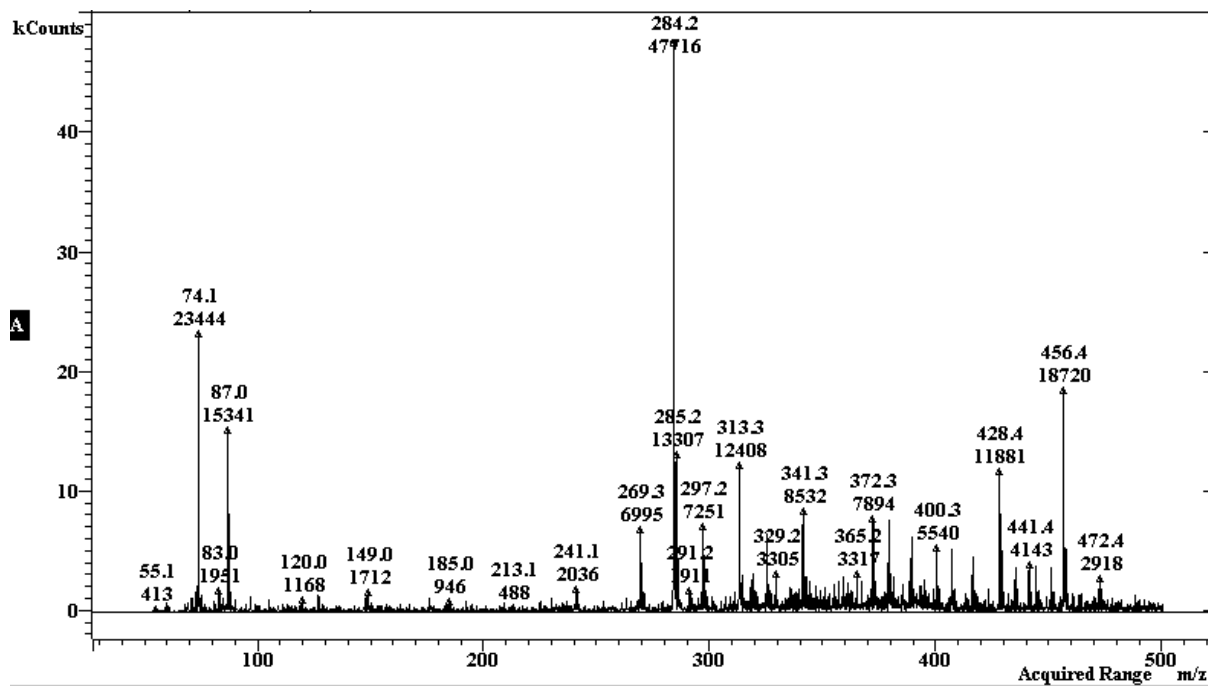
20 min (EV)



