

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 :

THESE

PRESENTE EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME DE :

DOCTORAT en SCIENCE en CHIMIE

Option : CHIMIE ANALYTIQUE ET PHYSIQUE

Par

HALIMA CHENINI

**ETUDE DE LA DEGRADATION PAR VOIE PHOTOCHEMIE DE
POLLUANT ORGANIQUE « ORANGE G » EN MILIEU AQUEUX
HOMOGENE ET HETEROGENE**

Devant le jury :

Président	: Mr. SEHILI Tahar	Professeur	Université Mentouri
Rapporteur	: Mr. DJEBBAR Kamel	Professeur	Université Mentouri
Examineur	: Mme. DEBBACHE Nadra	Professeur	Université Mentouri
Examineur	: Mr. HAZOURLI Sabir	Professeur	Université Badji Mokhtar
Examineur	: Mr. DELIMI Rachid	Professeur	Université Badji Mokhtar
Examineur	: Mr. GHORAB Med Faouzi	M. Conférence	Université Badji Mokhtar

Soutenance Prévue le :

Sommaire

Introduction	1
Chapitre I : Synthèse Bibliographique	3
I. Les colorants synthétiques	3
I.1. Introduction	3
I.2. Classification des colorants	5
I.2.1. Classification chimique	5
I.2.2. Classification tinctoriale	8
I.3. Colorants azoïques	11
I.3.1. Propriétés physico-chimiques	11
I.3.2. Toxicité	12
I.4. Nécessité de traiter les effluents Textiles	14
I.4.1. Pourquoi les rejets textiles sont-ils dangereux ?	14
I.4.2. Traitements des colorants	15
I.4.2.1. Méthodes biologiques	17
I.4.2.2. Méthodes physiques	18
I.4.2.3. Méthodes chimiques	19
I.4.3. Comparatifs des procédés	20
II. Procédés d'Oxydation Avancée (POA)	22
II.1. Procédés radicalaires (radicaux OH [•]) et réactivité	22
II.1.1. Etude en phase homogène des Procédés non catalytiques	23
II.1.1.1. Ozonation (O ₃)	23
II.1.1.2. Ozone/H ₂ O ₂	24
II.1.1.3. O ₃ /UV	24
II.1.1.4. Ultrasons	25
II.1.1.5. Photolyse UV $\lambda < 200$ nm (UV-V)	25
II.1.1.6. Photolyse de H ₂ O ₂ (H ₂ O ₂ /UV)	26
II.1.2. Etude en phase homogène des Procédés catalytiques	27
II.1.2.1. Procédé Fenton	27
II.1.2.2. Procédé Photo-Fenton	30
II.1.2.3. Dégradation par les sels de Fe(III)	30

II.1.3. Etude en phase hétérogène des Procédés catalytiques (TiO ₂ / UV)	32
II.1.3.1. Photocatalyseur TiO ₂	32
II.1.3.2. Mécanisme de la photocatalyse	33
II.1.3.3. Cinétique hétérogène dans le procédé de photocatalyse	35
II.1.3.4. Facteurs influençant l'efficacité de la photocatalyse	36
II.1.3.5. Application de la photocatalyse à la dépollution	40
II.1. 4. Réactivité des radicaux HO [•]	40
II.1.4.1. Généralité	40
II.1.4.2. Modes d'action	41
II.1.4.3. Réactivité vis-à-vis des composés organiques	41
II.1.4.4. Réactivité vis-à-vis des composés inorganiques	43
II.2. Génération et réactivité du radical SO ₄ ^{•-} (S ₂ O ₈ ²⁻ /UV)	43
II. 2.1. Activation du persulfate	43
II. 2.1.1. Le persulfate	43
II. 2.1.2. Activation thermique du persulfate	44
II. 2.1.3. Photolyse du persulfate	45
II. 2.2. Réactivité du radical SO ₄ ^{•-}	45
II. 2.2.1. Propriétés du radical sulfate	45
II. 2.2.2. Stabilité du radical sulfate en solution aqueuse	45
II. 2.2.3. Modes d'action du radical sulfate	46
III. Travaux réalisés sur l'élimination de l'Orange G	48
IV. Conclusion	49
Chapitre II : Matériel et Méthodes	51
II.1. Choix du composé	51
II.2. Réactifs utilisés	52
II.3. Dispositifs d'irradiation	53
II.3.1. Irradiation à 254 nm	53
II.3.2. Irradiation polychromatique (300 nm < λ _{irr} < 450 nm)	54
II.4. Méthodologie expérimentale	54
II.4.1. Préparation des solutions	54
II.4.2. Démarche expérimentale	55
II.5. Méthode Informatique	55
II.6. Techniques d'analyse	56

II.6.1. pH-mètre	56
II.6.2. Spectroscopie d'absorption UV-visible	56
II.6.3. Chromatographie liquide à haute performance HPLC	56
II.6.4. Analyse du COT	57
II.7. Radiomètre	57
II.8. Dosage du Fer (III) et Fe (II)	57
II.8.1. Dosage des espèces monomères de Fe (III)	57
II.8.2. Dosage du Fe (II)	58
II.9. Actinométrie chimique	58
II.9.1. Principe de l'actinométrie chimique	58
II.10. La demande chimique en oxygène (DCO)	62
Chapitre III : Oxydation de l'OG par Procédé Photochimique Homogène	63
III.1. Spectre d'absorption UV-Visible	63
III.1.1. Spectre expérimental	63
III.1.2. Spectre électronique	65
III.2. Photolyse directe de l'OG	67
III.2.1. Photolyse directe à 254 nm	67
III.2.1.1. Effet de la concentration initiale de l'OG	67
III.2.1.2. Influence de l'intensité lumineuse	69
III.2.1.3. Influence de l'ajout de l'acétone (le mécanisme de photosensibilisation)	70
III.2.2. Photolyse à $300 \text{ nm} < \lambda_{\text{irr}} < 450 \text{ nm}$	73
III.2.3. Conclusion	74
III.3. Oxydation de l'OG dans les systèmes $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}254\text{nm}$ et $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{UV}254\text{nm}$	75
III.3.1. Système $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}254\text{nm}$	75
III.3.1.1. Oxydation de l'OG par le peroxyde d'hydrogène à l'obscurité	75
III.3.1.2. Oxydation de l'OG par couplage $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	76
a. Approche cinétique	77
b. Contribution des OH^\bullet à la dégradation par $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	78
III.3.1.3. Mise en évidence du rôle des radicaux HO^\bullet dans le procédé $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	79
III.3.1.4. Effet du pH	80
III.3.1.5. Influence de la longueur d'onde d'irradiation	81

III.3.1.6. Mécanisme d'oxydation	82
III.3.2. Système $S_2O_8^{2-}/UV_{254nm}$	83
III.3.2.1. Oxydation et photo-oxydation de l'OG par le Système $S_2O_8^{2-}$	84
III.3.2.2. Influence du pH dans le Système $S_2O_8^{2-}$	86
III.3.3. Comparaison des systèmes H_2O_2/UV et $S_2O_8^{2-}/UV$	88
III.3.4. Etude de la quantification et la minéralisation de l'OG	88
III.3.4.1. Etude par chromatographie liquide	88
III.3.4.2. Minéralisation de l'OG	91
III.3.5. Conclusion	92
III.4. Dégradation de "l'Orange G" dans le système de Fenton et photo-Fenton	94
III.4.1. Effet du Ph	94
III.4.2. Influence de la concentration initiale en $Fe(II)$ dans le système de Fenton	96
III.4.3. Influence de la concentration initiale en H_2O_2 dans le système de Fenton	98
III.4.4. Influence des concentrations initiales en réactifs dans le système de Photo-Fenton	99
III.4.5. Comparaison des efficacités des systèmes Fenton et Photo-Fenton	102
III.4.6. Système $S_2O_8^{2-}/Fe^{2+}/UV$	103
III.4.6.1. Cinétique de dégradation de l'OG	103
III.4.6.2. Influence des concentrations initiales en persulfate et Fe^{2+} dans le système $S_2O_8^{2-}/Fe^{2+}/UV$	105
III.4.7. Comparaison des systèmes $H_2O_2/Fe^{2+}/UV$ et $S_2O_8^{2-}/Fe^{2+}/UV$	108
III.4.8. Conclusion	108
III.5. Etude de l'oxydation de "l'Orange G" par les sels de fer (III) en solutions Aqueuses	110
III.5.1. Propriétés spectrales	110
III.5.2. Evolution thermique des solutions de $Fe(III)$	111
III.5.3. Etude thermique du système OG - $Fe(III)$	113
III.5.4. Etude photochimique du système OG- $Fe(III)$	114
III.5.4.1. Etude par spectrophotométrie UV-Visible	114
III.5.4.2. Influence du pourcentage de monomères	115
III.5.4.3. Influence de la concentration initiale du $Fe(III)$	117
III.5.4.4. Influence de l'ajout de H_2O_2 (Système $Fe(III)/H_2O_2/UV$)	118
III.5.5. Conclusion	120

Chapitre IV : Transformation Photocatalytique de L'Orange G	121
IV.1. Adsorption de l'Orange G sur le bioxyde de titane à l'obscurité	122
IV.1.1. Equilibre d'adsorption	122
IV.1.2. Adsorption sur les TiO ₂ Tiona PC	122
IV.1.3. Taux de recouvrement de la surface	123
IV.2. Disparition de l'Orange G dans le système TiO ₂ /UV	124
IV.2.1. Apport de la photolyse directe à la photocatalyse entre 300 et 450 nm	125
IV.3. Influence de quelques paramètres	127
IV.3.1. Influence de la masse de TiO ₂ sur la vitesse de réaction	127
IV.3.2. Influence de la concentration initiale	129
a) Approche cinétique de pseudo-premier ordre	130
b) Etude du modèle Langmuir – Hinshelwood	132
c) Détermination du taux de recouvrement θ	135
IV.3.3. Effet de la nature de semi-conducteur	136
IV.3.4. Influence du pH initial	138
IV.3.5. Influence des anions inorganiques	142
IV.3.6. Influence des accepteurs d'électron	143
IV.3.6.1. Influence du peroxyde d'hydrogène	144
IV.3.6.2. Influence des persulfates	145
IV.4. Conclusion	147
Conclusion générale	148
Référence	151

LISTE DES FIGURES

Chapitre I : Synthèse Bibliographique	3
Figure I.1 : Colorant diazoïque dissymétrique (Remozal Black 5).	12
Figure I.2 : Réduction du colorant azoïque rouge congo en amine cancérogène par bactérie gastro-intestinal mammifère anaérobie	13
Figure I.3 : Conséquences de la bio-accumulation après déversement de substances toxiques (insecticides) dans un cours d'eau.	15
Figure I.4 : Structure de l'EDTA et du complexe Fe(III)-EDTA	31
Figure I.5 : Spectre d'absorption UV-Visible d'une solution de Fe(III) et émission solaire en Juin [Frank et Kloppfer., 1988] ----- Solution de Fe(III) 3.10^{-4} mol. L ⁻¹ ; ——— Emission solaire en Juin	32
Figure I.6 : Comparaison du spectre d'absorption de TiO ₂ et du spectre solaire	33
Figure I.7 : Processus principaux se produisant sur une particule de semi-conducteur, (a) génération d'électron-trou; (b) oxydation du donneur-D; (c) réduction de l'accepteur-A; (d) et (e) recombinaison d'électron-trou à la surface et en solution, respectivement	34
Figure I.8 : Schéma réactionnel du mode d'action du radical hydroxyle avec les composés organiques	42
Chapitre II : Matériel et Méthodes	51
Figure II.1 : Dispositif d'irradiation à 254 nm	53
Figure II.2 : Dispositif d'irradiation à $300 \text{ nm} < \lambda_{\text{irr}} < 450 \text{ nm}$	54
Chapitre III : Oxydation de l'OG par Procédé Photochimique Homogène	63
Figure III .1 : Spectre d'absorption UV-visible de "Orange G" en solution aqueuse (50 mg. L ⁻¹)	64
Figure III.2 : Spectre UV/Visible de l'OG à différents pH, [OG]=50 mg. L ⁻¹	64
Figure III.3 : Spectre électronique de l'OG	65
Figure III.4: Photolyse directe d'une solution [OG] =50 mg. L ⁻¹ , $\lambda_{\text{irr}} = 254 \text{ nm}$. En insertion : évolution spectrale de l'OG au cours de la photolyse directe	67

Figure III.5 :	Cinétique de disparition par photolyse directe à 254 nm de l'OG à différentes concentrations initiales, $\lambda_{\text{irr}} = 254 \text{ nm}$.	68
Figure III.6 :	Représentation de la décoloration de l'OG selon un modèle cinétique de premier ordre apparent, ($[\text{OG}]_0$ variant entre 1 et 5 mg. L^{-1})	69
Figure III.7 :	Influence de l'intensité du flux photonique incident sur la cinétique de décoloration de l'OG (5 mg. L^{-1}) ; $\lambda_{\text{irr}} = 254 \text{ nm}$.	70
Figure III.8 :	Production d'oxygène singulet par photosensibilisation	71
Figure III.9 :	Influence de l'ajout de l'acétone sur la photolyse de $[\text{OG}] = 50 \text{ mg. L}^{-1}$, $\lambda_{\text{irr}} = 254 \text{ nm}$.	72
Figure III.10 :	Photolyse directe d'une solution $[\text{OG}] = 50 \text{ mg. L}^{-1}$, $300 \text{ nm} < \lambda_{\text{irr}} < 450 \text{ nm}$.	73
Figure III.11 :	Cinétique de décoloration de l'OG par H_2O_2 à l'obscurité : $[\text{OG}] = 50 \text{ mg. L}^{-1}$, $\text{pH} = 5,53$, $\lambda_{\text{irr}} = 254 \text{ nm}$.	76
Figure III.12 :	Décoloration de l'OG par le système $\text{UV}_{254} / \text{H}_2\text{O}_2$: Effet de $[\text{H}_2\text{O}_2]_0$ sur la décoloration de l'OG ($[\text{OG}]_0 = 50 \text{ mg. L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] / [\text{OG}] = 5, 10, 50, 100$ et 500 moles/mole, $\lambda_{\text{irr}} = 254 \text{ nm}$).	77
Figure III.13 :	Décoloration de l'OG par le système $\text{UV}_{254} / \text{H}_2\text{O}_2$: Effet de $[\text{H}_2\text{O}_2]_0$ sur la décoloration de l'OG-Approche cinétique	78
Figure III.14 :	Inhibition de l'action des radicaux hydroxyle par la tertio-butanol dans le système $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$: $[\text{OG}] = 50 \text{ mg. L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 10^{-2} \text{ M}$, $[\text{Tertiobutanol}] = 0,5 \%$, $\lambda_{\text{irr}} = 254 \text{ nm}$.	79
Figure III.15 :	Décoloration de l'OG à différents pH dans le système $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$: $[\text{OG}] = 50 \text{ mg. L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 10^{-2} \text{ M}$, $\lambda_{\text{irr}} = 254 \text{ nm}$.	80
Figure III.16 :	Effet de la longueur d'onde d'irradiation sur la phototransformation de l'OG par le procédé $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$: $[\text{OG}] = 50 \text{ mg. L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 10^{-2} \text{ mol. L}^{-1}$, $\text{pH} = 5,53$ (pH naturel).	81
Figure III. 17 :	Cinétique de la décoloration de différentes bandes du spectre de l'OG dans le système $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	82
Figure III. 18 :	Influence de la concentration du persulfate sur la cinétique d'oxydation de l'OG (50 mg. L^{-1}) à l'obscurité.	84
Figure III. 19 :	Influence de la concentration du persulfate sur la cinétique de disparition de l'OG (50 mg. L^{-1}) par le procédé $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{UV}$; $\lambda_{\text{irr}} = 254 \text{ nm}$.	85

Figure III. 20 :	Décoloration de l'OG à différents pH dans le système $S_2O_8^{2-}/UV$: $[OG] = 50 \text{ mg. L}^{-1}$, $[S_2O_8^{2-}] = 10^{-2} \text{ M}$, $\lambda_{\text{irr}} = 254 \text{ nm}$.	86
Figure III. 21 :	$\ln(C_0/C) = f(t)$ pour la décoloration de l'Orange G à différents pH: $[OG] = 50 \text{ mg. L}^{-1}$, $[S_2O_8^{2-}] = 10^{-2} \text{ mol. L}^{-1}$, $\lambda_{\text{irr}} = 254 \text{ nm}$.	87
Figure III. 22 :	Etude comparative de la photooxydation de l'OG par H_2O_2/UV et $S_2O_8^{2-}/UV$ à 254nm	88
Figure III.23 :	Schéma du réacteur cylindrique (Réacteur de 2L)	89
Figure III.24:	Cinétique de disparition d'une solution $[OG] = 50 \text{ mg. L}^{-1}$, $\lambda_{\text{irr}} = 254 \text{ nm}$ -(Système $S_2O_8^{2-}/UV$)	90
Figure III. 25 :	Comparaison de la cinétique de disparition de l'OG par analyse CLHP et analyse UV-Visible-(Système $S_2O_8^{2-}/UV$)	90
Figure III.26 :	Oxydation de l'OG par le système $S_2O_8^{2-}/UV_{254\text{nm}}$ – Suivi du COT	91
Figure III. 27:	Oxydation de l'OG par le système $H_2O_2/UV_{254\text{nm}}$ – Suivi du COT	92
Figure III.28 :	Décoloration de l'OG à différents pH dans le système Fenton: $[OG] = 50 \text{ mg. L}^{-1}$, $[H_2O_2] = 10^{-2} \text{ mol. L}^{-1}$, $[Fe^{2+}]_0 = 5 \times 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$.	94
Figure III.29 :	Décoloration de l'OG à différents pH dans le système Fenton- Approche cinétique ($[OG] = 50 \text{ mg. L}^{-1}$, $[H_2O_2] = 10^{-2} \text{ mol. L}^{-1}$, $[Fe^{2+}]_0 = 5 \times 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$)	95
Figure III.30 :	Influence de la concentration initiale de Fe^{2+} sur la cinétique de décoloration de l'OG dans le système Fenton : $[OG] = 50 \text{ mg. L}^{-1}$, $[H_2O_2] = 10^{-2} \text{ mol. L}^{-1}$.	97
Figure III.31 :	Influence de la concentration initiale de H_2O_2 sur la cinétique de décoloration de l'OG dans le système Fenton : $[OG] = 50 \text{ mg. L}^{-1}$, $[Fe^{2+}]_0 = 5 \times 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$.	98
Figure III.32 :	Influence de la concentration initiale de Fe^{2+} sur la cinétique de décoloration de l'OG dans le système Photo-Fenton : $[OG] = 50 \text{ mg. L}^{-1}$, $[H_2O_2] = 10^{-2} \text{ mol. L}^{-1}$, $\lambda_{\text{irr}} = 254 \text{ nm}$	100
Figure III.33 :	Influence de la concentration initiale de H_2O_2 sur la cinétique de décoloration de l'OG dans le système Photo-Fenton : $[OG] = 50 \text{ mg. L}^{-1}$, $[Fe^{2+}]_0 = 5 \times 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$, $\lambda_{\text{irr}} = 254 \text{ nm}$.	101
Figure III.34:	Détermination de la concentration optimale de H_2O_2 : $[OG] = 50 \text{ mg. L}^{-1}$, $[Fe^{2+}]_0 = 5 \times 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$, $\lambda_{\text{irr}} = 254 \text{ nm}$	101
Figure III.35:	Comparaison des procédés Fenton et Photo-Fenton après 10 minutes de réaction: $[OG]_0 = 50 \text{ mg. L}^{-1}$, $[Fe^{2+}]_0 = 5 \times 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$, $\lambda_{\text{irr}} = 254 \text{ nm}$, $pH = 3$.	102