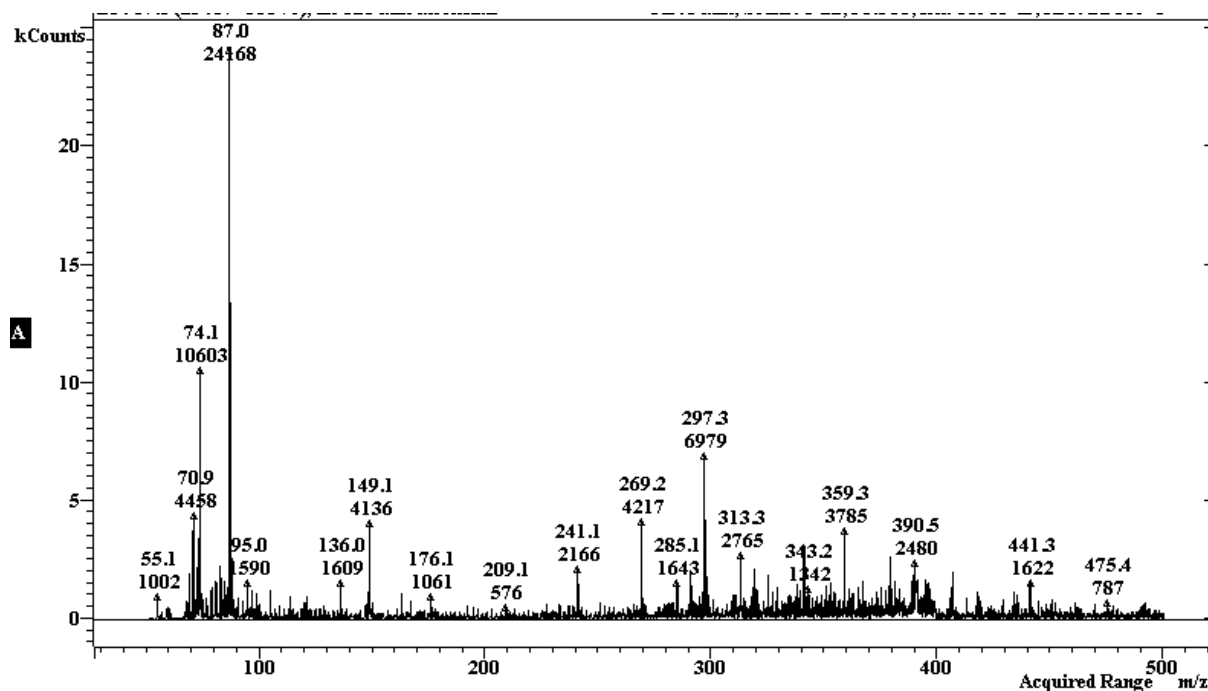
30 min (EV)



60 min (EV)



120 min (EV)



Annexe 2 : Spectre de masse (MS) des sous-produits générés lors de la dégradation de l'Éthyle Violet par le system (CA-ZnO/UV) a différents temps

	C (%)	H (%)	N (%)	Autres (%)
Charbon actif (CA)	87.13	0.95	1.43	10.50

Annexe 3 : *Analyse élémentaire C,H,N du charbon actif (CA) issue des grainions d'olive utilisé pour la synthèse du nouveau catalyseur (CA-ZnO)*

Résumé

L'objectif de cette recherche est d'étudier la décoloration de deux colorants séparés et mélangés par des procédés physico-chimiques (adsorption sur TiO_2 et CA-ZnO) et par des procédés tels que : TiO_2/UV et CA-ZnO/UV. Une autre étude a été conduite sur la dégradation de la monochloramine en phase homogène par photolyse directe UV, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ et NaOCl/UV. Traités séparément, les deux colorants ont montré une adsorption appréciable sur les deux supports et que ce processus est bien décrit par une cinétique apparente d'ordre 2. De plus le Rouge Congo est représenté par une isotherme du type L et que l'Éthyle Violet par celle du type S et que ce processus est aussi bien représenté par le modèle de Langmuir pour l'Éthyle et par celui de Redlich-Peterson pour le Rouge Congo. Par ailleurs, la photocatalyse hétérogène conduite par TiO_2/UV , a été efficace pour les deux colorants et que ce processus est bien représenté par une cinétique apparente d'ordre 1. En outre, Ce processus est bien décrit par le modèle de Langmuir-Hinshelwood et montre que l'oxydation se produit en surface. L'inhibition a été mise en évidence par l'alcool prouvant que les radicaux $\cdot\text{OH}$ sont la voie principale d'oxydation. Les photoproduits issus de la décoloration par le nouveau support (CA-ZnO) des deux colorants ont été identifiés par spectroscopie de masse. Ce qui a permis l'établissement d'un mécanisme de dégradation. Cette efficacité a été également obtenue à partir du procédé CA-ZnO/UV (CA : Charbon Actif issus de grignons d'olive). Par ailleurs, le traitement des deux colorants par ces deux systèmes, a montré que l'efficacité diminue au fur et à mesure que la concentration du colorant ajouté augmente. En effet, l'ajout du 2^{ème} colorants ralentit la vitesse de disparition de l'autre. Le modèle cinétique est resté inchangé au cours de ces deux processus (ordre 2 en adsorption et 1 en photocatalyse). La dernière partie traite la dégradation de la Monochloramine. Celle-ci se produit par photolyse directe en présence de deux lampes BP (254 nm) et MP (200-600 nm) et a conduit à des résultats satisfaisants. Ces résultats ont été sensiblement améliorés surtout par $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$. Pour le système NaOCl/UV, on note que la vitesse de disparition ralentit à cause de la formation de produits intermédiaires tels que : Mono, Di et Trichloraminés. Par ailleurs le système est bien décrit par une cinétique apparente d'ordre 1 et que les photoproduits identifiés par $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, par NaOCl/UV et par photolyse directe sont : nitrates et nitrites.

Mots clefs : Éthyle Violet, Rouge Congo, Monochloramine, TiO_2 , Charbon actif, ZnO, Adsorption, Rayonnement UV, Photolyse, H_2O_2 , NaOCl, $\cdot\text{OH}$.

Abstract

The aim of this research is to study the decolorization of two dyes separated and in a mixture by physico-chemical processes (adsorption, TiO_2 and CA-ZnO) and photocatalytic processes like: TiO_2/UV and CA-ZnO/UV. Another study has been led on the degradation of Monochloramine in homogeneous phase via direct UV photolysis, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ and NaOCl/UV . Treated separately, both dyes have shown an appreciable adsorption on the two supports and that this process is well represented by an apparent kinetic of order 2. Besides, Congo Red and Ethyl Violet are described by isotherms of type L and S respectively and that process is also well represented by the model of Langmuir for Ethyl Violet and Redlich-Peterson of Congo Red. On the other hand, the photocatalytic system led via TiO_2/UV has been efficient toward both dyes and this process follows an apparent rate constant of order 1. In another part, this process is well described by the kinetic model of Langmuir-Hinshelwood and that oxidation process occurs, mainly, in surface. The inhibition process has been demonstrated by alcohols proving thereby that radicals $\cdot\text{OH}$ are the main oxidation route. The photoproducts issued from the decolorization of the two dyes have been identified using masse spectroscopy technic. This has permitted to establish a mechanism of degradation for the two dyes. Same efficiency is obtained using CA-ZnO/UV process (CA: activated carbon issued from olive cakes). In another side and in the mixture, the treatment of the two dyes by both systems has, shown that the efficiency decreases as the concentration of the other added dye increases. Indeed, the addition of the second substrate slows down the disappearance speed of the other. The kinetics model remained unchanged for the two processes (2nd order for adsorption and 1st order for photocatalysis) The last part treats the degradation of the Monochloramine which occurs via direct UV photolysis in presence of two lamps: BP (254 nm) and MP (200-600 nm). The obtained results have been significant. Furthermore, these results have been greatly enhanced mainly by $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$. However, for NaOCl/UV system we could mention that the disappearance rate slows down because of the formation of photoproducts such as: Mono, Di and Trichloramines. Moreover, the process is well described by an apparent kinetic of order 1 and those photoproducts identified in $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, NaOCl/UV and direct photolysis systems are nitrates and nitrites.

Keywords: Ethyl violet, Congo red, Monochloramine, TiO_2 , Activated carbon, ZnO, Adsorption, UV radiation, Photolysis, H_2O_2 , NaOCl , $\cdot\text{OH}$.

المخلص

يندرج هذا العمل في إطار تنقية المياه بواسطة تقنيات الأكسدة المتقدمة و خصوصاً التحفيز الضوئي في الوسط المتجانس (NaOCl/UV ، $\text{UV/H}_2\text{O}_2$) لتفكيك المونوكلورامين (NH_2Cl) و التحفيز الضوئي في الوسط الغير متجانس باستعمال ($\text{TiO}_2 \text{ PC } 500$) و محفز آخر مخلوق من كربون منشط ذو أصل نباتي و (ZnO) وهذا بغرض التخلص من صبغين هما (Ethyle Violet و Rouge Congo) كل على حدى و في خليط ثنائي.