Figure III.36:	Comparaison des procédés Fenton et Photo-Fenton après 10 minutes de réaction: $[OG]_o = 50 \text{ mg L}^{-1}$, $[H_2O_2]_o = 10^{-2} \text{ mol. L}^{-1}$, $\lambda_{irr}=254 \text{ nm}$, $pH=3$.	103
Figure III. 37:	Evolution du spectre U.V. Visible de l'OG dans le système $S_2O_8^{2-}/Fe^{2+}/UV$: $[OG]_o = 50 \text{ mg L}^{-1}$, $[S_2O_8^{2-}]_o = 10^{-2} \text{ mol. L}^{-1}$, $\lambda_{irr}=254 \text{ nm}$, $pH = 3$.	104
Figure III.38:	Détermination de la constante cinétique apparente de la vitesse du premier ordre de l'OG dans le système $S_2O_8^{2-}/Fe^{2+}/UV$: $[OG]_o = 50 \text{ mg L}^{-1}$, $[S_2O_8^{2-}]_o = 10^{-2} \text{ mol. L}^{-1}$, $\lambda_{irr}=254 \text{ nm}$.	105
Figure III. 39:	Influence de la concentration initiale de $S_2O_8^{2-}$ sur la cinétique de décoloration de l'OG dans le système $S_2O_8^{2-}/Fe^{2+}/UV$: $[OG] = 50 \text{ mg. L}^{-1}$, $[Fe^{2+}] = 5 \times 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$, $\lambda_{irr} = 254 \text{ nm}$, $pH = 3$	106
Figure III. 40:	Influence de la concentration initiale de Fe^{2+} sur la cinétique de décoloration de l'OG dans le système $S_2O_8^{2-}/Fe^{2+}/UV$: $[OG] = 50 \text{ mg. L}^{-1}$, $[S_2O_8^{2-}] = 10^{-2} \text{ mol. L}^{-1}$, $\lambda_{irr} = 254 \text{ nm}$	107
Figure III. 41:	Etude comparative de la photooxydation de l'OG par $H_2O_2/Fe^{2+}/UV$ et $S_2O_8^{2-}/Fe^{2+}/UV$ à 254 nm	108
Figure III. 42 :	Spectre d'absorption UV-Visible d'une solution fraîche de $Fe(III)$ ($3 \times 10^{-4} \text{ mol. L}^{-1}$) à $pH= 3,18$, $T=20^\circ C$	111
Figure III.43:	Evolution thermique à $20^\circ C$ du spectre d'absorption UV-Visible d'une solution de $Fe(III)$ ($3 \times 10^{-4} \text{ mol. L}^{-1}$, 98 % d'espèces monomères) préparée par dilution d'une solution de $Fe(III)$ ($2 \times 10^{-3} \text{ mol. L}^{-1}$).	112
Figure III. 44:	Disparition thermique de $Fe(OH)^{2+}$ dans une solution diluée de $Fe(III)$ ($3 \times 10^{-4} \text{ mol. L}^{-1}$ avec 98% de monomères), $T=22^\circ C$.	112
Figure III. 45:	Evolution thermique du spectre UV-Visible du mélange OG- $Fe(III)$ (50 mg. L^{-1} ; $3 \times 10^{-4} \text{ mol. L}^{-1}$, $pH = 3.3$)	113
Figure III. 46:	Spectres d'absorption UV-Visible de quatre solutions à température ambiante à $T=20^\circ C$	114
Figure III. 47:	Evolution du spectre UV-Visible lors de l'irradiation à 254 nm du mélange OG/ $Fe(III)$, (50 mg. L^{-1} , $3 \times 10^{-4} \text{ mol. L}^{-1}$, 80% d'espèce monomère)	115
Figure III. 48:	Cinétiques de disparition de l'OG lors de l'irradiation à 254 nm des mélanges OG - $Fe(III)$ (50 mg. L^{-1} , $3 \times 10^{-4} \text{ mol. L}^{-1}$) à différents pourcentages de complexes monomères.	116

Figure III. 49:	La disparition de l'OG (50 mg. L ⁻¹) lors de l'irradiation à 254 nm des mélanges OG - Fe(III) avec 80 % de complexes monomères à différentes concentrations initiales de Fe(III)	117
Figure III. 50:	Influence de la concentration initiale de H ₂ O ₂ sur la cinétique de décoloration de l'OG dans le système Fe ³⁺ /H ₂ O ₂ /UV: ([OG]=50 mg. L ⁻¹ , [Fe ³⁺]=3x10 ⁻⁴ mol. L ⁻¹ , λ _{irr} = 254 nm)	119
Chapitre IV : Transformation Photocatalytique de L'Orange G		121
Figure IV.1 :	Spectre UV –visible de l'OG (50 mg. L ⁻¹) en fonction du temps d'irradiation en présence de TiO ₂ (1000 mg. L ⁻¹), 300 nm < λ _{irr} < 450 nm. (B)- Evolution de la demande chimique en oxygène avec le temps d'irradiation.	124
Figure IV.2 :	Cinétique de disparition en présence et en absence de TiO ₂ d'une solution aqueuse de l'OG (50 mg. L ⁻¹); 300 nm < λ _{irr} < 450 nm	125
Figure IV.3 :	Cinétique de disparition de l'OG (50 mg. L ⁻¹) en présence de TiO ₂ (1000 mg. L ⁻¹); 300 nm < λ _{irr} < 450 nm	126
Figure IV.4 :	Décoloration de l'OG pour différentes masses de TiO ₂ dans les suspensions aqueuses irradiées. (m _{TiO2} variant entre 100 et 2000 mg. L ⁻¹ , [OG] =50 mg. L ⁻¹).	128
Figure IV.5 :	Influence de la masse du TiO ₂ sur la vitesse d'oxydation. (m _{TiO2} variant entre 100 et 2000 mg. L ⁻¹ , [OG] =50 mg. L ⁻¹).	129
Figure IV.6 :	Cinétique de décoloration de l'OG à différentes concentrations initiales en présence de TiO ₂ (1000 mg. L ⁻¹).	129
Figure IV.7 :	Représentation de la dégradation de l'OG selon un modèle cinétique de premier ordre apparent (m _{TiO2} =1000 mg. L ⁻¹ , [OG] _o variant entre 10 et 60 mg. L ⁻¹)	130
Figure IV.8 :	Représentation de la vitesse initiale de dégradation de l'OG en fonction de la concentration initiale de l'OG. (m _{TiO2} =1000 mg. L ⁻¹ , [OG] _o variant entre 10 et 60 mg. L ⁻¹)	131
Figure IV.9 :	Inverse de la vitesse initiale de dégradation de l'OG en fonction de l'inverse de la concentration initiale de l'OG. (m _{TiO2} =1000 mg. L ⁻¹ , [OG] _o variant entre 10 et 60 mg. L ⁻¹)	133
Figure IV.10 :	(A)- Représentation graphique des variations de k _{app} en fonction de la concentration initiale de l'OG. (B)- Graphique de 1/ k _{app} en fonction de [OG] _o . (m _{TiO2} =1000 mg. L ⁻¹ , [OG] _o variant entre 10 et 60 mg. L ⁻¹)	134
Figure IV.11 :	Variation de la vitesse initiale de décoloration de l'OG en fonction du taux de recouvrement de la surface de TiO ₂ .	135

Figure IV.12 :	Cinétique de la photodégradation de [OG] = 50 mg. L ⁻¹ par différents types de TiO ₂ (1000 mg. L ⁻¹)	136
Figure IV.13:	Transfert d'électron du niveau de grande énergie dans la bande de conduction de l'anatase au niveau plus bas dans la bande de conduction du rutile	138
Figure IV.14 :	Influence du pH sur la photocatalyse de [OG] =50 mg. L ⁻¹ en présence de TiO ₂ Degussa P25 (1000 mg. L ⁻¹).	139
Figure IV.15 :	Effet du pH sur la constante apparente de dégradation de l'OG.	140
Figure IV.16 :	Modification de la charge de surface du TiO ₂ en fonction du pH.	141
Figure IV.17 :	Influence des anions NO ₃ ⁻ , CO ₃ ²⁻ , Cl ⁻ sur la disparition de l'Orange G (50 mg. L ⁻¹) en présence de TiO ₂ (1000 mg. L ⁻¹).	142
Figure IV.18 :	Influence de l'ajout de H ₂ O ₂ sur la cinétique de décoloration de [OG] = 50 mg L ⁻¹ en présence de TiO ₂ Degussa P25 (1000 mg. L ⁻¹).	144
Figure IV.19 :	Influence de l'ajout des persulfates sur la cinétique de décoloration de [OG] = 50 mg. L ⁻¹ en présence de TiO ₂ Degussa P25 (1000 mg. L ⁻¹).	146

Introduction

L'épuration des effluents industriels issus des activités de textile de tannerie ou d'imprimerie est essentiellement assurée par des divers procédés biologiques. Ces derniers permettent également d'épurer à faible coût les eaux usées urbaines. Cependant, ces procédés biologiques ne sont pas applicables si les effluents à traiter contiennent des substances non biodégradables ou de substances inhibitrices ou toxiques pour les microorganismes. Dans ce cas, des procédés physico-chimique classiques permettent de compenser ces insuffisances, soit en se substituant totalement à l'épuration par voie biologique, soit en traitement complémentaire. On peut citer la coagulation-floculation et la précipitation (suivies d'une clarification), l'adsorption, l'échange d'ions et la filtration sur membrane. Dans ce cas, une production de boues, de solides pollués ou de concentrats est également incontournable et ces déchets sont difficilement éliminés. En outre, la filière de traitement par voie biologique peut être envisagée afin d'augmenter la biodégradabilité de la pollution organique ou de diminuer la toxicité des effluents.

L'oxydation a toujours été présentée comme une alternative « propre », pas ou peu productrice de déchets et permettant souvent de rendre biodégradable ou de détoxifier un effluent avant un éventuel traitement par voie biologique. Toutefois, les procédés utilisant des oxydants traditionnels (dichlorure et ses dérivés acides hypochloreux, ozone, dibromure, dioxyde de chlore, peroxyde d'hydrogène, permanganate de potassium, etc.) ne permettent pas de dégrader totalement les composés organiques ; leur rôle étant souvent de désinfecter les eaux, celles principalement destinées à la consommation. En outre, les oxydants classiques pour la plupart de nature électrophile sont sélectifs et incorporent dans la molécule à oxyder de nouveaux atomes. Lorsque ces derniers sont des halogènes, l'oxydation génère alors des sous-produits d'oxydation à caractère souvent toxique.

Pour toutes ces raisons (faible minéralisation, possibilité de formation de sous-produits toxiques), les chercheurs dans le domaine de l'oxydation ont consacré leurs efforts sur des procédés d'oxydation plus puissants, appelés « procédés d'oxydation avancés POA » dont l'efficacité résulte généralement de la génération "*in situ*" de radicaux hydroxyle qui sont extrêmement réactifs vis-à-vis de la plupart des composés organiques. Les travaux de

recherche qui ont démarré au début des années 1970 – 1980, ont conduit à développer de nombreux procédés d'oxydation avancés utilisant l'ozone (procédés O_3/OH^- , O_3/H_2O_2 , O_3/UV , $O_3/catalyseur$), le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2/UV , procédés Fenton et assimilés : Fe^{2+}/H_2O_2 , $Fe^{2+}/H_2O_2/UV$, électron Fenton, ...), la photocatalyse (TiO_2/UV), les procédés physiques comme la radiolyse, le faisceau d'électrons et la sonolyse. Ces travaux ont permis de préciser les conditions optimales de mise en œuvre de ces procédés (dose de réactifs, pH optimal, ...), les cinétiques et les mécanismes d'oxydation de nombreux composés organiques par les radicaux hydroxyle.

L'objectif général de cette thèse est d'étudier la décoloration d'un colorant azoïque : " l'Orange G " par cinq procédés d'oxydation avancés (H_2O_2/UV , H_2O_2/Fe^{2+} , $H_2O_2/Fe^{2+}/UV$, sels de Fe^{3+} , photocatalyse) ainsi que par (photolyse directe à UV_{254nm} , UV_{365nm}). Nous nous sommes également intéressés à l'étude de la décoloration du colorant en présence du radical sulfate $SO_4^{\cdot-}$ dans les systèmes ($S_2O_8^{2-}/UV$ et $S_2O_8^{2-}/Fe^{2+}/UV$)

La thèse est présentée en quatre grands chapitres. Le premier chapitre présente une synthèse bibliographique qui rassemble des données essentielles sur les colorants synthétiques ; une description des principaux procédés d'oxydation avancées avec une présentation de la réactivité du radical hydroxyle et du radical sulfate et enfin une présentation de quelques travaux de recherches récents sur les colorants azoïques.

Une description des dispositifs utilisés et des différentes techniques expérimentales employées figurent dans le deuxième chapitre.

Le troisième et quatrième chapitres sont respectivement consacrés à l'étude de la décoloration de l'OG en milieu homogène et hétérogène, et où nous présentons les résultats expérimentaux obtenus ainsi que leurs discussions.

Chapitre I

Synthèse Bibliographique

Ce chapitre traite les informations d'ordre global à propos de colorants (classification anciennes et en cours, propriétés physico-chimique) et leurs différents traitements qui s'y rapportent en tenant compte de leur impact sur l'environnement aqueux en particulier. En outre, une étude théorique sur les procédés photochimique en général y'est également abordée que cela soit en phase homogène (Fenton, Photo-Fenton, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{UV}$, sels de fer(III)) ou en phase hétérogène (semi conducteur /UV) ce qui nous a permis de mettre en exergue la réactivité des radicaux HO^\bullet et $\text{SO}_4^{\bullet-}$ et de les comparer.

I. Les colorants synthétiques

I.1. Introduction

Depuis la découverte de la « mauvéine » par Perkin en 1856 et la fuchsine par Verguin en 1858, l'industrie des colorants synthétiques était née, et de très nombreux colorants ont été élaborés. 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) et Cooper, (1995). Ces rejets, composés de surfactants, composés biocides, suspensions solides, agents de dispersion et de mouillage, colorants et 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.

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (380 à 750 nm). La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophore. La molécule colorante étant le chromogène (l'arrangement complet d'atomes qui donne naissance à la couleur observée). Plus la facilité du groupe chromophore à donner un électron est grande et plus la couleur sera intense (groupes chromophores classés 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 sont des groupes aromatiques (système π), conjugués (liaison π), comportant des liaisons non-liantes (électron n) ou des complexes de métaux de transition. Les colorants diffèrent les uns des autres par des combinaisons d'orbitales moléculaires. La coloration correspond aux transitions possibles après absorption du rayonnement lumineux entre ces niveaux d'énergie propres à chaque molécule [Capon *et coll.*, 1999].

De manière générale, les colorants consistent en un assemblage de groupes chromophores, auxochromes et de structures aromatiques conjuguées (cycles benzéniques, anthracène, perylène, etc). 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 , la molécule absorbe dans les grandes longueurs d'onde et donne des couleurs plus foncées [Zhenwang *et coll.*, 2000].

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

Groupes chromophores	Groupes auxochromes
Azo (-N=N-)	Amine primaire (-NH ₂)
Nitroso (-N=O)	Amine secondaire (-NHR)
Carbonyl (=C=O)	Amine tertiaire (-NR ₂)
Vinyl (-CH=CH-)	Hydroxyl (-OH)
Nitro (-NO ₂)	Alkoxyl (-OR)
Sulphure (>C=S)	Donneurs d'électrons (-Cl)

I.2. Classification des colorants

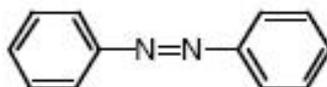
Les principes de classification les plus couramment rencontrés dans les industries, sont basés sur les structures chimiques des colorants synthétiques et sur les méthodes d'application aux différents substrats (textiles, papier, cuir, matières plastiques, etc.).

I.2.1. Classification chimique

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupe chromophore (Tableau I.1). Les colorants azoïques faisant l'objet de cette étude, seront traités plus en détail aux paragraphes I.3.

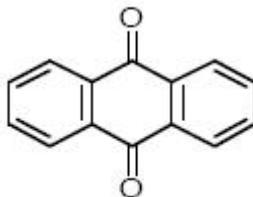
➤ Les colorants azoïques

Les colorants azoïques sont caractérisés par la présence au sein de la molécule d'un groupement azoïque (-N=N-) reliant deux noyaux benzéniques. Cette catégorie de colorant est actuellement la plus répandue sur le plan de l'application, puisqu'ils représentent plus de 50% de la production mondiale de matières colorantes [Robert *et coll.*, 2000 ; Guillard *et coll.*, 2003].



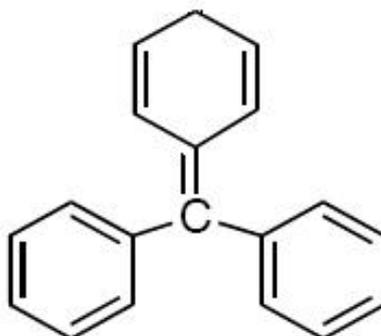
➤ **Les colorants anthraquinoniques**

Les colorants anthraquinoniques sont d'un point de vue commercial, les plus importants après les colorants azoïques. Leur formule générale dérivée de l'anthracène, montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amino. Ces produits sont utilisés pour la coloration des fibres polyester, acétate et triacétate de cellulose.



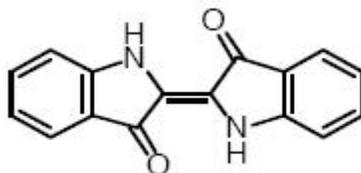
➤ **Les colorants triphénylméthanés**

Les colorants triphénylméthanés et leurs dérivés hétérocycliques constituent la plus ancienne classe de colorants synthétiques. Actuellement bien 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. La coloration intense des triphénylméthanés provient du large système conjugué de l'ion cationique. Le carbocation central est en conjugaison avec les trois noyaux benzéniques, par lesquels la charge positive est fortement délocalisée.



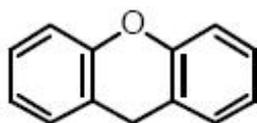
➤ Les colorants indigoïdes

Les colorants indigoïdes tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues séléniés, soufrés et oxygénés du bleu indigo provoquent d'importants effets hypsochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise.



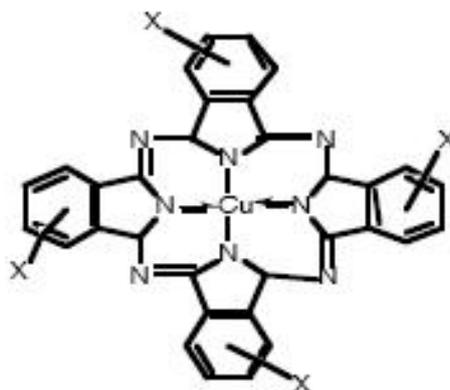
➤ Les colorants xanthènes

Ils sont dotés d'une intense fluorescence. Le composé le plus connu est la fluorescéine. 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.



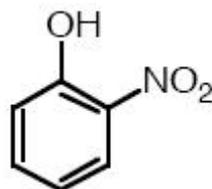
➤ Les phtalocyanines

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



➤ **Les colorants nitrés et nitrosés**

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



I.2.2. Classification tinctoriale

La classification tinctoriale des colorants repose sur la nature du groupe auxochrome (Tableau I. 1), qui détermine le type de la liaison colorant-substrat.

➤ **Les colorants acides ou anioniques**

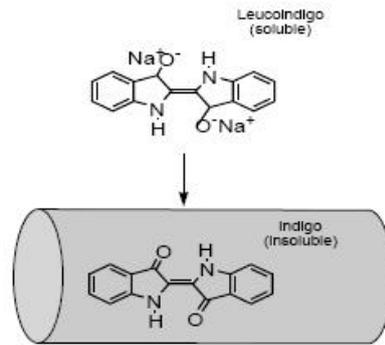
Solubles dans l'eau grâce à leurs groupements sulfonates ou carboxylates, ils sont ainsi dénommés parce qu'ils permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide. L'affinité colorant-fibre est le résultat de liaisons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

➤ **Les colorants basiques ou cationiques**

Les colorants basiques ou cationiques sont des sels d'amines organiques, ce qui leur confère 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 résistantes.

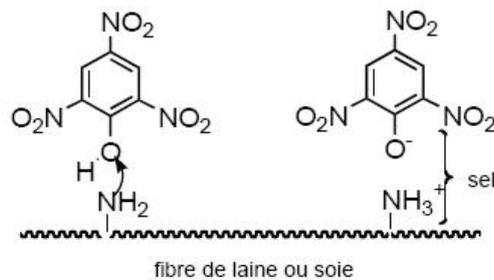
➤ Les colorants de cuve

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. Réputés pour leur bonne résistance aux agents de dégradation, les colorants de cuve sont encore utilisés pour la teinture des articles jean ou denim.



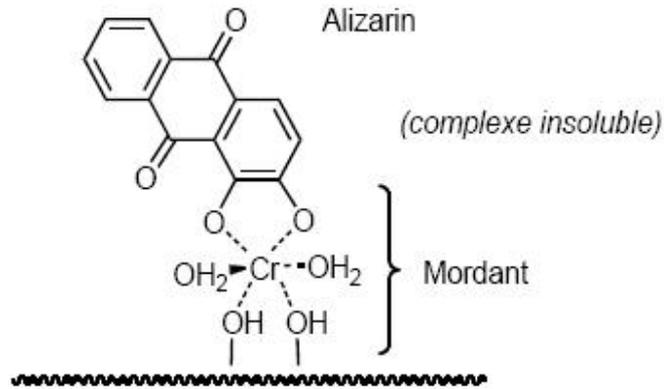
➤ Les colorants directs

Les colorants directs 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, liée à la structure plane de leur molécule.



➤ Les colorants à mordants

Les colorants à mordants 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.

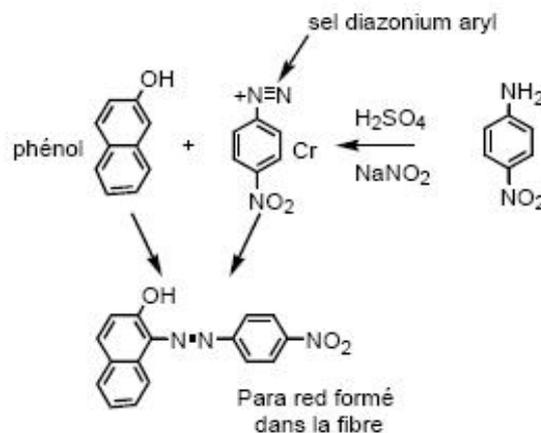


➤ Les colorants réactifs

Les colorants réactifs 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 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

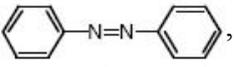
Les colorants dispersés sont très peu solubles dans l'eau et sont appliqués sous forme d'une fine poudre dispersée dans le bain de teinture. Ils sont en mesure, lors d'une teinture à haute température, de diffuser dans les fibres synthétiques puis de s'y fixer.

I.3. Colorants azoïques

C'est en 1863 que Mitscherlich découvre l'azobenzène $C_6H_5-N=N-C_6H_5$, mais c'est Peter Griess qui effectue les premiers travaux systématiques à partir de 1858 en donnant la méthode de préparation très générale de ces produits. L'extrême généralité du procédé et l'intérêt des produits colorés formés aussi simplement, attirèrent l'attention sur les azoïques, intérêt qui ne c'est nullement ralenti depuis. Les colorants azoïques constituent la famille la plus importante tant sur le plan de l'application, puisqu'ils représentent plus de 50% de la production mondiale de matières colorantes [DEPA., 2000 ; Bauer *et coll.*, 2001] que sur celui de la multiplicité des structures étudiées. Les colorants azoïques se répartissent en plusieurs catégories : les colorants basiques, acides, directs et réactifs solubles dans l'eau, les azoïques dispersés et à mordant non ioniques insolubles dans l'eau. Il est estimé que 10-15 % des quantités initiales sont perdues durant les procédures de teinture et sont évacués sans traitement préalable dans les effluents [Bauer *et coll.*, 2001]. Or ces composés organiques cancérigènes sont réfractaires aux procédés de traitements habituellement mis en œuvre et sont très résistants à la biodégradation [Pagga *et Brown.*, 1986].

I.3.1. Propriétés physico-chimiques

On nomme "azoïque" les composés caractérisés par le groupe fonctionnel azo ($-N=N-$) unissant deux groupements alkyle ou aryles identiques ou non (azoïque symétrique et dissymétrique). Ces structures qui reposent généralement sur le squelette de l'azobenzène :

 sont des systèmes aromatiques ou pseudo-aromatiques liés par un groupe chromophore azo ($-N=N-$).

L'introduction de groupes azo entre deux noyaux aromatiques déplace le spectre d'absorption du benzène vers les grandes longueurs d'onde de telle sorte que la couleur apparaît (effet bathochrome). Le plus simple des azoïques, l'azobenzène, est jaune-orangé. L'introduction de groupes amine ou phénol a également un effet bathochrome, de même que la multiplication des groupes azoïques (exemple de colorant diazoïque Figure I.1), aussi peut-on obtenir presque toutes les nuances du spectre. La présence dans un tel édifice

de substituants sulfonés, nitrés ou halogénés, donneurs d'électrons sur l'un des cycles aromatiques et accepteurs sur les seconds cycles, permet d'augmenter le phénomène de résonance. C'est ainsi que l'on peut jouer sur la couleur et sur les qualités de teinture. En général plus le système π de la molécule est conjugué, plus la longueur d'onde qu'il absorbera sera grande. Cependant la complexité des molécules diminue la vivacité des nuances.

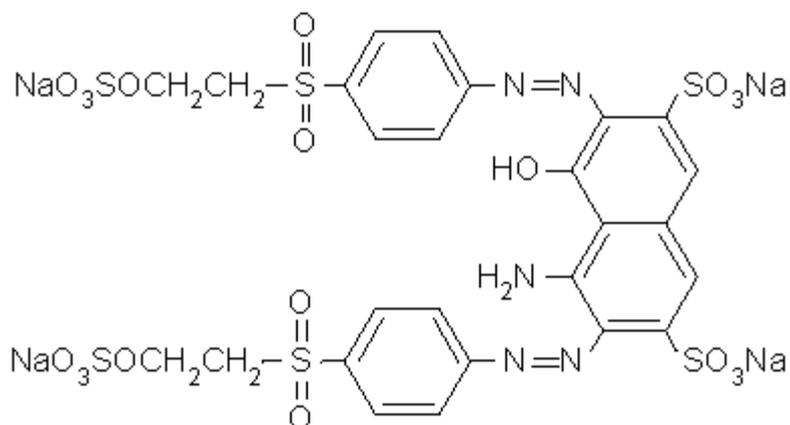


Figure I. 1: Colorant diazoïque dissymétrique (Remozal Black 5).

Les substituants fixés sur les noyaux aromatiques ont une influence directe sur l'attaque par les radicaux hydroxyles. Les groupes acétamide $-NCOCH_3$ et hydroxyle $-OH$ (effets inductifs $-I$ et mésomère $+M$) interagissent sur le noyau aromatique en délocalisant les électrons π du noyau et des électrons non appariés des hétéroatomes.

I.3.2. Toxicité

Une étude effectuée sur le recoupement des DL_{50} avec les classifications chimiques et tinctoriales des colorants, démontre que les colorants synthétiques organiques les plus toxiques sont les colorants diazo et cationiques [Zollinger., 1987]. Or le caractère électro-attracteur des groupes azo génère des déficiences électroniques, ce qui rend les azoïques peu disposés au catabolisme oxydatif dans des conditions environnementales aérobies [Danish EPA., 2000].

La toxicité des azoïques par exposition aux colorants et à leurs métabolites n'est pas un fait nouveau. Dès 1895, l'augmentation du nombre de cancers de la vessie observés chez des ouvriers de l'industrie textile, est reliée à leur exposition prolongée aux colorants azoïques [Rehn., 1895]. Depuis, les travaux effectués sur ces colorants ont démontré que ces

composés chimiques présentait des effets cancérogènes sur l'homme et l'animal [IARC., 1982 ; Combes et Haveland-Smith., 1982 ; Brown et Devito., 1993 ; Tsuda *et coll.*, 2000 ; Danish EPA., 2000].

Les effets cancérogènes des composés azoïques s'expriment indirectement par leurs dérivés amines [IARC., 1982]. La liaison azo est la portion la plus labile de ces molécules et peut facilement se rompre sous l'action enzymatique (enzyme azo-reductase P 450 [Zollinger., 1987]) des organismes mammifères incluant l'homme, pour se transformer en composé amino cancérogène (Figure I.2) [IARC., 1982 ; EPA., 1998].

La toxicité des azoïques est accrue par la présence de substituants sur le noyau aromatique notamment des groupes nitro (-NO₂) et halogènes (particulièrement Cl). Selon l'EPA 1998, l'estimation des risques de cancer impose de fixer une concentration limite de 3,1 mg/L en colorant azoïque dans l'eau potable.

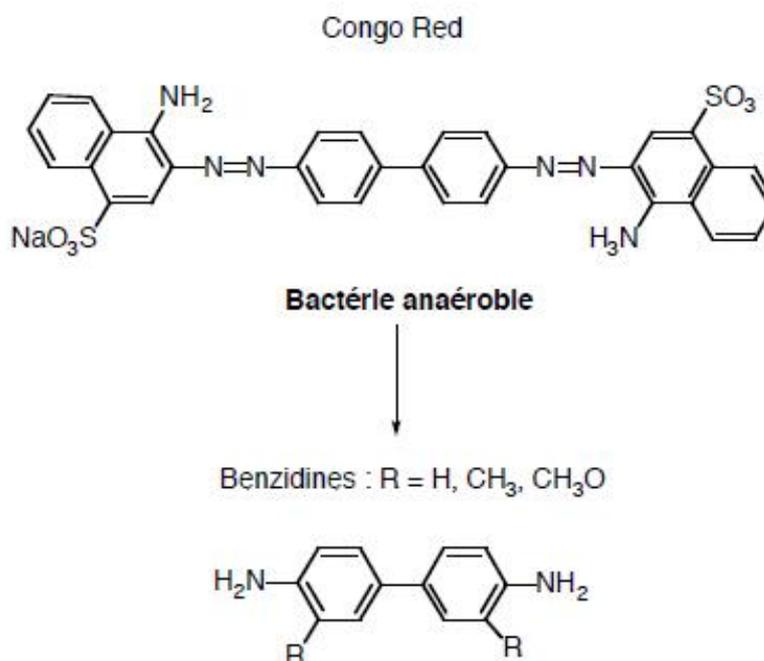


Figure I. 2: Réduction du colorant azoïque rouge congo en amine cancérogène par bactérie gastro-intestinal mammifère anaérobie [Brown et Devito., 1993]

I.4. Nécessité de traiter les effluents Textiles

I.4.1. Pourquoi les rejets textiles sont-ils dangereux ?

Les dangers évidents

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.

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.

Couleur, turbidité, odeur : L'accumulation des matières organiques dans les cours d'eau induit l'apparition de mauvais goûts, prolifération bactérienne, odeurs pestilentielles et colorations anormales. Willmott *et coll.* 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.

Les dangers à long terme

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 :

- 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,

Bio-accumulation : 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).

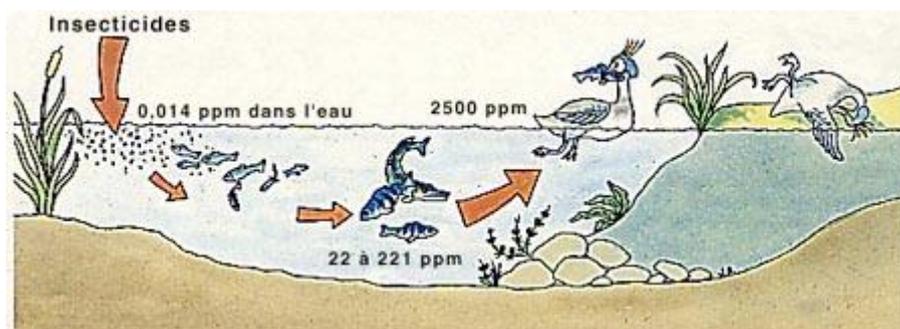


Figure I. 3: Conséquences de la bio-accumulation après déversement de substances toxiques (insecticides) dans un cours d'eau. [Servais., 1999]

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

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

I.4.2. 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). Comme nous avons pu le voir paragraphe I.3.2, 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 coll., 2004].

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, 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 coll., 2002 se divisent en trois types :

Biologique

- Traitement aérobie,
- Traitement anaérobie.

Physique

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

Chimique

- Oxydation (oxygène, ozone, oxydants tels que NaOCl, H₂O₂),
- Réduction (Na₂S₂O₄),

- Méthode compleximétrique,
- Résine échangeuse d'ions.

I.4.2.1. Méthodes biologiques

Par épuration biologique des eaux, on entend la décomposition des polluants organiques dans l'eau par les microorganismes. Les procédés biologiques se partagent en deux catégories : les traitements aérobies et anaérobies.

a) Traitement aérobie

Dans une unité biologique constituée d'un bassin de boue activée, les polluants sont décomposés par des bactéries aérobies et autres microorganismes en une boue qui sédimente. Dans le cas idéal, les polluants organiques sont oxydés jusqu'au dioxyde de carbone. Après épuration, la boue est séparée des eaux usées par sédimentation dans un décanteur, une partie est recyclée et le surplus est évacué après pressage ou centrifugation.

Si ces techniques sont adaptées à un grand nombre de polluants organiques, elles ne sont pas suffisamment efficaces pour les rejets textiles. De nombreuses classes de colorants telles que les azoïques, les colorants acides (à cause des groupes sulfonés) et les colorants réactifs y sont récalcitrants [Hitz *et coll.*, 1978; Pagga et Taeger., 1994]. La diminution de coloration est essentiellement due à une adsorption sur les boues, plutôt qu'à la dégradation de la molécule de colorant. Seuls les colorants de structure chimique simple et de faible poids moléculaire et faiblement substitués ont des taux de décoloration importants [Sani et Banerjee., 1999].

b) Traitement anaérobie

A l'inverse de la biodégradation aérobie, la digestion anaérobie des composés organiques s'effectue en l'absence d'oxygène et forme du dioxyde de carbone, du méthane et de l'eau. C'est un procédé efficace pour le traitement de déchets très chargés en DCO et le méthane formé peut être utilisé comme énergie de chauffage. Les conditions de réduction dans la digestion anaérobie sont adaptées à la décoloration des colorants azoïques par clivage de la liaison azo entraînant une destruction subséquente du groupe chromophore, mais une minéralisation complète est impossible dans ce type de procédé [Pagga et Taeger., 1994]. La dégradation des molécules initiales entraîne souvent la formation d'amines plus

toxiques que la molécule initiale, qui finissent dans les sédiments aquifères peu profonds et les eaux souterraines [Weber et Wolfe., 1987 ; Carliell *et coll.*, 1995].

Les méthodes de bio-traitement conventionnelles sont sans effet sur la plupart des colorants synthétiques à cause de leur structure polyaromatique complexe et leur nature réfractaire. Venceslau *et coll.*, 1994 ont estimé à seulement 10-20 % la réduction de coloration par les procédés biologiques.

I.4.2.2. Méthodes physiques

a) Filtration sur membrane

La filtration sur membrane pilotée par pression hydraulique se décline en microfiltration, ultrafiltration, nano-filtration et osmose inverse. L'effluent passe à travers une membrane semi-perméable qui retient en amont les contaminants de taille supérieure au diamètre des pores, pour produire un perméat purifié et un concentré qui reçoit les impuretés organiques. Parmi les quatre types de procédés, la nano-filtration et l'osmose inverse sont les plus adaptés à la réduction partielle de la couleur et des petites molécules organiques [Taylor et Jacobs., 1996], mais l'osmose inverse reste la plus répandue [Calabro *et coll.*, 1990]. La nano-filtration s'applique surtout au traitement des bains de teinture de colorants réactifs en agissant comme un filtre moléculaire tandis que la microfiltration retient les matériaux colloïdaux tels que les colorants dispersés ou de cuve grâce à une "membrane écran" [Van Der Bruggen *et coll.*, 2003].

L'ultrafiltration ne s'applique qu'à la réduction de DCO et des solides en suspension [Anselme et Jacobs., 1996], et ne se montre réellement efficace qu'en combinaison avec la coagulation/ floculation.

Ces procédés limités dans leurs applications, nécessitent des investissements importants en capitaux [Van Der Bruggen *et coll.* 2003] et le retraitement du concentré est jusqu'à 6 fois plus cher que celui de l'effluent originel.

b) Adsorption (sur charbon actif)

Lors de l'adsorption, le polluant est transféré de la phase liquide vers la phase solide. Le charbon activé est l'adsorbant le plus communément utilisée pour la réduction de la couleur, mais cette technique n'est efficace que sur certaines catégories de colorants

(cationiques, à mordant, colorants dispersés, de cuve et réactifs [Raghavacharya., 1997]), pour un type donné de carbone, dans une certaine gamme de pH [Hao *et coll.*, 2000] et pour une concentration en impuretés relativement constante afin de prévenir un relargage dans l'effluent. De plus, ces techniques non-destructives requièrent des opérations postérieures onéreuses de régénération et de post-traitement des déchets solides. Dans la plupart des cas, les résidus solides sont répandus dans des remblais, mais des dispositions particulières doivent être prises à l'égard des organiques qui peuvent lixivier avec le temps.

c) Méthode physico-chimique : coagulation – floculation

Sous le terme de coagulation - floculation, on entend tous les processus physico-chimiques par lesquels des particules colloïdales ou des solides en fine suspension sont transformés par des flocculants chimiques en espèces plus visibles et séparables (les floccs). Les floccs formés sont ensuite séparés par décantation et filtration puis évacués. Les coagulants inorganiques tels que l'alun donnent les résultats les plus satisfaisants pour la décoloration des effluents textiles contenant des colorants dispersés, de cuve et au soufre, mais sont totalement inefficace pour les colorants réactifs, azoïques, acides et basiques [Vendevivere *et coll.*, 1998 ; Barclay et Buckley., 2000]. Par ailleurs, la coagulation - floculation ne peut être utilisée pour les colorants fortement solubles dans l'eau. D'importantes quantités de boue sont formées avec ce procédé : leur régénération ou réutilisation reste la seule issue mais demande des investissements supplémentaires.

I.4.2.3. Méthodes chimiques

Dans la littérature, les techniques d'oxydation chimiques sont généralement appliquées (i) pour le traitement des organiques dangereux présents en faibles concentrations, (ii) en prétraitement avant des procédés biologiques, (iii) le traitement d'eaux usées chargées de constituants résistants aux méthodes de biodégradation et (iv) en post-traitement pour réduire la toxicité aquatique [Eckenfelder., 1992]. Les deux réactifs les plus souvent énumérés pour ce type de traitement sont H_2O_2 et Cl^- . Le peroxyde d'hydrogène est un oxydant fort et son application pour le traitement des polluants organiques et inorganiques est bien établie [Neyens *et coll.*, 2003]. Mais l'oxydation seule par H_2O_2 n'est pas suffisamment efficace pour de fortes concentrations en colorant. Hamada *et coll.*, 1998 ont proposé de traiter les colorants azoïques par hypochlorure de sodium mais même si la molécule initiale est détruite, les halogènes sont susceptibles de former des trihalométhane cancérogènes pour l'homme avec les sous-produits de dégradation [Santé Canada., 1999a].

I.4.3. Comparatifs des procédés

Après un bref aperçu des principes de fonctionnement et le type d'application des procédés de dépollution des rejets textiles, le Tableau I.3 présente leurs principaux attraits et inconvénients pour le traitement des colorants organiques.