في المرحلة الأولى اهتمامنا بدراسة إد مصاص الصبغين على ($\text{TiO}_2 \text{ PC } 500$). إد مصاص (Ethyle Violet) و (Rouge Congo) على هذا الداعم سمح لنا تقييم تأثير بعض المتغيرات كالتركيز حموضة الوسط درجة الحرارة و وزن الداعم المستعمل في الإد مصاص سرعة المزج و تواجد الاملاح في الوسط على قدرة الإد مصاص . النتائج التجريبية اظهرت أيضاً أن عملية الإد مصاص للصبغين المدروسين تتبع حركية من الدرجة الثانية. من جهة أخرى وجدنا أن الازوترم المتبع في حالة (Ethyle Violet) هو نوع (S) وفي حالة (Rouge Congo) هو نوع (L).

في الكيمياء الضوئية و تحت أشعة فوق بنفسجية ($300 \text{ nm} < \lambda < 450 \text{ nm}$) وفي وجود ($\text{TiO}_2 \text{ PC } 500$) التحفيز الضوئي في الوسط الغير متجانس كان فعلاً فيما يخص تحمية الصبغين من الوسط و كانت الحركية المتبعة في هذه الحالة من الدرجة الاولى. وجود كحول في الوسط اظهرت تثبيط في سرعة الإزالة. دراسة إزالة الصبغين في حالة تواجدهما معا اظهرت أن إضافة صبغ ثاني تبطي سرعة إزالة الصبغ الاخر.

في الجزء الثالث قمنا بتجريب إزالة هذا النوع من الملوثات بواسطة التحفيز الضوئي في الوسط الغير متجانس باستعمال محفز آخر هو (CA-ZnO) يتكون من كربون منشط و (ZnO) .

النتائج المحصلة سمحت بتبين أن 120 دقيقة كانت كافية لزال الالوان بالنسبة للصبغين المدروسين و هذا يبرهن على فعالية المحفز الجديد. إزالة خليط من الصبغين اظهرت مرة أخرى أن إضافة صبغ ثاني تبطي سرعة إزالة الصبغ الاول. الهياكل الجزيئية المختلفة للمواد العضوية المنبتقة من عملية إزالة الصبغين تم التعرف عليها بواسطة تقنية مطيافية الكتلة و تم اقتراح آلية تكسير وإزالة لهدين الصبغين.

في الجزء الاخير من هذا العمل كان الهدف هو التخلص من مركب كيميائي ملوث وهو المونوكلورامين (NH_2Cl) و هذا بواسطة التحلل الضوئي المباشر وأيضاً باستعمال التحفيز الضوئي في الوسط المتجانس (NaOCl/UV ، $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) .

الدراسة اظهرت أن التحلل الضوئي المباشر بواسطة مصابيح ذات انبعاث (254 nm) و ($200-600 \text{ nm}$) أدت إلى تفكك يكاد يكون كلي. إضافة (H_2O_2) يزيد في فعالية وسرعة التفكك و هذا بالنسبة للنوعين من المصابيح المستعملة.

في وجود (NaOCl) لا نلاحظ فرق فيما يخص إزالة المونوكلورامين (NH_2Cl) و هذا مقارنةً بالنتائج المحصل عليها بواسطة التحلل الضوئي المباشر. يمكن تفسير هذه النتائج بدور جذر الكلور (Cl^\cdot) والذي يمكنه تكوين كلورمينات أخرى مثل (mono , tri , di chloramine) والتي بدورها تتفكك لاحقاً ما يجعل حركية الإزالة أو التفكك ابطء. أهم المركبات المنبتقة من تفكك المونوكلورامين (NH_2Cl) بواسطة كلا النظامين هي النيترات و النترية. النتائج التجريبية لإزالة المونوكلورامين (NH_2Cl) اظهرت أنها تتبع حركية من الدرجة الاولى مهما كانت الالية المتبعة .

الكلمات المفتاحية : (Ethyle Violet)، (Rouge Congo)، المونوكلرمين (NH₂Cl)، (TiO₂ PC500)، كربون منشط، (ZnO)، إدمصاص، أشعة فوق بنفسجية، (H₂O₂)، (NaOCl)، (OH[•])، (Cl[•]).