Tableau I. 3: Comparaison des technologies de dépollution des effluents textiles en fonction des avantages et des inconvénients [Zawlotzki Guivarch., 2004]

Technologie	Exemples	Avantages	Inconvénients
Coagulation/ Floculation	Alun, Chaux, FeCl ₃ , Polyélectrolytes.	Équipement simple Décoloration relativement rapide Réduction significative de la DCO	Formation de boues Adjonction de produits chimiques nécessaire Fonctionnement onéreux Coagulants non réutilisables Réduction spécifique de la couleur
Filtration sur Membranes	Osmose inverse, Nanofiltration, Microfiltration, Ultrafiltration.	Utilisation simple et rapide Pas d'addition de produits chimiques Faible consommation énergétique Réduction de la couleur Grands volumes traités	Investissement important Sélectif Encrassement rapide des membranes Pré et post traitements nécessaires
Adsorption	Carbone activé, Silice,	Réduction efficace de la couleur Technologie simple Faible coût d'utilisation pour certains adsorbants	Investissement et coûts de fonctionnement élevés Lent et limité en volume Régénération des adsorbants onéreuse voire impossible Sélectif Formation de boue
Oxydation chimique	Ozone Réactif de Fenton	Traitement de gros volumes Diminution nette de la coloration Décoloration rapide et efficace Opération simple Oxydant puissant	Investissements et coûts de fonctionnement très élevés Efficacité limitée pour certains colorants Produits d'oxydation inconnus Coûts élevé Produits d'oxydation

	Chloration		inconnus Formation de sous produits de chloration (trihalométhane cancérogènes)
Réduction Chimique	Chlorure d'étain, hydrosulphite	Décoloration efficace des azoïques	Formation d'amines aromatiques Dégradation incomplète
Procédés Biologiques	Aérobie	Approprié pour les colorants Insolubles	Spécifique à certains colorants Décoloration variable Grandes quantités de boue générées Besoins énergétiques importants
	Anaérobie	Décolore la plupart des colorants par un mécanisme de réduction Réutilisation du méthane produit comme source d'énergie sur le site	Produits de dégradation inconnus Beaucoup de produits toxiques non dégradés Nécessite des grands réservoirs d'aération

II. Procédés d'Oxydation Avancée (POA)

II.1. Procédés radicalaires (radicaux OH[•]) et réactivité

Les procédés d'oxydation avancée font l'objet d'un nombre considérable de travaux de recherche et de publications depuis le début des années 1980. Par définition, les procédés d'oxydation avancée sont des procédés qui conduisent à la génération *in situ* de radicaux hydroxyle (HO[•]) [Glaze *et coll.*, 1987]) extrêmement réactives vis-à-vis de la plupart des composés organiques. Le Tableau I.4 présente les principaux POA étudiés dans la littérature. Ces procédés sont basés sur l'utilisation d'un oxydant comme l'ozone, le peroxyde d'hydrogène ou l'oxygène en association avec un agent d'activation comme le rayonnement UV, un sel de fer [Andreozzi *et coll.*, 1999 ; Pera-Titus *et coll.*, 2004] ou utilisent des méthodes physiques pour générer des espèces radicalaires comme les faisceaux d'électrons, la radiolyse, les ultrasons,

Comme le radical hydroxyle est formé par tous les procédés d'oxydation avancée présentés dans le Tableau I.4, les étapes initiales d'oxydation des composés organiques et minéraux seront identiques pour tous ces procédés si l'oxydation est initiée par le radical hydroxyle. Parallèlement à la génération de radicaux hydroxyle, d'autres espèces actives peuvent aussi être libérées dans le milieu comme les radicaux hydroperoxydes (HO₂[•]/ O₂^{•-}) ou les espèces réductrices comme les électrons solvatés et les atomes d'hydrogène. Ces espèces autres que les radicaux hydroxyle peuvent aussi contribuer à la dégradation des composés ou avoir une influence sur les vitesses globales de réaction.

Les procédés d'oxydation avancés peuvent être utilisés pour :

- oxyder des micropolluants organiques dans les unités de production d'eau potable. Le procédé O₃/H₂O₂ a ainsi été mis en œuvre à la fin des années 1980 pour oxyder des pesticides ;
- augmenter la biodégradabilité ou diminuer la toxicité de la pollution organique dans les eaux usées industrielles avant un traitement biologique ;
- décolorer des effluents industriels ;
- oxyder totalement la pollution organique en CO₂.

Tableau I. 4: Les différents procédés d'oxydation avancée et leurs entités réactives

Procédés d'oxydation	Procédé	Entités réactives
Activation de O ₃	O ₃ + OH ⁻	O ₃ , HO [•] , HO ₂ [•] / O ₂ ^{-•}
	O ₃ + H ₂ O ₂	O ₃ , HO [•] , HO ₂ [•] / O ₂ ^{-•}
	O ₃ + UV	O ₃ , HO [•] , hv, HO ₂ [•] / O ₂ ^{-•}
	O ₃ + Catalyseur solide	O ₃ , autres espèces...
Activation de H ₂ O ₂	H ₂ O ₂ + UV	HO [•] , hv, HO ₂ [•] / O ₂ ^{-•}
	H ₂ O ₂ + Fe ^{II}	HO [•] , Fe[IV], HO ₂ [•] / O ₂ ^{-•} ...
	H ₂ O ₂ + Fe ^{III}	HO [•] , Fe[IV], HO ₂ [•] / O ₂ ^{-•} ...
	Fe ^{III} + chélates + H ₂ O ₂	Fe[IV], HO ₂ [•] / O ₂ ^{-•} ...
	Fe ^{II} ou Fe ^{III} + H ₂ O ₂ + UV	HO [•] , Fe[IV], HO ₂ [•] / O ₂ ^{-•} ... hv
Autres procédés	O ₂ + catalyseur + T élevée	R [•] , RO ₂ [•] , HO ₂ [•] / O ₂ ^{-•}
	TiO ₂ + UV	e ⁻ , h ⁺ , HO [•] , HO ₂ [•] / O ₂ ^{-•}
	TiO ₂ + H ₂ O ₂ + UV	e ⁻ , h ⁺ , HO [•] , HO ₂ [•] / O ₂ ^{-•}
	TiO ₂ + catalyseur + UV	e ⁻ , h ⁺ , HO [•] , HO ₂ [•] / O ₂ ^{-•}
	Procédés électrochimiques directs	HO [•] , H [•] HO [•] , H [•] , HO ₂ [•] / O ₂ ^{-•}
	Faisceau d'électrons	HO [•] , H [•] , e ⁻
	Ultrasons	HO [•] , H [•] , e ⁻
	Radiolyse	HO [•] , H [•] , e ⁻

II.1.1. Etude en phase homogène des Procédés non catalytiques

II.1.1.1. Ozonation (O₃)

L'ozone, oxydant puissant ($E^\circ=2,07$ V), se décompose rapidement en dioxygène et oxygène atomique (I.1) et doit être produit impérativement sur le site avant son utilisation, grâce à l'émission d'une décharge électrique sous haute tension sous air sec. Sous atmosphère humide, l'atome d'oxygène réagit avec l'eau pour former des radicaux hydroxyle (I.2), en phase aqueuse, l'oxygène se recombine pour produire du peroxyde d'hydrogène (I.3). L'ozone dégrade les substances organiques dissoutes par attaque électrophile très sélective sur les liaisons insaturées des alcènes et composés aromatiques ou par réaction indirecte des radicaux libres (Chiron *et coll.* 2000).



L'emploi de l'ozone sur les colorants a montré que les effluents chargés réagissent différemment selon leur composition [Solozhenko *et coll.*, 1995 ; Yediler *et coll.*, 2000 ; Alvares *et coll.*, 2001 ; Zhang *et coll.*, 2004 ; Neamtu *et coll.*, 2004]. Les rejets contenant des colorants dispersés et soufrés sont particulièrement difficiles à décolorer [Solozhenko *et coll.*, 1995], alors que ceux chargés de colorants réactifs, basiques, acides et directs le sont assez rapidement. Malgré son pouvoir oxydant élevé, une minéralisation complète par ozonation est très difficile [Tzitzzi *et coll.*, 1994 ; Szpyrkowicz *et coll.*, 2001]. Le principal désavantage de l'application d'un système d'ozonation aux bains de teinture, outre les capitaux et coûts opératoires élevés imputables à l'énergie électrique consommée et à l'entretien, réside dans la génération de sous-produits de dégradation récalcitrants et toxiques [Yediler *et coll.*, 2000 ; Ince et Tezcanli., 2001 ; Alvares *et coll.*, 2001]. De plus l'ozonation est limitée par la très faible solubilité de O_3 dans l'eau : environ 0,1 mM à 293 K [Lide., 1999] et son transfert de masse est un facteur limitant.

II.1.1.2. Ozone/ H_2O_2

La réaction de O_3 avec H_2O_2 est appelée procédé peroxone [Stahelin et Hoigné., 1982]. La réaction de H_2O_2 avec O_3 est lente, mais celle de l'anion HO_2^- est rapide.



II.1.1.3. O_3 /UV

La photolyse de l'ozone en solution aqueuse génère H_2O_2 (réaction I.5) qui initialise sa décomposition en radicaux hydroxyles (réaction I.6). Ainsi l'irradiation UV accroît la dégradation des polluants par formation des radicaux HO^\bullet . L'efficacité de ce procédé dépend de la quantité d'ozone utilisée et des longueurs d'onde d'irradiation appliquées [Sauleda et Brillas., 2001]. Aux inconvénients de l'ozonation s'ajoute les limitations de l'irradiation : les caractéristiques spectrales et de transmittivité de la lampe, les types de polluants et la turbidité de la solution qui empêche les rayonnements de pénétrer dans la solution lorsque celle-ci est trop importante [Hernandez *et coll.*, 2002].



$$k = 6,5 \times 10^{-2} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$



Staehelin et Hoigné, 1982



II.1.1.4. Ultrasons

Les ultrasons (fréquences typiques : 20-1000 kHz) sont générés à l'extrémité d'une sonde mise en contact avec le liquide à traiter. L'action des ultrasons dans les milieux liquides repose sur le phénomène de cavitation : création, croissance et implosion de bulles formées lorsqu'un liquide est soumis à une onde acoustique. De petites bulles de gaz s'accumulent et oscillent dans les zones d'amplitude maximale. Les fortes températures (4600 K) et pressions (300 atm) atteintes conduisent à l'implosion de ces bulles et à la génération de radicaux HO[•] et H[•]. La concentration en radicaux HO[•] à la surface des bulles est très élevée (10⁻² M). Toutefois, le rendement énergétique de formation du radical hydroxyle (valeur de G) est largement inférieur à celui obtenu par les radiations ionisantes (3 ordres de grandeur) [Von Sonntag., 2008].

II.1.1.5. Photolyse UV-V ($\lambda < 200 \text{ nm}$)

Les polluants organiques peuvent être dissociés par excitation UV directe ($\lambda < 250 \text{ nm}$). Pour ce faire, les polluants doivent avoir une forte absorption pour la lumière d'excitation et un rendement quantique suffisant. Le composé oxydé par la photoexcitation initiale (réaction I.8) réagit avec le dioxygène dissous dans l'eau avant d'être transformé en sous-produits (réactions I.9 et I.10). Le traitement des polluants organiques par photolyse directe a rapidement été abandonné pour de nombreuses raisons incluant les coûts très élevés de fonctionnement, la faible fiabilité du matériel et les problèmes de maintenance.



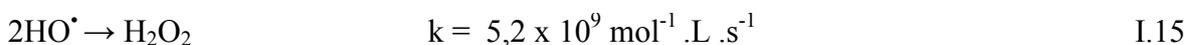
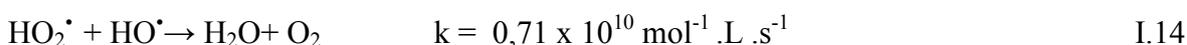
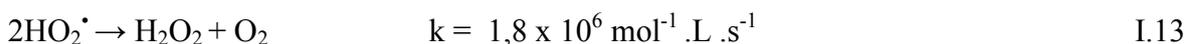
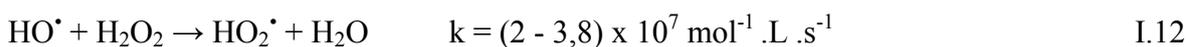
II.1.1.6. Photolyse de H₂O₂ (H₂O₂ / UV)

Une voie d'amélioration de l'efficacité d'oxydation d'un traitement par photolyse consiste en l'ajout de peroxyde d'hydrogène au milieu (on parle alors souvent de photolyse combinée). En effet, il se produit une photolyse du peroxyde d'hydrogène, donnant lieu à la formation de radicaux hydroxyle.

Des longueurs d'onde UV de 200 à 280 nm provoquent la décomposition de H₂O₂, ce qui génère des radicaux hydroxyle, avec un rendement quantique de deux HO[•] formés par photon absorbé [Legrini *et coll.*, 1993 ; Venkatadri et Peters., 1993]:



Cette production efficace et rapide de radicaux HO[•] permet d'initier des mécanismes radicalaires. Les principales réactions qui s'ensuivent sont les suivantes :

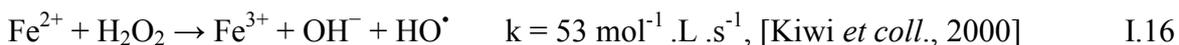


En revanche, le coefficient d'absorption molaire de H₂O₂ est assez faible dans la région de l'UV (18,6 L mol⁻¹ . cm⁻¹). Il est alors nécessaire d'utiliser une forte concentration de peroxyde d'hydrogène pour provoquer l'oxydation efficace des polluants organiques. Ainsi, une augmentation de la concentration initiale en H₂O₂ et de l'intensité de la lumière UV conduit à un accroissement de la vitesse d'oxydation, car une concentration plus élevée en HO[•] est générée en solution. Cependant, à des concentrations trop élevées en peroxyde d'hydrogène, il y a la consommation des radicaux hydroxyles par le peroxyde d'hydrogène en excès selon la réaction I-12. Behnajady *et coll* (2004) ont montré que la combinaison des rayonnements UV avec H₂O₂ améliore la dégradation de l'Acide Orange 7.

II.1.2. Etude en phase homogène des Procédés catalytiques

II.1.2.1. Procédé Fenton

Ce procédé a été découvert au siècle dernier par Henry John Horstman Fenton (Fenton., 1894) mais fait encore l'objet d'un grand nombre de recherches dans le domaine du traitement d'eau [Rivas *et coll.*, 2004 ; Peralta-Hernández *et coll.*, 2006]. C'est un procédé d'oxydation très simple produisant des radicaux hydroxyle à partir d' H_2O_2 et de Fe^{2+} .



Le réactif de Fenton possède trois caractéristiques attractives pour le traitement des composés organiques :

- (1) les radicaux hydroxyle produits dans l'équation (I.16) réagissent très rapidement.
- (2) les réactifs sont simples à manipuler et sans danger pour l'environnement.
- (3) les produits finaux (H_2O , CO_2 , ions minéraux et hydroxydes ferriques) n'introduisent pas de pollution supplémentaire.

Le procédé Fenton est un procédé efficace pour le traitement des colorants synthétiques [Kuo., 1992 ; Spadaro *et coll.*, 1994 ; Bandara *et coll.*, 1996 ; Lin et Lo., 1997]. Les radicaux hydroxyle réagissent très rapidement sur les composés organiques pour conduire à la minéralisation de la matière organique.

a. Mécanisme de décomposition de H_2O_2 par Fe^{2+} ou Fe^{3+} en solution aqueuse

Le mécanisme de décomposition du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) par les espèces Fe(II) et/ou Fe(III) en solution aqueuse, acide et homogène ($\text{pH} < 4$) passe par la formation de radicaux hydroxyle et hydroperoxyde, en mettant en jeu la formation de complexes du fer [Haber et Weiss., 1934 ; Barb *et coll.*, 1951 ; De Laat et Gallard., 1999]. Par souci de lisibilité, les molécules d'eau coordonnées dans les sphères de coordination du fer ne sont pas représentées dans les formules chimiques.

Le Tableau I-5 dresse un inventaire non exhaustif des réactions mises en jeu entre les différentes espèces présentes dans le milieu réactionnel. Les réactions impliquées dans le mécanisme de dégradation du peroxyde d'hydrogène par le fer^{II} et fer^{III} peuvent être découpées en quatre types :

(1) *L'hydrolyse de Fe(III)* (Eq. I. 17 à I. 22).

(2) *L'étape d'initiation* du mécanisme de décomposition de H_2O_2 par Fe^{II} ou Fe^{III} inclut la formation des complexes Fe^{III} -hydroperoxique : $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{HO}_2)]^{2+}$ et $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OH})(\text{HO}_2)]^+$, en équilibre acido-basique à $\text{pH} \leq 3$ ($k=1,8 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$) (Eq. I. 25 à I. 27) et leur décomposition moléculaire en Fe^{2+} et radicaux hydroperoxyle HO_2 forme à partir de $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OH})]^{2+}$ (réaction I. 26) qui est l'espèce dominante à $\text{pH} > 2,3$ (Eq. 10).

(3) *Les étapes de propagation de chaîne.* Selon Gozzo (2001), l'étape initiale de réaction de Fenton (Eq. I. 16) passerait par la formation d'un complexe $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{H}_2\text{O}_2)(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{HO}_2^-)(\text{H}_2\text{O})_5]^+$ ou $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{HO}_2)(\text{H}_2\text{O})_6]^+$ qui se décomposerait en milieu acide en $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]$ puis $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_6]$ (I. 24). Dans les réactions I. 31 à I. 35, le fer oscille entre les formes Fe^{II} et Fe^{III} par réaction avec les radicaux HO^\bullet , HO_2^\bullet et $\text{O}_2^{\bullet-}$, tandis que les radicaux hydroxyles consomment le peroxyde d'hydrogène dans la réaction I. 12 et les radicaux hydroperoxyle produits sont en équilibre avec leur base conjuguée (Eq. I. 36).

(4) *Les réactions de terminaison* impliquant la recombinaison des radicaux entre eux (Eq. I. 13, I.37, I. 14, I. 38 et I. 15).

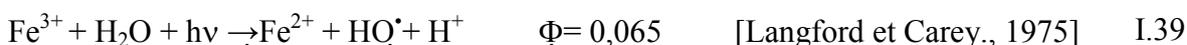
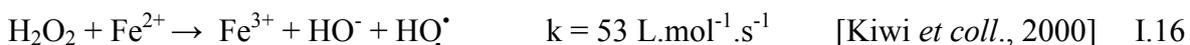
Parmi toutes ces réactions, seule la réaction de propagation de chaîne dite de Fenton (Eq. I. 16) est intéressante pour la production des radicaux HO^\bullet , tandis que les réactions I. 31 - I. 33 et I. 35 consomment les radicaux HO^\bullet et HO_2^\bullet . Ainsi une part substantielle des oxydants est indisponible pour l'oxydation des substrats organiques. Par ailleurs, dans le système Fenton, les ions Fe^{3+} s'accumulent via les réactions I. 16, I. 25, I. 26, I. 31, I. 32 et I. 35, conduisant à leur précipitation sous forme $\text{Fe}(\text{OH})_3$, et les ions Fe^{2+} ne sont pas suffisamment régénérés par les réactions I. 28, I. 30 et I. 33, I. 34 notamment les réactions limitantes I. 28, I. 29 et I. 33 dont les cinétiques de réaction sont relativement lentes. De ce fait, le système Fenton livré à lui-même s'épuise rapidement par manque de régénération de son catalyseur. 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.

Tableau I. 5: Réactions d'équilibre et constantes du mécanisme de décomposition de H_2O_2 catalysée par Fe^{II} / Fe^{III}

N°	Réaction	Constante de réaction	Référence
Hydrolyse Fe(III)			
I. 17	$Fe^{3+} + H_2O = [Fe^{III}(OH)]^{2+} + H^+$	$2,9 \times 10^{-3} M$ (pKa = 2,3)	Milburn et Vosburgh., 1955 Smith et Martell., 1976
I. 18	$Fe^{3+} + 2H_2O = Fe(OH)_2^+ + 2H^+$	$7,62 \times 10^{-7} M^2$	Milburn et Vosburgh., 1955
I. 19	$[Fe^{III}(OH)]^{2+} + H_2O = Fe(OH)_2^+ + H^+$	pKa = 3,6	Smith et Martell., 1976
I. 20	$Fe(OH)_2^+ + H_2O = Fe(OH)_3(s) + H^+$	pKa = 7,9	Smith et Martell., 1976
I. 21	$2Fe^{3+} + 2H_2O = Fe_2(OH)_2^{4+} + 2H^+$	$0,8 \times 10^{-3} M$	Knight et Silva., 1975
I. 22	$Fe^{3+} + 3H_2O = Fe(OH)_3^0 + 3H^+$	$1 \times 10^{-12} M$	Turner <i>et coll.</i> , 1981
Initiation			
I. 16	$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + OH^- + HO^\bullet$	$53 M^{-1} \cdot s^{-1}$	Kiwi <i>et coll.</i> , 2000
	$[Fe^{II}(H_2O)_6]^{2+} + H_2O_2 = [Fe^{II}(HO_2^-)(H_2O)_5]^{+} + H^+$		
I. 24	$[Fe^{II}(HO_2^-)(H_2O)_5]^{+} \rightarrow [Fe^{III}(HO)(H_2O)_5] + HO^\bullet$ $[Fe^{III}(HO)(H_2O)_5] \rightarrow [Fe^{III}(H_2O)_6] + H_2O$		Gozzo., 2001
I. 25	$Fe^{3+} + 3/2 H_2O_2 = [Fe^{III}(OH)(HO_2)]^{+} + H^+$	$K=3,1 \times 10^{-3}$	Gallard <i>et coll.</i> , 1999
I. 26	$[Fe^{III}(OH)]^{2+} + H_2O_2 = [Fe^{III}(OH)(HO_2)]^{+} + H^+$	$K=2,0 \times 10^{-4}$	Gallard <i>et coll.</i> , 1999
I. 27	$Fe^{3+} + H_2O_2 \rightarrow [Fe^{III}(H_2O)]^{2+} + H^+$	$3,1 \times 10^{-3}$	Kiwi <i>et coll.</i> , 2000
I. 28	$[Fe^{III}(H_2O)]^{2+} \rightarrow Fe^{2+} + HO_2^\bullet$	$2,3 \times 10^{-4} s^{-1}$	Kiwi <i>et coll.</i> , 2000
I. 29	$[Fe^{III}(OH)(HO_2)]^{+} \rightarrow Fe^{2+} + HO_2^\bullet + HO^-$	$2,7 \times 10^{-3} s^{-1}$	De Laat et Gallard., 1999
I. 30	$[Fe(HO_2)]^{2+} + [Fe(HO)]^{2+} \rightarrow 2Fe^{2+} + O_2 + H_2O$	$5 \times 10^7 (M^{-1} s^{-1})$	Kiwi <i>et coll.</i> , 2000
Propagation de chaîne (réaction des radicaux oxygénés)			
I. 31	$Fe^{2+} + HO^\bullet \rightarrow Fe^{3+} + OH^-$	$4 \times 10^8 M^{-1} \cdot s^{-1}$	Kiwi <i>et coll.</i> , 2000
I. 32	$Fe^{2+} + HO_2^\bullet \rightarrow Fe^{3+} + HO_2^-$	$8 \times 10^5 M^{-1} \cdot s^{-1}$	Kiwi <i>et coll.</i> , 2000
I. 33	$Fe^{3+} + HO_2^\bullet \rightarrow Fe^{2+} + O_2 + H^+$	$<2 \times 10^3 M^{-1} \cdot s^{-1}$	Rush et Bielski, 1985
I. 34	$Fe^{3+} + O_2^{\bullet -} \rightarrow Fe^{2+} + O_2$	$5 \times 10^7 M^{-1} \cdot s^{-1}$	Rotschild et Allen, 1958
I. 35	$Fe^{2+} + O_2^{\bullet -} + H^+ \rightarrow Fe^{III}(H_2O)^{2+}$	$1,2 \times 10^6 M^{-1} \cdot s^{-1}$	Rush et Bielski, 1985
I. 12	$HO^\bullet + H_2O_2 \rightarrow HO_2^\bullet + H_2O$	$3.0 \times 10^7 M^{-1} \cdot s^{-1}$	Kiwi <i>et coll.</i> , 2000
I. 36	$O_2^{\bullet -} + H^+ \leftrightarrow HO_2$	$1 \times 10^{10} M^{-1} \cdot s^{-1}$ (pKa=4,8)	Bielski <i>et coll.</i> , 1985
Réaction de terminaison			
I. 13	$HO_2^\bullet + HO_2^\bullet \rightarrow H_2O_2 + O_2$	$1.8 \times 10^6 M^{-1} \cdot s^{-1}$	Kiwi <i>et coll.</i> , 2000
I. 37	$HO_2^\bullet + O_2^{\bullet -} + H_2O \rightarrow H_2O_2 + O_2 + HO^-$	$9,7 \times 10^7 M^{-1} \cdot s^{-1}$	Bielski <i>et coll.</i> , 1985
I. 14	$HO_2^\bullet + HO^\bullet \rightarrow H_2O + O_2$	$0,71 \times 10^{10} M^{-1} \cdot s^{-1}$	Sehested <i>et coll.</i> , 1968
I. 38	$HO^\bullet + O_2^{\bullet -} \rightarrow HO^- + O_2$	$1,01 \times 10^{10} M^{-1} \cdot s^{-1}$	Sehested <i>et coll.</i> , 1968
I. 15	$HO^\bullet + HO^\bullet \rightarrow H_2O_2$	$5,2 \times 10^9 M^{-1} \cdot s^{-1}$	Sehested <i>et coll.</i> , 1968

II.1.2.2. Procédé Photo-Fenton

Le procédé photo-Fenton s'appuie sur la réaction de Fenton entre H_2O_2 (agent oxydant) et Fe^{2+} (catalyseur) (Eq. I. 16) couplé à l'irradiation UV/ visible pour le traitement des eaux usées. L'irradiation UV/ visible augmente considérablement la vitesse de formation des radicaux HO^\bullet par réaction de Fenton d'une part (Eq. I. 16), réduction du fer ferrique (Eq. I. 39) et photolyse du peroxyde d'hydrogène (Eq. I. 11) d'autre part, mais sa contribution à la méthode photo-Fenton est négligeable car H_2O_2 absorbe peu ces radiations.



L'efficacité du traitement photo-Fenton dépend essentiellement des concentrations en ions Fe^{3+} et H_2O_2 et évidemment de l'intensité lumineuse. Plus la concentration en Fe^{2+} et / ou H_2O_2 augmente plus la quantité de HO^\bullet produit s'accroît et par conséquent plus le taux de dégradation de colorant est important [Kang *et coll.*, 2000].

II.1.2.3. Dégradation par les sels de Fe(III)

Deux grands types de photoréaction peuvent intervenir selon la nature de l'espèce chimique présente dans le milieu :

a. Il peut y avoir complexation entre le Fe(III) et le polluant

Quand le complexe polluant-Fe(III) est formé, une réaction de photo-oxydoréduction intramoléculaire est généralement observée conduisant à la dégradation du polluant. Dans la littérature plusieurs complexants du Fe(III) ont été étudiés : l'acide éthylènediaminotétraacétique (EDTA) [Kari *et coll.*, 1995], l'acide nitrilotriacétique (NTA) [Andrianirinarivel *et coll.*, 1993], l'acide éthylène diaminetétraméthylène phosphorique (EDTMP) [Matthijs *et coll.*, 1989], les anions carboxylates, citrates et malonates [Faust et Zepp., 1993]. Dans le cas de l'EDTA employée comme agent chélatant dans les détergents, Le complexe Fe(III)-EDTA est de stœchiométrie 1-1 [Nuttal et Stalker., 1977]. Sa structure et celle de l'EDTA sont représentées sur la Figure I.4 :

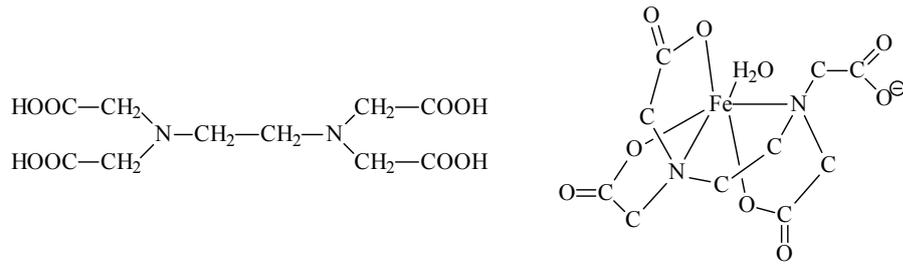
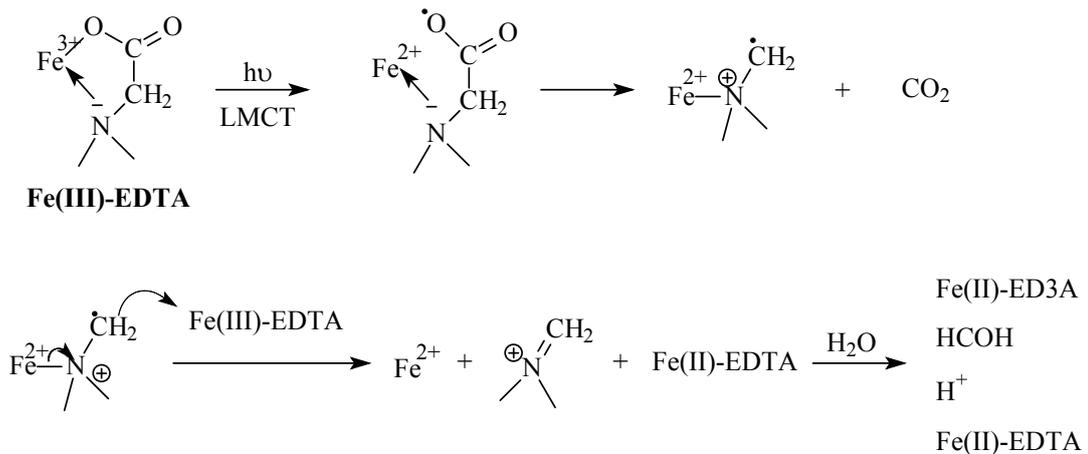


Figure I. 4: Structure de l'EDTA et du complexe Fe(III)-EDTA.

Cette dégradation conduit à la formation de Fer(II), de dioxyde de carbone, de formaldéhyde, de l'acide éthylène diaminotriacétique (ED₃A) et du Fe(II) complexé par l'EDTA [Carey et Langford., 1973]. L'efficacité de ce processus est cependant dépendante de la forme ionique du complexe.

Le mécanisme primaire de dégradation du complexe Fe(III)-EDTA peut être schématisé ainsi selon Carey et Langford:



b. Quand il n'existe pas d'interaction entre le Fe(III) et le polluant

Dans ce cas le polluant peut être dégradé par l'action des radicaux $\bullet\text{OH}$ produit lors de l'excitation des complexes aqueux de Fe(III).

L'important recouvrement existant entre le spectre d'absorption UV-Visible d'une solution de Fe(III) et le spectre d'émission solaire (Figure I.5) permet d'envisager la possibilité d'initier la dégradation des composés organiques dans l'environnement avec le soleil comme source d'irradiation.

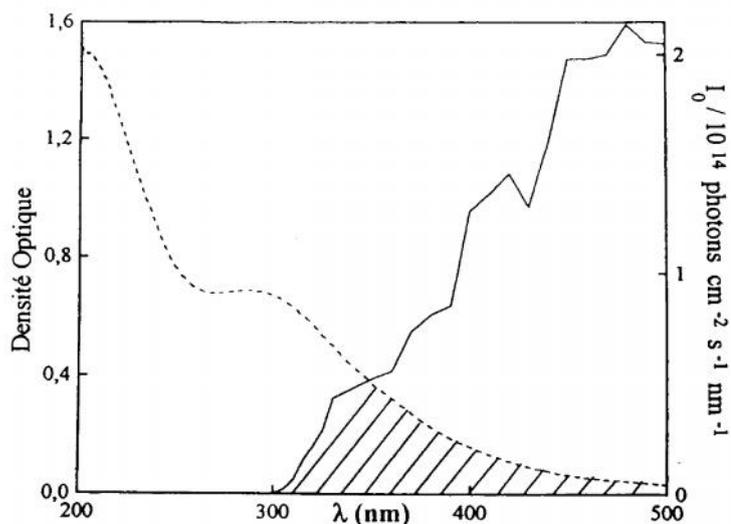


Figure I. 5: Spectre d'absorption UV-Visible d'une solution de Fe(III) et émission solaire en Juin [Frank et Kloppfer., 1988] ----- Solution de Fe(III) 3.10^{-4} mol. L⁻¹; ——— Emission solaire en Juin

II.1.3. Etude en phase hétérogène des Procédés catalytiques (TiO₂ / UV)

Cette technique compte parmi les procédés étudiés ces vingt dernières années. Son application à grande échelle n'a cessé de se développer. Comme, nous le verrons juste après, l'entité qui absorberait la lumière est un semi-conducteur caractérisé par une Bande interdite relativement faible. Plusieurs photocatalyseurs ont été testés: TiO₂, ZnO, CeO₂, BaTiO₃, CdS, ZnS, etc. [Karunakaran et Anilkumar., 2007]. Le TiO₂ est de loin le plus étudié, car il présente une stabilité photochimique et une activité photocatalytique dans un large domaine de pH. Il a permis entre autre de conduire la dégradation d'un certains nombre de molécules les plus diverses et notamment des colorants [Bessekhouad *et coll.* 2003]. Ce solide photo-actif est utilisé soit sous forme de poudre soit en couche mince déposée sur différents matériaux [Sunada et Heller., 1998 ; Takeda *coll.*, 1998].

II.1.3.1. Photocatalyseur TiO₂

Le dioxyde de titane, pur ou dopé, est le photocatalyseur le plus étudié dans le domaine de la dépollution. En effet, il présente plusieurs avantages [Carp *et coll.*, 2004] : biologiquement (aucune toxicité connue à ce jour) et chimiquement inerte, stable à la corrosion, peu coûteux, absorbant le rayonnement UV et solaire (Figure I.6).

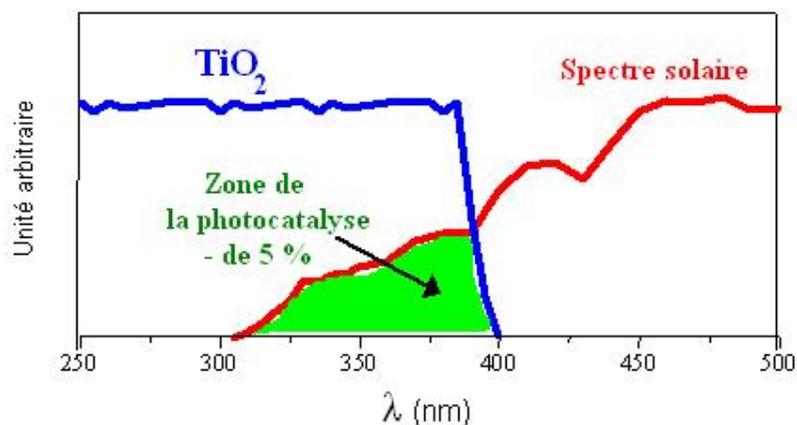


Figure I. 6: Comparaison du spectre d'absorption de TiO_2 et du spectre solaire
[Piscopo., 2002]

Ce semi-conducteur existe sous 3 formes cristallines : anatase, rutile, et brookite. L'anatase et le rutile ont été utilisés dans des expériences de photocatalyse. Leurs principales caractéristiques sont rassemblées dans le Tableau I.6.

Tableau I. 6: Quelques propriétés des deux cristaux [Carp et coll. 2004]

Propriété	Rutile TiO_2	Anatase TiO_2
Masse formulaire	79,89	79,89
Motif périodique	Ti_2O_4 ($Z = 2$)	TiO_2 ($Z = 4$)
Structure cristalline	Tétraédrique	Tétraédrique
Densité (kg/m^3)	4240	3830
Bande interdite (eV)	3,05	3,26

II.1.3.2. Mécanisme de la photocatalyse

L'absorption par le photocatalyseur d'un photon d'une énergie suffisante aboutit à la formation d'une paire électron (bande de conduction CB) – lacune positive (bande de valence VB) (Figure I.7). Ces paires électron-trou constituent des entités réactives capables de provoquer la dégradation des composés organiques. Les radicaux hydroxyle sont produits par oxydation de l'eau ou des ions hydroxyde, adsorbés à la surface du semi-conducteur, alors que les radicaux hydroperoxyde sont obtenus à partir des radicaux superoxyde $\text{O}_2^{\cdot-}$, formés par réaction de O_2 avec les électrons.

Les paires électron-trou formées réagissent avec les molécules adsorbées en surface du grain de TiO₂. Les électrons générés par l'excitation lumineuse peuvent réduire un accepteur d'électron (oxydant) et les trous peuvent oxyder un donneur d'électron (réducteur) selon les réactions suivantes:

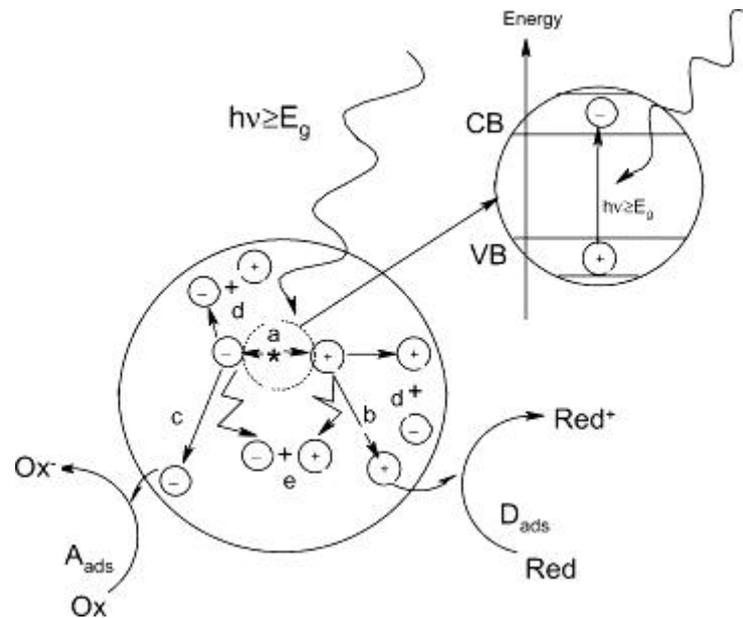
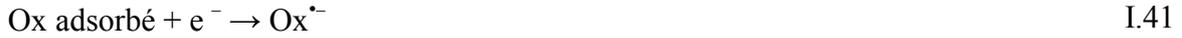


Figure I. 7: Processus principaux se produisant sur une particule de semi-conducteur [Carp et coll., 2004], (a) génération d'électron-trou; (b) oxydation du donneur-D; (c) réduction de l'accepteur-A; (d) et (e) recombinaison d'électron-trou à la surface et en solution, respectivement

La diffusion des espèces réactives de la surface de TiO₂ vers la solution est assez faible. L'adsorption des composés organiques à la surface des particules de semi-conducteur est donc un paramètre qui va fortement impacter l'efficacité de la photocatalyse. La relation entre les vitesses de dégradation et les concentrations initiales des composés organiques est souvent modélisée par le modèle de Langmuir-Hinshelwood [Herrmann., 1999].

II.1.3.3. Cinétique hétérogène dans le procédé de photocatalyse

Parmi les modèles utilisés pour rationaliser le procédé de la photocatalyse, le modèle de Langmuir- Hinshelwood (L-H) est le plus classique et celui le plus souvent rencontré dans les travaux publiés. Ce modèle considère que la réaction a lieu sur un nombre limité de sites à la surface du catalyseur et que seules les molécules adsorbées réagissent (cela ne veut pas dire que toutes les espèces mises en jeu dans la réaction doivent être présentes à la surface). La vitesse initiale de réaction (r) varie donc proportionnellement au taux d'occupation des sites d'adsorption à la surface de TiO_2 ($\theta_x = Q_{\text{ads}}/Q_{\text{max}}$) selon l'équation :

$$r = - \frac{dC}{dt} = k_r \theta_x = k_r \frac{KC}{1+KC} \quad \text{I.43}$$

Avec

Q_{ads} : quantité de réactif adsorbé à l'équilibre ;

Q_{max} : quantité maximale de réactif pouvant s'adsorber à la surface du catalyseur ;

k_r : constante de vitesse de réaction ;

K : constante d'adsorption du réactif ;

C : concentration en réactif à l'équilibre d'adsorption au temps t .

Aux faibles concentrations en réactif ($C_0 < 10^{-3}$ mol. L^{-1}) et/ou pour des constantes d'adsorption faibles, l'expression au-dessus est simplifiée en une équation de cinétique de premier ordre apparent :

$$\ln \frac{dC}{dt} = k' \cdot t \quad \text{avec} \quad k' = k_r \cdot K \quad \text{I.44}$$

Ainsi, le tracé de $\ln (C_0/C)$ en fonction du temps est une droite qui permet de déterminer la constante de vitesse apparente.

Ce modèle prend donc en compte les phénomènes d'adsorption, même faibles, et considère qu'ils jouent un rôle dans la réaction photocatalytique. Toutefois, différents travaux ont montré que l'efficacité de photodégradation n'était pas uniquement liée aux phénomènes d'adsorption [Parra *et coll.*, 2002 ; Lhomme *et coll.*, 2005 ; Brahmia *et coll.*, 2002].

Le modèle de Langmuir-Hinshelwood ne s'applique pas toujours [Glaze *et coll.*, 1993 ; Mills et Hoffmann., 1993 ; Tang et Huren., 1995 ; Chen *et coll.*, 1997]. Il a cependant

l'avantage d'être relativement simple à exploiter. Des tentatives de construction de modèle plus élaboré ont été rapportées dans la littérature mais elles butent sur la difficulté d'accès à la caractérisation détaillée des phénomènes (adsorption, désorption, réactions de surface) et sur la complexité des réactions hétérogènes (existence de plusieurs sites d'adsorption, photoadsorption, hétérogénéité des pores...) [Vidal *et coll.*, 1999 ; Devipriya et Yesodharan., 2005].

Le modèle de Langmuir-Hinshelwood est également souvent appliqué aux conditions initiales (c'est-à-dire que le traitement des données expérimentales consistera par exemple à tracer la vitesse initiale de dégradation d'un polluant en fonction de la concentration initiale de ce polluant, de la masse initiale de TiO_2 ...).

II.1.3.4. Facteurs influençant l'efficacité de la photocatalyse

Comme tous les autres procédés, la photocatalyse hétérogène est influencée par un grand nombre de facteurs (pH, concentration en catalyseur, concentration initiale en polluant, flux lumineux, ions en solution, cristallinité du catalyseur ...). Cependant, l'interaction de ces facteurs n'est pas toujours facile à prendre en compte. La recherche des conditions optimales d'élimination des polluants est ainsi relativement complexe car dépendante des différents facteurs cités ci-dessus.

a/ Caractéristiques propres à la phase TiO_2 utilisée

La vitesse de dégradation des polluants peut varier en fonction des caractéristiques du catalyseur utilisé ; ces caractéristiques de phase (dimension particulaire, taille des agrégats, phase cristalline anatase/rutile, point isoélectrique, surface spécifique, etc. ...) étant liées au mode de préparation de TiO_2 (à partir de TiCl_3 ou TiCl_4 , température, durée du traitement...). Ceci affecte directement la capacité de formation des espèces oxydantes de surface et d'interaction entre TiO_2 et produits organiques.

Il existe une forte différence de photoactivité entre le rutile et l'anatase en faveur de cette dernière.

Pour le rutile, il a été montré que la vitesse de recombinaison trou/électron était beaucoup plus élevée, donc avec un effet défavorable pour la dégradation des composés organiques [Schindler et Kunst., 1990]. L'efficacité supérieure de la phase anatase pourrait également être due :

- à un niveau de Fermi légèrement plus élevé,

- à une plus faible capacité à adsorber l'oxygène,
- à un degré supérieur d'hydroxylation (nombre de groupes hydroxyle à la surface).

Plusieurs poudres de TiO₂ disponibles commercialement ont été utilisées dans différents travaux de recherche (Tableau I.3). Le photocatalyseur Degussa P25 (80% d'anatase et 20% de rutile) est le plus utilisé et il présente dans la majorité des cas une capacité d'oxydation plus forte par rapport au second, Millénium PC500 (100% d'anatase). Notons que ce dernier a été mis au point pour atteindre une surface spécifique beaucoup plus importante que Degussa P25 et donc favoriser le phénomène d'adsorption (Tableau I.7). Cependant, les cristallites de PC500 sont plus associées que celle de P25 [Thevenet *et coll.*, 2005] et ce dernier absorbe mieux la lumière que PC500 [Madani *et coll.*, 2006]. De plus, P25 est constitué par des grains à la structure particulière qui inclut des motifs anatase dans les motifs rutile [Bickley *et coll.*, 1991]. Dans les rares cas où PC500 se montre le plus efficace, ceci est relié à sa très grande surface spécifique qui conduit à une capacité d'adsorption plus forte [Nguyen *et coll.*, 2005].

Tableau I. 7: Caractéristiques de quelques types de TiO₂ [Gumya *et coll.*, 2005]

Type de TiO ₂	Phase cristalline	BET (m ² /g)	Taille particulaire (nm)	pH _{pcz}
Degussa P25	Ana.-Rutile (80-20)	56	25-35	7,0
Degussa P25 TN90	Ana.-Rutile (80-20)	90	<100	7,0
Mil. PC10	Anatase	10	70	5,7
Mil. PC50	Anatase	50	20-30	6,8
Mil. PC500	Anatase	335	5-10	6,2
Mil. S5-300A	Anatase	280	30-60	7,0

Pour résumer, dans toutes les études publiées sur la comparaison de phase TiO₂, la poudre commerciale TiO₂ Degussa P25 (80% anatase et 20% rutile) se montre la plus efficace en terme de dégradation des polluants organiques.

b/ Masse de catalyseur

L'augmentation de la quantité de catalyseur en suspension est synonyme de l'augmentation de la surface à illuminer, conduisant à un plus grand nombre de sites actifs (électron-trou), donc une plus grande quantité de HO[•] et donc une meilleure efficacité attendue. Cependant, au-delà d'une certaine masse qui correspond à l'absorption complète des photons provenant de la source lumineuse, un plateau d'efficacité est obtenu. Cette limite est en fonction de la géométrie du réacteur et des conditions de travail. Il faut donc déterminer la

valeur optimale pour laquelle la quantité de catalyseur est minimale et la vitesse de réaction est la plus grande. Rajoutons que, pour des masses de catalyseurs plus élevées, la vitesse de réaction va même diminuer en raison de l'effet d'écran et d'une possible agglomération des particules.

c/ Concentration initiale en polluant

Dans un domaine restreint de concentration de polluant, la vitesse de réaction est généralement proportionnelle à la concentration initiale des polluants organiques, ce qui correspond à une cinétique d'ordre 1 apparent. Ceci est en accord avec le modèle simple de Langmuir-Hinshelwood si les solutions sont suffisamment diluées et/ou l'adsorption du composé organique très faible. Dans ce modèle, l'étape déterminante correspond à la réaction d'une molécule adsorbée avec une espèce réactive tel qu'un radical HO[•] ou le trou h⁺. On retrouve un phénomène de saturation (existence d'un plateau).

d/ pH

Le pH est un des facteurs les plus importants en photocatalyse. Le changement du pH du milieu modifie la charge de surface du catalyseur, la spéciation du réactif ainsi que l'équilibre des réactions radicalaires [Zhan *et coll.*, 1998]. La charge de surface est un paramètre important lorsqu'il s'agit d'étudier les procédés de surface comme la photocatalyse. Pour tous les types de catalyseur, il existe toujours une valeur appelée le point de charge zéro où la charge de surface est nulle. Elle peut être déterminée expérimentalement.

Kormann *et coll.*, (1991) a présenté la spéciation des espèces de surface de TiO₂ en fonction du pH. Le point de charge zéro (pzc) varie suivant la nature de TiO₂ utilisé. Le pH_{pzc} est égal à 6,2 pour PC500 et 7 pour P25. À un pH < pH_{pzc}, la surface de TiO₂ prend une charge positive due à l'augmentation de la fraction des sites présents sous forme -TiOH₂⁺. A l'inverse, à pH > pH_{pzc}, la surface a une charge négative due à une fraction significative des sites présents sous forme -TiO⁻.

En conséquence, lorsque le pH de la solution est différent de pH_{pzc}, la surface est chargée et cela aura un effet important sur les vitesses de dégradation. Pour des espèces neutres, la dégradation semble peu sensible aux variations de pH.

Aux pH proches du pH_{pzc} , la charge de surface devient nulle. Les phénomènes de répulsion électrostatique entre les particules sont plus faibles, ce qui favorise le phénomène d'agrégation qui peut limiter la transmission et l'absorption de la lumière. La surface spécifique de TiO_2 est diminuée et l'efficacité de dégradation peut être abaissée.

e/ Influence de la présence des anions inorganiques

Certains ions inorganiques présents dans les eaux naturelles ou industrielles (chlorure, sulfate, nitrate, carbonate, phosphate, etc.) peuvent avoir une influence sur la photocatalyse. Ainsi, ces espèces chargées négativement vont agir sur l'adsorption des composés organiques et sur le déroulement des réactions radicalaires. Ainsi aux valeurs de pH supérieures à la valeur de pH_{pzc} , les anions seront faiblement adsorbés.

En 1990, Abdullah *et coll.*, ont montré que la minéralisation de l'acide salicylique, de l'aniline et de l'éthanol à $pH = 4,1$ était plus ou moins inhibée en présence de phosphate, sulfate ou chlorure. Wang *et coll.*, (2004) et Chen *et coll.*, (1997) ont observé des résultats similaires sur la dégradation d'un colorant (Acid Orange 7) et du dichloroéthane avec des différences sur le degré d'inhibition de la dégradation des différents anions incluant HCO_3^- . L'ensemble des résultats rapportés dans la littérature est donc rationalisé en considérant simultanément les phénomènes d'adsorption compétitive et de réaction entre HO^\bullet et les anions.

Il apparaît que les études de la littérature ne peuvent pas être rationalisées uniquement avec une réaction de compétition sur le radical hydroxyle. Guillard *et coll.*, (2005) a proposé que la baisse d'efficacité en présence d'anions était liée à la formation d'une couche inorganique à la surface de TiO_2 plutôt qu'à la réaction de compétition ; cette couche inhibant l'adsorption de leur composé sonde (le bleu de méthylène dans cet exemple).

Cependant, plus récemment, Kumar et Mathur (2006) ont montré que la dégradation de l'aniline par TiO_2 pouvait être accélérée en présence d'ions carbonate. Les auteurs attribuent cet effet à une action simultanée des radicaux hydroxyle et carbonate. Par ailleurs, ces auteurs ont observé la formation de nitrobenzène, produit de dégradation spécifique, uniquement en présence des ions carbonate ; l'autre produit étant l'azobenzène. Cette étude est à notre connaissance la seule qui attribue une participation possible des radicaux carbonate à la dégradation des polluants organiques par photocatalyse.

II.1.3.5. Application de la photocatalyse à la dépollution

La photocatalyse permet d'éliminer voire de minéraliser quasiment tous les polluants organiques. C'est pour cela que beaucoup de travaux sont publiés concernant cet aspect. Cependant, le passage à l'échelle industrielle se heurte à plusieurs contraintes. La contrainte majeure de la photocatalyse est que la plus grande efficacité est obtenue lors de l'utilisation en suspension. Si une utilisation à l'échelle pilote est envisagée, alors il est nécessaire de prévoir une séparation liquide-solide pour récupérer le solide et le réinjecter dans le réacteur photochimique.

C'est pour cette raison que différents industriels et universitaires cherchent à fixer TiO_2 sur des médias ; ce qui éviterait cette étape de séparation lors de l'utilisation d'effluents liquide.

II.1.4. Réactivité des radicaux HO^\bullet

II.1.4.1. Généralité

Le radical hydroxyle est une espèce oxydante puissante, son potentiel d'oxydoreduction est de 2,7 V en milieu acide (couple $\text{HO}^\bullet/\text{H}_2\text{O}$) et de 1,8 V en milieu neutre (réactions I.45 ; I.46) (couple $\text{HO}^\bullet/\text{HO}^-$) [Buxton *et coll.*, 1988].



Le radical hydroxyle est un acide faible ($\text{HO}^\bullet/\text{O}^\bullet$). Le pKa de ce couple a été évalué à 11,9 [Rabani et Matheson., 1964]:



Le radical hydroxyle se trouve très majoritairement sous forme HO^\bullet à pH acide et neutre.



II.1.4.2. Modes d'action

Le radical hydroxyle peut réagir selon trois types de réaction :

a) Arrachement d'un atome d'hydrogène

Le radical hydroxyle réagit par arrachement d'un atome d'hydrogène d'un carbone aliphatique (réaction I.49).



Le site d'attaque de HO[•] dépendra des groupements à effets inducteurs et mésomères présents sur la molécule ; ainsi les atomes d'hydrogène en position α d'un groupement activateur (e.g. -OH ; -COOH) seront les plus réactifs, la réactivité dépendant de la stabilité du radical formé.

b) Addition électrophile sur une double liaison

Le caractère électrophile du radical hydroxyle lui permet de s'additionner sur les doubles liaisons des oléfines et des cycles aromatiques (réaction I.50).



Cette réaction conduit à l'hydroxylation des cycles aromatiques; le produit formé étant plus riche en électrons, l'attaque du radical hydroxyle donne souvent lieu à des polyhydroxylation des cycles.

c) Transfert d'électron

Le radical hydroxyle réagit également par simple transfert d'électron selon la réaction I.51



II.1.4.3. Réactivité vis-à-vis des composés organiques

Trois étapes peuvent être distinguées lors de la mise en jeu de réactions radicalaires. Les étapes d'initiation, de propagation et de terminaison sont ici détaillées pour l'action du radical hydroxyle.

a) Etape d'initiation

L'étape d'initiation de la réaction du radical hydroxyle avec un composé organique se déroule selon un des trois mécanismes présentés précédemment (§ II.1.4.2.).

b) Etape de propagation

Les radicaux organiques formés réagissent dans le milieu selon différentes voies réactionnelles fonction des conditions expérimentales (Figure I.8).

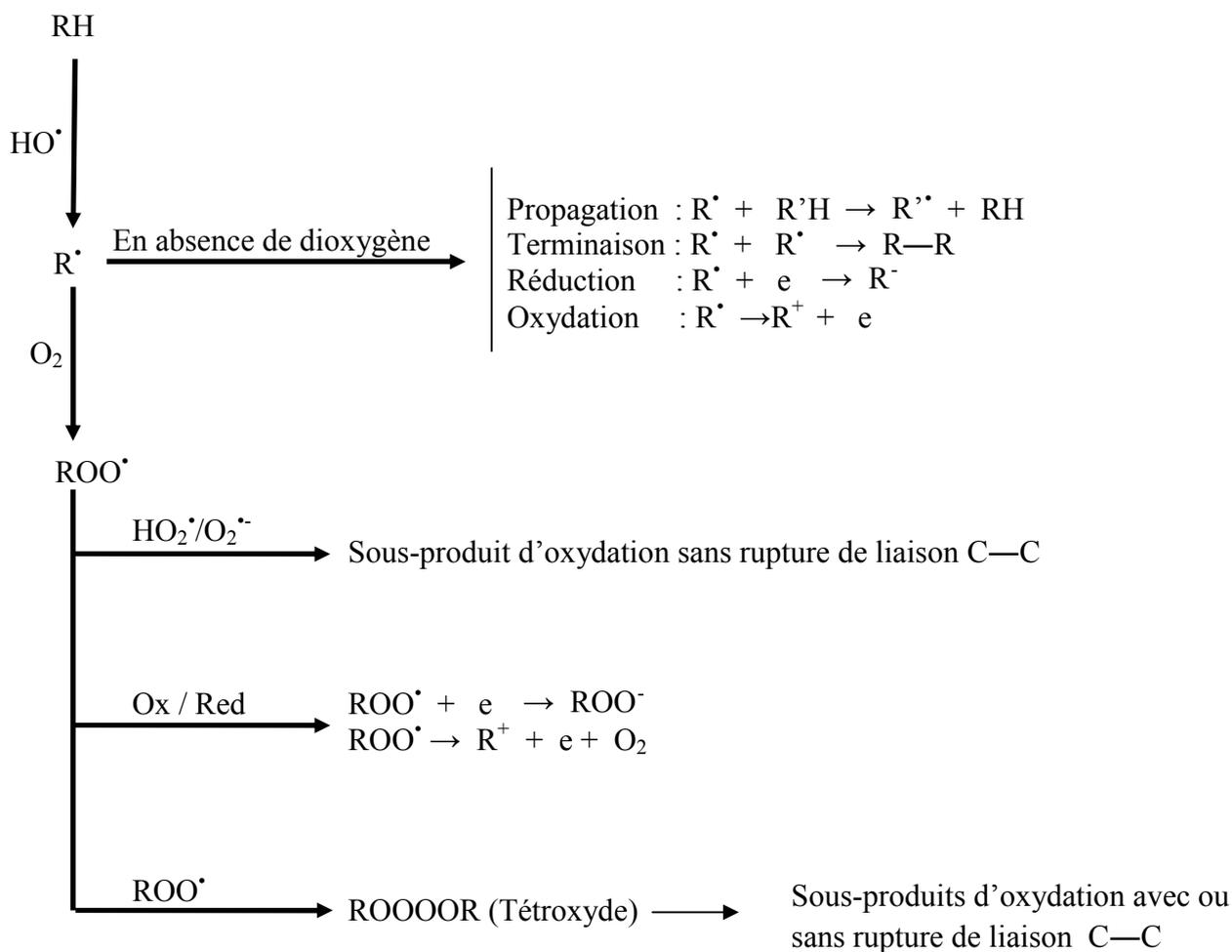


Figure I.8 : Schéma réactionnel du mode d'action du radical hydroxyle avec les composés organiques [Buxton et coll., 1988]

d) Etape de terminaison

Les réactions de terminaison peuvent être :

- une dimérisation,
- une recombinaison avec HO• conduisant à la formation d'un composé hydroxylé,

- une réaction avec un oxydant ou un réducteur présent dans le milieu.

II.1.4.4. Réactivité vis-à-vis des composés inorganiques

De part son fort potentiel d'oxydoréduction, le radical hydroxyle réagit rapidement par transfert d'électrons avec de nombreux anions conduisant à la formation d'autres espèces radicalaires.

Le radical hydroxyle réagit également avec les halogénures (réaction I.52)



X^\bullet est alors en équilibre en solution avec le dimère X_2^{\bullet} par la réaction I.53



La réaction du radical hydroxyle avec l'ion chlorure est un cas particulier, la formation de Cl^\bullet n'a lieu qu'en milieu acide (réactions I.54-I.56).



II.2. Génération et réactivité du radical SO_4^{\bullet} ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{UV}$)

Le radical sulfate est généralement produit par activation du persulfate. Les différentes voies d'activation du persulfate sont décrites ci-après.

II.2.1. Activation du persulfate

II.2.1.1. Le persulfate

L'ion persulfate ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) est l'un des agents oxydants les plus puissants en solution aqueuse. Toutefois, ce sel est très stable à température ambiante et les réactions avec cet ion sont généralement lentes.

Peu de données sont disponibles sur les constantes d'acidité de ce dianion ; Gupta et Gupta 1981 signalent une première constante d'équilibre inférieure à 0,05 (réaction I.57).

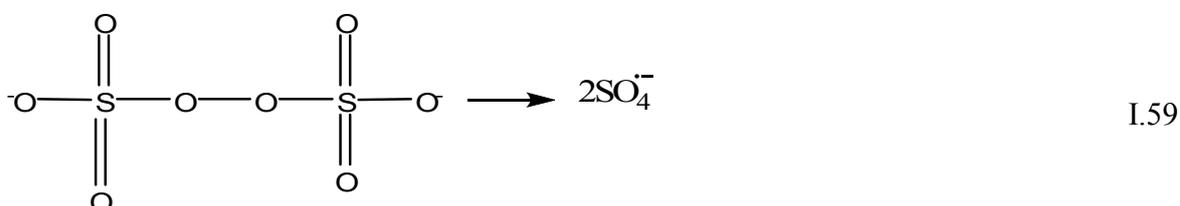


Ce sel est très soluble dans l'eau, toutefois, sa solubilité est difficile à quantifier à cause de l'existence de la réaction d'hydrolyse (réaction I.58) [Gall *et coll.*, 1943] :



II.2.1.2. Activation thermique du persulfate

L'activation thermique du persulfate en solution aqueuse résulte en la coupure homolytique de la liaison O-O (réaction I.59).



Bartlett et Cotman 1949 proposent le mécanisme complet de la décomposition du persulfate en solution aqueuse suivant :



Kolthof et Miller (1951) ainsi que Price et Clifton (1996) rapportent que l'énergie d'activation nécessaire pour obtenir la rupture thermique de la liaison O-O pour la réaction non catalysée est de 120 à 140 kJ/mol. Cette énergie d'activation relativement grande indique que la réaction de décomposition non catalysée du persulfate sera lente à la température ambiante.

II.2.1.3. Photolyse du persulfate

Il a été postulé que la photolyse du persulfate conduit à la formation de deux radicaux $\text{SO}_4^{\cdot-}$ [Tsao et Wilmarth., 1959].



Les longueurs d'onde de phototransformation rencontrées sont comprises entre 193 et 351 nm [Huie *et coll.*, 1989 ; Herrmann., 2007].

II.2.2. Réactivité du radical $\text{SO}_4^{\cdot-}$

II.2.2.1. Propriétés du radical sulfate

Le radical $\text{SO}_4^{\cdot-}$ est un oxydant qui conduit à la dégradation de nombreux composés organiques et inorganiques ; son potentiel d'oxydoréduction élevé le positionne parmi les espèces les plus oxydantes, avec un pouvoir oxydant proche de celui du radical hydroxyle HO^{\cdot} .

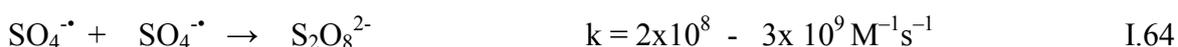
Standbury (1989) a déterminé le potentiel d'oxydoréduction du couple $\text{SO}_4^{\cdot-}/\text{SO}_4^{2-}$ à 2,43 V à partir de la décomposition du persulfate. Huie *et coll.*, (1991b) ont déterminé ce potentiel à 2,41 V (I=0) et 2,43 V (I=0,1 M). Liang *et coll.*, (2007) cite une valeur voisine de 2,6 V.

II.2.2.2. Stabilité du radical sulfate en solution aqueuse

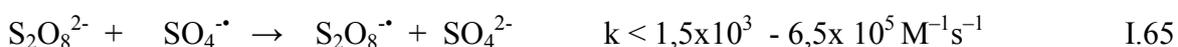
- réactivité

Le mécanisme de décomposition du persulfate en l'absence de soluté n'a été que relativement peu étudié et celui-ci n'est pas entièrement élucidé. La décroissance de la concentration en radicaux sulfate est attribuée aux réactions I.64-I.65 [McElroy et Waygood., 1990 ; Chitose *et coll.*, 1999].

Réaction bimoléculaire:



Réaction avec le persulfate:



II.2.2.3. Modes d'action du radical sulfate

Comme le radical hydroxyle, le radical sulfate peut réagir de trois façons :

- Arrachement d'un atome d'hydrogène
- Addition sur double liaison
- Transfert d'électron

a) réactivité avec les composés organiques

Les méthodes de production du radical sulfate pour les travaux présentés sont rassemblé dans le :

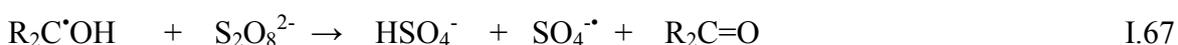
Références	Moyens de production de $\text{SO}_4^{\cdot-}$
Chawla et Fessenden (1975)	Photolyse
Neta et al (1977)	Radiolyse pulsée
Walling et al (1978)	$\text{Fe}^{2+}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$
Madhavan et al (1978)	Radiolyse pulsée
Davies et Gilbert (1984)	$\text{Ti}^{\text{III}}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ et Photolyse

- Réactivité avec les composés aromatiques

Le radical $\text{SO}_4^{\cdot-}$, comme HO^{\cdot} , réagit très rapidement avec les composés aromatiques. Néanmoins, $\text{SO}_4^{\cdot-}$ présente une plus grande sélectivité, celui-ci étant plus sensible à la nature des substituants [Neta *et coll.*, 1977]. D'après Neta *et coll.*, (1977) et Steenken *et coll.*, (1977), le radical sulfate réagit avec les cycles aromatiques principalement par transfert d'un électron pour produire le radical cation.

- Réactivité avec les alcools

Levey et Hart (1975) proposent un mécanisme en chaîne pour l'oxydation des alcools par les radicaux sulfate (réactions I.66-I.67)



Ce mécanisme a été confirmé pour l'oxydation du méthanol [Schuchmann et von Sonntag., 1988; Clifton et Huie., 1989; Ulansky et von Sonntag., 1999]. Ce mécanisme également

proposé par Walling et Camaioni (1978) qui précisent qu'en raison de la faible cinétique la deuxième réaction, la présence éventuelle de métaux de transition dans le système entraîne l'oxydation du radical formé par le métal (réaction I.68).



- Réactivité avec les aminoacides

D'après Madhavan *et coll.*, (1978), l'oxydation des aminoacides étudiés produit beaucoup de CO₂, ce qui a été expliqué par la présence d'une réaction en chaîne décrite par les réactions I.69-I.70.



b) réactivité avec les composés inorganiques

- Les anions

Le radical sulfate réagit avec les anions le plus souvent par transfert d'un électron ; mais dans certains cas, il est possible que SO₄^{•-} s'additionne sur l'anion.

Le radical sulfate peut être utilisé pour produire des radicaux à partir de nombreux anions inorganiques [Chawla et Fessenden., 1975], notamment Cl⁻. Alors que la réaction de HO[•] et Cl⁻ conduit au radical Cl[•] seulement en milieu acide (cf. II.1.4.4) ; SO₄^{•-} permet la formation de ce radical en toutes conditions (réaction I.71) [Chawla et Fessenden., 1975 ; Davies et Gilbert., 1984].



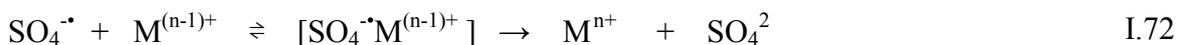
Cette réaction est suivie par la réaction I.56



- Les cations métalliques

D'après Buxton et Salmon (2003), la réaction du radical sulfate avec le fer (II) se produit selon un mécanisme de transfert d'électron de sphère externe, indiquant qu'il n'y a pas de

formation de FeSO_4^+ . L'équation générale de réaction du radical sulfate avec un cation métallique est donné par :



Exemples:



III. Travaux réalisés sur l'élimination de l'Orange G

L'Orange G, est un colorant azoïque synthétique utilisé dans l'histologie et dans nombreuses formulations de coloration. Il est généralement sous forme de sel disodique, d'apparition de cristaux d'orange ou de poudre. La principale utilisation de l'Orange G est dans le test de Papanicolaou OG₆ qui consiste à souiller la kératine. Il est souvent combiné avec d'autres colorants jaunes et utilisé pour colorer les érythrocytes et les trichomes. Il est largement utilisé pour teindre les tissus, tels que la laine et la soie, et également pour teindre le papier, le cuir, le bois, les encres et des crayons de copie.

Des études d'élimination de l'OG par le procédé de Fenton ont été réalisées par Sheng-Peng *et coll* (2009). L'influence de paramètres tel que : le pH, la dose de H_2O_2 et la concentration de Fe^{2+} , la température et la présence des ions chlorures et ont été étudiées. Les conditions opératoires choisis sont : $[\text{OG}] = 2,21 \times 10^{-5}$ à $1,11 \times 10^{-4}$ M, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 10^{-2}$ M, $[\text{Fe}^{2+}] = 3,5 \times 10^{-5}$ M, pH = 4. Dans ces conditions plus que 94,6 % de l'OG disparaissaient après 60 min. Sheng-Peng *et coll* ont observés que les ions chlorures dans la solution ralentissent la décoloration de l'OG.

Xiang-Rong Xu et Xiang-Zhong Li (2010) ont montré que le système persulfate/ Fe^{2+} à été d'une grande efficacité dans l'élimination de l'OG. Ainsi, pour un pH =3,5 et en présence de 4 mM en persulfate et Fe^{2+} , 99 % de l'OG à été éliminé pour une concentration de colorant 0,1 mM au bout de 30 min. Une forte inhibition causée par les ions nitrates, chlorures, phosphates et bicarbonate à été observé et dans l'ordre suivant : $\text{NO}_3^- < \text{Cl}^- < \text{H}_2\text{PO}_4^- < \text{HCO}_3^-$. Ces auteurs ont montré que le système persulfate/UV a été plus efficace que le système Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$).

Une étude d'élimination de l'OG en utilisant une technique d'électrolyse hydrothermale, a été réalisée par Asli *et coll* (2011). Avec cette technique, une élimination de plus de 99 % de ce substrat a été réalisée. En outre, une minéralisation presque totale 'OG à été obtenue (le pourcentage de COT atteint a été de l'ordre de 98 %).

En milieu hétérogène, d'autres travaux ont permis de montrer également l'élimination de l'Orange. Ces travaux ont été menés sur l'utilisation du système Sn(IV)/TiO₂/AC où AC est le charbon active (utilisé ici comme support). La disparition de l'OG a été obtenue au bout de 60 min pour une concentration de 50 mg. L⁻¹ [Jianhui *et coll.*, 2006]

IV. Conclusion

Cette étude bibliographique montre que les colorants synthétiques organiques sont des composés utilisés dans de nombreux secteurs industriels. On les retrouve ainsi dans le domaine automobile, chimique, papeterie et plus particulièrement le secteur textile, où toutes les gammes de nuance et de familles chimiques sont représentées. Les affinités entre le textile et les colorants varient selon la structure chimique des colorants et le type de fibres sur lesquelles ils sont appliqués. Il n'est pas rare de constater qu'au cours des processus de teinture 15 à 20 % des colorants, et parfois jusqu'à 40 % pour les colorants soufrés et réactifs, est évacué avec les effluents qui sont la plupart du temps directement rejetés vers les cours d'eau sans traitement préalable.

Ces rejets colorés posent un problème esthétique mais également sanitaire car un grand nombre de ces colorants est toxique. L'aspect cancérigène s'exprime pour la plupart d'entre eux, par leurs métabolites résultant de la digestion enzymatique dans les parois intestinales des mammifères. Comme tous les composés organiques dangereux pour l'homme, les colorants synthétiques réclament des traitements spécifiques. Mais les procédés classiques utilisés par les usines de traitements des eaux usées sont mal et parfois même pas adaptés à la dépollution de ces polluants biocides. La majorité de ces procédés sont trop sélectifs sur les catégories de colorants à traiter et ne font que déplacer la pollution plutôt que la supprimer. Cependant lorsqu'une approche semble prometteuse, les investissements ou les coûts de fonctionnement deviennent prohibitifs pour une application à grande échelle.

Une technique de traitement adaptée aux colorants doit avant tout dégrader les molécules jusqu'à complète minéralisation afin d'éviter la formation de sous-produits plus dangereux

que les composés initiaux et plus particulièrement d'empêcher la formation de produits cancérigènes. Les procédés présentés dans ce chapitre ne répondent pas à cette attente car ils sont pour la plupart non destructifs. Cependant, les procédés d'oxydation avancée (voir § II) répondent à ces critères grâce à l'utilisation d'oxydants puissants capables de décolorer la solution par destruction des groupes chromophores et réduire le taux de matière organique non biodégradable.

Ce chapitre a démontré également que les radicaux hydroxyles pouvaient être efficacement employés en milieu aqueux pour le traitement des composés organiques. Leur pouvoir oxydant élevé en font des oxydants puissants et très réactifs pour la plupart des espèces chimiques. L'attaque de ces radicaux sur les polluants organiques, initie un mécanisme radicalaire conduisant à la minéralisation par trois modes d'action : addition électrophile, abstraction d'atome d'hydrogène et transfert électronique.

De nombreuses techniques permettent la formation du radical sulfate. Parmi celles-ci, la photolyse UV de l'ion persulfate permet d'obtenir ce radical comme seule espèce oxydante du milieu. Le radical sulfate est une espèce oxydante très forte. Ces études ont donc montré que les radicaux hydroxyles (HO^\bullet) et sulfates ($\text{SO}_4^{\bullet-}$) ont des potentiels d'oxydoréduction voisins ainsi que des mécanismes d'action similaires.

Chapitre II

Matériel et Méthodes

La photodégradation de l'OG a été effectuée en milieu homogène et hétérogène en utilisant des réacteurs photochimiques de laboratoires, des solutions préparées dans l'eau bidistillée et à pH libre et fixée.

Dans ce chapitre nous allons exposer tous les moyens et méthodes nécessaires à cette recherche :

- le type de lampes utilisés (254 nm, 365 nm)
- le type de réacteurs
- les conditions de préparation des solutions
- le type de semi conducteur utilisé (TiO_2)

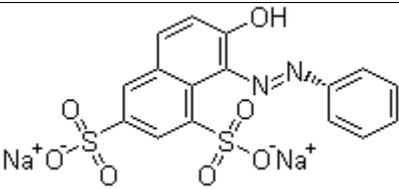
II.1. Choix du composé

Le choix du colorant est basé sur les caractéristiques suivantes :

- Solubilité élevée.
- Analyse simple par spectrométrie UV/visible.
- Faible volatilité (ou nulle)

Le Tableau II. 1 résume quelques caractéristiques physico-chimiques de notre substrat :

Tableau II. 1: Caractéristiques physico-chimiques de l'Orange G

Nom Usuel et commercial	Orange G
Structure	
Masse Molaire	452,38 g. mol ⁻¹
Solubilité dans l'eau	5 g/100 mL (20°C)
Utilité	- textile - colorant en bactériologie
Volatilité	Faible

II.2. Réactifs utilisés

Les expériences conduites sur la photodégradation de l'OG ont requis des produits de qualité suivants (sans purification au préalable) :

<ul style="list-style-type: none"> • Orange G • Peroxyde d'hydrogène (H₂O₂) • Persulfate de Sodium (Na₂S₂O₈) • Sel de Mohr (NH₄)₂Fe(SO₄)₂.6H₂O • Acide chlorhydrique (HCl) • Hydroxyde de sodium (NaOH) • Chlorure de sodium (NaCl) • Sulfate de sodium (Na₂SO₄) • Bicarbonate de sodium (NaHCO₃) • Tertiobutanol (C₄H₉OH) 	<ul style="list-style-type: none"> • Biochem-Chemopharma • Labosi (30 %; d = 1.11) • Prolabo (99 %) • Labosi (99 %) • Merck, (25 %) • Carlo Erba (98 %) • Labosi (99.5 %) • Prolabo (99 %) • Panreac (99.5 %) • Prolabo (99 %)
---	--

Les expériences de dégradation de l'Orange G par photocatalyse ont été effectuées en utilisant les semi conducteurs :

- TiO_2 P25 fourni par Degussa (phase cristalline contenant 80% d'anatase et 20% de rutile). Il présente une surface spécifique d'environ $55 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.
- Le bioxyde de titane (TiO_2) Millenium PC50, PC100, PC105, PC500,

La société Millenium Inorganic Chemicals garde une certaine confidentialité sur les structures de ces produits.

II.3. Dispositifs d'irradiation

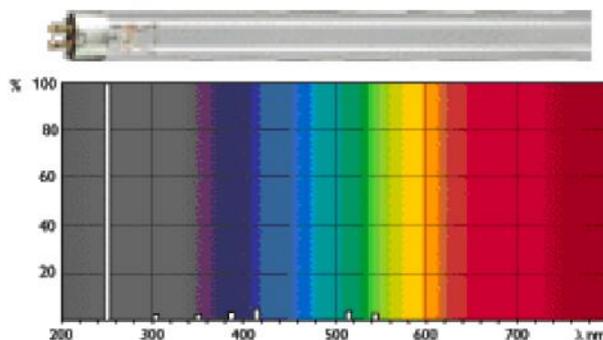
II.3.1. Irradiation à 254 nm

Les irradiations à 254 nm ont été réalisées dans une enceinte cylindrique. Un réacteur en quartz de diamètre égal à 2,5 cm est placé au centre. Il est équipé de trois lampes UV germicides, à vapeur de mercure basse pression l'entourant dans une symétrie parfaite et émettant principalement un rayonnement monochromatique à 253,7 nm (plus de 80 % de la puissance rayonnante). Le réacteur et les lampes sont placés dans le sens vertical du cylindre (Figure II.1).

1- Enceinte cylindrique.

2- Réacteur en quartz.

3- Lampe 30 W.



Spectre d'émission de la lampe germicide 30 W.

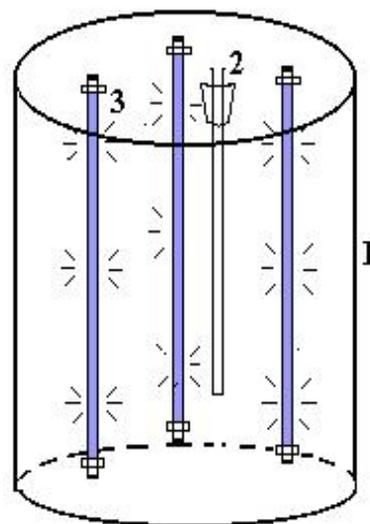
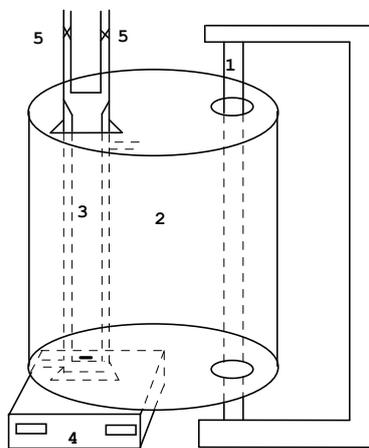


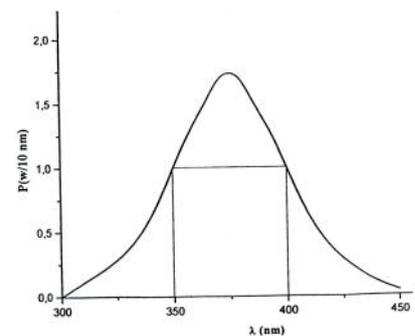
Figure II. 1: Dispositif d'irradiation à 254 nm.

II.3.2. Irradiation polychromatique ($300 \text{ nm} < \lambda_{\text{irr}} < 450 \text{ nm}$)

Le dispositif utilisé dans ce cas, 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-2). Le spectre d'émission de cette lampe présente un maximum vers 365 nm et une largeur de bande à mi-hauteur de 50 nm. Le réacteur, en Pyrex et muni d'une double enveloppe 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



Spectre d'émission de la lampe polychromatique.

Figure II. 2: Dispositif d'irradiation à $300 \text{ nm} < \lambda_{\text{irr}} < 450 \text{ nm}$.

II.4. Méthodologie expérimentale

II.4.1. Préparation des solutions

Les solutions mères en Orange G ont été préparées par dissolution d'une quantité de ce colorant en milieu aqueux (eau bidistillée) tout en tenant compte de sa solubilité. Les solutions filles devant servir à l'analyse, ont été obtenues par des dilutions successives jusqu'aux concentrations désirées. Des courbes d'étalonnage du colorant ont été établies pour le calcul des concentrations résiduelles pour les diverses techniques expérimentales.

Solutions de Fe(III)

- Les solutions de Fe (III) ont été préparées à partir d'une solution mère de concentration $2 \cdot 10^{-3}$ mol. L⁻¹. Elles sont utilisées immédiatement après leur préparation. L'acidification de ces solutions (pH = 3,0) est nécessaire pour éviter la précipitation des hydroxydes de Fer.
- Les solutions de HQSA (0,1 mol. L⁻¹) ont été préparées en dissolvant la masse requise de ce composé (1,21 g) dans 50 ml de NaOH (0,5 mol. L⁻¹).
- Le tampon d'acétate de sodium a été préparé en mélangeant 600 ml d'acétate de sodium 1 N et 360 ml d'acide sulfurique (H₂SO₄ 1N). On complète par l'eau.

II.4.2. Démarche expérimentale

Dans cette étude, on a fixé la concentration initiale de l'Orange G égale à 50 mg. L⁻¹.

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

- L'introduction des solutions du colorant dans les réacteurs des différents dispositifs d'irradiation.
- L'irradiation continue des ces solutions à 254 nm et 365 nm.
- Les prélèvements effectués aux différents temps de réaction à l'aide d'une seringue.

Pour les expériences de photocatalyse, après 30 minutes d'agitation dans l'obscurité pour homogénéiser la suspension et permettre que les équilibres d'adsorption rapides soient atteints, l'irradiation est mise en place. On effectue des prélèvements de 3 ml de suspension en fonction du temps. Les aliquotes sont ensuite filtrés sur filtres en acétate de cellulose de porosité 0,45 mm. Les filtres sont à usage unique.

- Analyse par spectrophotométrie UV/visible à 476 nm (-N=N-).

II.5. Méthode Informatique

Des calculs fonctionnels par la théorie de densité (DFT) ont été effectués sur le composé étudié en utilisant le programme fonctionnel de densité de Gradionométrie automatique développée par Baerends *et coll* (1973). La corrélation d'électron a été traitée par l'approximation de densité locale (LDA) en se basant sur la paramétrisation de Vosko–Wilk–Nusair [Vosko *et coll.*, 1980]. Les corrections non-locales de Becke et Perdew

(1986) ont été ajoutées aux énergies d'échange et de corrélation grâce au programme (BP 86). Une approximation de Congelé-Noyau a été employée pour traiter d'une part les orbitales atomiques (1s) du carbone, de l'oxygène et de l'azote et d'autre part des orbitales 2p de l'atome de soufre. Des optimisations géométriques de la molécule ont été effectuées en utilisant la méthode analytique de gradient appliqué par Verluis et Ziegler (1988). Les calculs de fréquence ont été exécutés sur le composé étudié pour vérifier que la structure optimisée est à son minimum [Runge et Gross., 1994]. A cet égard, les transitions, les énergies d'excitation et les forces électroniques d'oscillateur ont été calculées en utilisant la méthode itérative de DAVIDSON. Dans le programme TD-DFT, le potentiel asymptotiquement correcte de Van Leeuwen–Baerends (LB94) ont été employés. Seules des transitions avec des forces non négligeables d'oscillateur sont rapportées et discutées.

II.6. Techniques d'analyse

II.6.1. pH-mètre

Les mesures de pH (plus précisément les ajustements) ont été effectuées à l'aide d'un pH-mètre de type (HANNA, HI 8521). L'étalonnage de l'appareil a été réalisé avec des solutions tampons commerciales à pH 4,0, 7,0 et 10,0.

II.6.2. Spectroscopie d'absorption UV-visible

Les spectres d'absorption UV-visible, ainsi que les mesures d'absorbance ont été réalisés avec un appareil "Helios α -Unicam Spectronic" piloté par un ordinateur. Les mesures ont été effectuées dans des cuves en quartz avec un trajet optique de 1 cm.

II.6.3. Chromatographie liquide à haute performance HPLC

Les analyses par HPLC ont été effectuées au laboratoire de Chimie de l'Eau et de l'Environnement de l'université Poitiers. Le système HPLC est de type Waters Alliance comprenant une pompe Waters 600 et un détecteur à barrette de diodes (PDA 2998, Waters). La colonne de type XBridge™ Phenyl 5 μ m (4,6 x150 mm). L'éluant Acétate d'Ammonium /Acetonitril (gradient). Le débit de l'éluant est de 1 mL. min⁻¹, le volume d'injection est de 100 μ L.

II.6.4. Analyse du COT

Les mesures du carbone organique total sont réalisées à l'aide d'un analyseur SHIMADSU TOC-V_{CSH}. Les analyses par COT ont été effectuées au laboratoire de Chimie de l'Eau et de l'Environnement de l'université Poitiers.

II.7. Radiomètre

Les flux lumineux émis par les lampes équipant les différents réacteurs ont été mesurés par un radiomètre (VLX 3 W) équipé de différentes sondes permettant de mesurer l'intensité lumineuse à différentes longueurs d'ondes. Deux sondes sont disponibles au laboratoire et mesurent les longueurs d'ondes correspondant au maximum d'intensité des différents types de lampes :

- ✓ 254 nm pour les lampes UV-C
- ✓ 365 nm pour les lampes UV-A

La mesure du flux émis a été de l'ordre de 0,04 mW/cm² pour 254 nm et 0,791 mW/cm² pour 365 nm.

II.8. Dosage du Fer (III) et Fe (II)

II.8.1. Dosage des espèces monomères de Fe (III)

Les espèces monomères de Fe(III) sont les espèces les plus actives photochimiquement, leur dosage a été réalisé suivant un protocole décrit par Faust [Faust et Hoigné., 1990] mais adapté à nos conditions de travail. Cette méthode est basée sur la formation rapide d'un complexe en présence d'acide 8-hydroxyquinoline-5-sulfonique (HQSA). Le complexe obtenu Fe(HQSA)₃ possède un maximum d'absorption à la longueur d'onde 572 nm. Son coefficient d'absorption molaire étant égal à 5 000 mol⁻¹.L.cm⁻¹ et permet ainsi le dosage des espèces monomériques.

Les solutions nécessaires au dosage sont (fiolle de 10 ml)

- 1 ml de solution HQSA (0,1 M)
- 1 ml de tampon acétate (pH = 4,5)
- un complément d'eau distillée jusqu'au trait de jauge après agitation, on effectue la mesure à 572 nm, pour un trajet optique de 1 cm et après un temps d'attente de 30 seconde.

La concentration en espèce monomère de Fe(III) est obtenue en appliquant le calcul suivant :

$$[\text{espèces monomères}] = \frac{(A_{\text{solution}} - A_{\text{blanc}})_{572} \times 10}{8 \ell \varepsilon_{572}}$$

Le pourcentage en espèces monomères de Fe(III) de la solution à doser est ensuite obtenu par le calcul suivant :

$$\% \text{ de complexes monomères} = \frac{[\text{complexes monomères}] \times 100}{[\text{Fer(III)}]_{\text{totale}}}$$

II.8.2. Dosage du Fe (II)

Nous avons suivi la formation du Fe (II) par le dosage complexométrique, la méthode est basée sur la formation d'un complexe entre le Fe(II) et la 1,10-phénanthroline. Le mélange est laissé à l'obscurité pendant environ une heure avant la lecture de l'absorbance à 510 nm. Le coefficient d'absorption molaire à cette longueur d'onde est connu et égal à 11180 mol⁻¹.L.cm⁻¹ [Belattar., 2009].

II.9. Actinométrie chimique

L'actinométrie est une technique, qui permet de mesurer le flux photonique émis par la lampe. Elle peut être réalisée chimiquement (actinométrie chimique) ou physiquement (radiométrie).

II.9.1. Principe de l'actinométrie chimique

L'actinométrie chimique, permet d'obtenir le flux photonique incident d'une source lumineuse à une longueur d'onde λ et à une température donnée. Elle est basée sur l'utilisation d'une substance (actinomètre chimique) dont le rendement quantique est connu :

$$\phi = \frac{\Delta}{I_a \cdot t}$$

Après détermination expérimentale du nombre de molécules d'actinomètre (Δn), ayant réagi pendant un temps d'irradiation t , il est possible de calculer le flux photonique, absorbé par la solution actinométrique (I_a). Si la réaction photochimique de l'actinomètre est une réaction simple et si l'actinomètre, est la seule substance qui absorbe à la longueur d'onde d'irradiation, alors, par application de la loi de BEER-LAMBERT, on peut écrire :

$$I_a = I_0 (1 - 10^{-D})$$

Où

I_a : flux photonique absorbé par l'actinomètre à la longueur d'onde λ .

I_0 : flux photonique incident à la longueur d'onde λ .

D : densité optique interne de la solution actinométrique à la longueur d'onde λ

Si D est supérieure à 2 pendant toute la durée d'irradiation, la quantité de la lumière absorbée est alors supérieure à 99 % du flux reçu ; on considère alors qu'il y a absorption totale des photons par l'actinomètre à la longueur d'onde λ et on peut écrire :

$$I_a = I_0 \quad \text{d'où} \quad I_0 = \Delta n / \phi$$

Si D ne reste pas supérieure à 2 pendant toute la durée d'irradiation, il devient nécessaire de tenir compte de la densité optique au cours de l'irradiation et par conséquent, de la variation du nombre de photons absorbé en fonction du temps.

En toute logique, un actinomètre chimique, qui nécessite la connaissance du spectre d'émission de la lampe et du flux photonique reçu par la solution (ce flux s'exprime en photon s^{-1} ou en Einstein s^{-1} , où un Einstein est égal à une mole de photon), doit avoir les caractéristiques suivantes :

- Un rendement quantique connu et peu sensible à la longueur d'onde, à la concentration, à la dose d'irradiation et à la température.
- Un coefficient d'extinction molaire élevé à la longueur d'onde d'irradiation.
- Les sous-produits de photolyse n'absorbent pas à la longueur d'onde d'irradiation.
- L'analyse de la transformation doit être simple et précise.

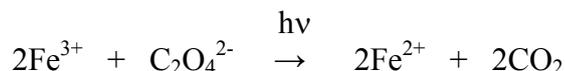
II.9.1.1. Actinométrie au Ferrioxalate de potassium

La photolyse des composés dépend de la quantité de photons émis par la lampe utilisée. La détermination du flux photonique est donc un paramètre important, pour l'étude cinétique de disparition du notre substrat. Pour cela, la mesure du flux photonique incident de la lampe émettant à 254nm, a été réalisée par actinométrie chimique en utilisant le système de Ferrioxalate de potassium ($\Phi_{act, 254} = 1,25$) et d'un réacteur en quartz.

La solution actinométrique a été préparée en dissolvant 0.393 g de Ferrioxalate de potassium $K_3Fe(C_2O_4)_3 \cdot 3H_2O$ dans 80 ml (capacité du réacteur) d'eau bidistillée contenant quelques gouttes d'acide sulfurique concentré. La solution obtenue est conservée à l'abri de la lumière.

a) Photolyse de l'actinomètre :

L'irradiation de la solution actinométrique conduit à la réduction des ions ferriques en ions ferreux selon la réaction suivante :



La solution actinométrique (10^{-2} M de ferrioxalate de potassium) a été irradiée à 254 nm pendant 15 minutes. Un prélèvement de 1 ml est effectué toutes les 5 min et mélangé à 5 ml d'une solution tampon pH = 4,5 (300 ml de CH_3COONa molaire et 180 ml de H_2SO_4 normal dissous dans 500 ml d'eau bidistillée), 5 ml de phénanthroline (1g/L) et ajusté à 50 ml avec de l'eau bidistillée.

Cette solution, est agitée dans le noir pendant 30 min. Les ions ferreux formés lors de la photolyse sont alors complexés par 1,10-phénanthroline monohydrate, et le complexe formé peut être mis en évidence rapidement par un virage de la coloration de la solution du vert au rouge. Quantitativement, la solution est caractérisée par spectrophotométrie visible dans la région 450-550 nm qui correspond au domaine d'absorption du complexe « phénanthroline- Fe^{2+} »; ce dernier ayant un maximum à 510 nm.

La concentration d'ions Fe^{2+} de la solution est évaluée à partir de la courbe d'étalonnage suivant la démarche expérimentale précédente, en utilisant un sel de fer (II) qui $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$.

La courbe obtenue est linéaire pour des concentrations en Fe^{2+} variant de 0 à $1,5 \cdot 10^{-4}$ M.

b) Détermination du flux photonique incident

Le flux photonique incident reçu par l'échantillon actinométrique, est proportionnel au nombre d'ions ferreux produits au cours de l'irradiation.

Le flux photonique incident $I_{0,\lambda}$ est égale à :

$$I_{0,\lambda} = \frac{\Delta_n}{\Phi_{\text{act.}} \cdot t} = \frac{[\text{Fe}^{2+}] \cdot V}{\Phi_{\text{act.}} \cdot t} \text{ Einstein} \cdot \text{s}^{-1}$$

La concentration d'ions ferreux libérés par photolyse du Ferrioxalate de potassium se calcule par l'équation suivante :

$$[\text{Fe}^{2+}] = \frac{V_3 \cdot \Delta D_{510}}{V_2 \cdot l \cdot \epsilon_{510}}$$

$$\text{D'où } I_{0,\lambda} = \frac{V_3}{V_2 \cdot l \cdot \epsilon_{510}} \cdot \frac{V}{\Phi_{\text{act.}}} \cdot \frac{\Delta D_{510}}{t}$$

Avec :

t : temps d'irradiation

V : volume de la solution irradiée (0,08 l)

V_2 : volume du prélèvement (0,001 l)

V_3 : volume de la fiole utilisée lors du dosage de Fe^{2+} (0,05 L)

l : trajet optique parcouru par le faisceau à travers la cellule spectrométrique (1 cm)

ϵ_{510} : Coefficient d'extinction molaire du complexe Fe^{2+} - phénantroline à 510 nm

Φ_{Ac} : Rendement quantique de l'actinomètre à $\lambda = 254\text{nm}$ (1,25)

ΔD_{510} : Différence entre la densité optique au temps t et celle au temps t = 0

La courbe ΔD_{510} permet d'obtenir le terme $\Delta D_{510}/t$ correspondant à la pente de la droite obtenu.

Expérimentalement des résultats ont été trouvés au niveau de notre laboratoire : $\varepsilon_{510} = 11208 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, et $\Delta D_{510}/t = 5,8.10^{-4} \text{ s}^{-1}$, d'où la valeur du flux photonique incident: $I_{0,254} = 1,66.10^{-7} \text{ Einstein. S}^{-1}$ [Aliouche., 2007 ; Tafer., 2007].

II.10. La demande chimique en oxygène (DCO)

Les conditions d'oxydation de la matière organique ont été renforcées par le choix :

- d'un oxydant plus puissant ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ en milieu sulfurique concentré) ;
- d'un catalyseur d'oxydation, le sulfate d'argent (Ag_2SO_4) ;
- d'une réaction conduite à chaud sous reflux pendant 2 h.

Cette oxydation énergique permet une dégradation plus poussée de la matière organique, suivant un protocole d'oxydation plus reproductible car beaucoup plus énergique : la réaction n'évolue plus en général au bout de 2 heures.

L'oxygène nécessaire à la dégradation de la pollution initiale est apporté par l'oxydant qui voit donc sa concentration diminuer pendant la réaction. C'est cette variation d'oxydant qui est mesurée puis convertie en quantité d'oxygène consommée par litre d'eau analysé [Thomas., 1986].

Appareillage :

- bloc chauffant à 150° C , pouvant être remplacé par tout autre système équivalent, capable de recevoir des tubes à vis, bouchés avec joint téflon;

Réactifs :

- $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ R.P. Normapur, $8,333.10^{-3} \text{ mol. l}^{-1}$;
- H_2SO_4 R.P. Normapur concentré ($d = 1,83$) contenant Ag_2SO_4 ($6,6 \text{ g.l}^{-1}$);
- HgSO_4 purifié en poudre.

Etalonnage :

Une série de dilution d'acide benzoïque, préparée à partir d'une solution mère de 183 mg. l^{-1} ($\text{DCO} = 360 \text{ mg. l}^{-1}$) est utilisée.

Protocole :

Introduire dans un tube propre 3 ml de la solution acide, 0,12 g de sulfate de mercure à l'aide d'une cuillère calibrée (soit $0,02 \text{ g. l}^{-1}$ de solution finale), 2 ml d'échantillon (ou d'eau bidistillée pour le blanc) et 1 ml de dichromate de potassium.

Le dosage final du dichromate résiduel se fait par absorptiométrie à 440 nm. L'expression des résultats prend en compte la différence entre la valeur du blanc et celle de l'échantillon qui représente la quantité d'oxydant utilisée ; une droite d'étalonnage permet ensuite de déterminer la DCO.

Chapitre III

Oxydation de l'OG par Procédé Photochimique Homogène

Dans ce chapitre, nous avons voulu étudier la réactivité du radical HO[•] et SO₄^{•-} sur l'Orange G. La cinétique de la dégradation de l'Orange G a été étudiée par cinq procédés d'oxydation avancés ainsi que des procédés plus classiques (photolyse directe), en faisant varier plusieurs paramètres opératoires lors de l'étude de chaque technique.

III.1. Spectre d'absorption UV-Visible

III.1.1. Spectre expérimental

Le spectre expérimental UV/Visible de l'Orange à pH naturel (5,8) et en milieu dilué $1,1 \times 10^{-4}$ M (50 mg. L⁻¹), montre qu'il est constitué de 3 bandes d'intensité variable et localisées respectivement à 248 nm ($\epsilon = 21472$ l. mol⁻¹. cm⁻¹), 332 nm ($\epsilon = 11118$ l. mol⁻¹. cm⁻¹) et 476 nm ($\epsilon = 19554$ l. mol⁻¹. cm⁻¹). On rappelle que ϵ est le coefficient d'absorption molaire (Figure III.1).

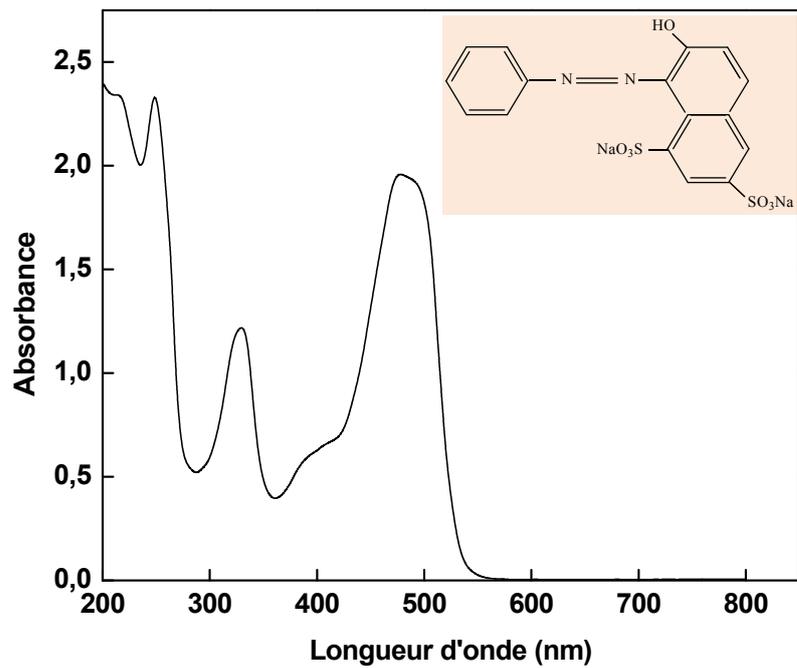


Figure III. 1: Spectre d'absorption UV-visible de l'Orange G en solution aqueuse (50 mg. L⁻¹)

Le pH a affecté le comportement de l'Orange G en milieu basique, où nous avons observé un changement de couleur de la solution, virant du jaune (pH ≤ 11,5) au rouge orange (pH ≥ 11,5).

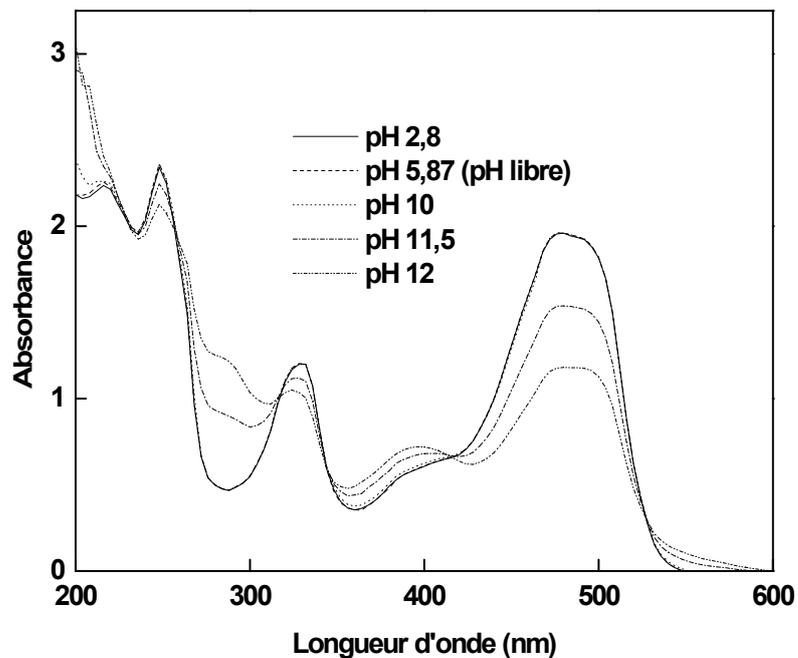


Figure III. 2: Spectre UV/Visible de l'OG à différents pH, [OG]=50 mg. L⁻¹

Dans ces conditions, nous avons constaté une diminution relativement importante de la bande la plus intense ($\lambda=476$ nm) et de son coefficient d'absorption ($\epsilon = 13964 \text{ l. mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Par contre, jusqu'à pH = 11,5, nous n'avons observé aucun changement sur la couleur (jaune) ainsi que sur les positions de l'ensemble des bandes (Figure III.2).

III.1.2. Spectre électronique

L'énergie des quanta de lumière ($\Delta E = hv = hc/\lambda$) dépend de la nature des molécules (type de métaux et de ligands). Des calculs en utilisant le système TD-DFT (Time-Dependent, Density Functional Theory) ont été effectués sur le colorant à l'aide du procédé LB94 dans le but de déterminer la nature des transitions électroniques. L'influence de solvant (DMSO) ainsi que celle du ligand DHA peuvent être également étudiées. Le spectre simulé UV-visible de colorant utilisant la base LB94 a donc été calculé.

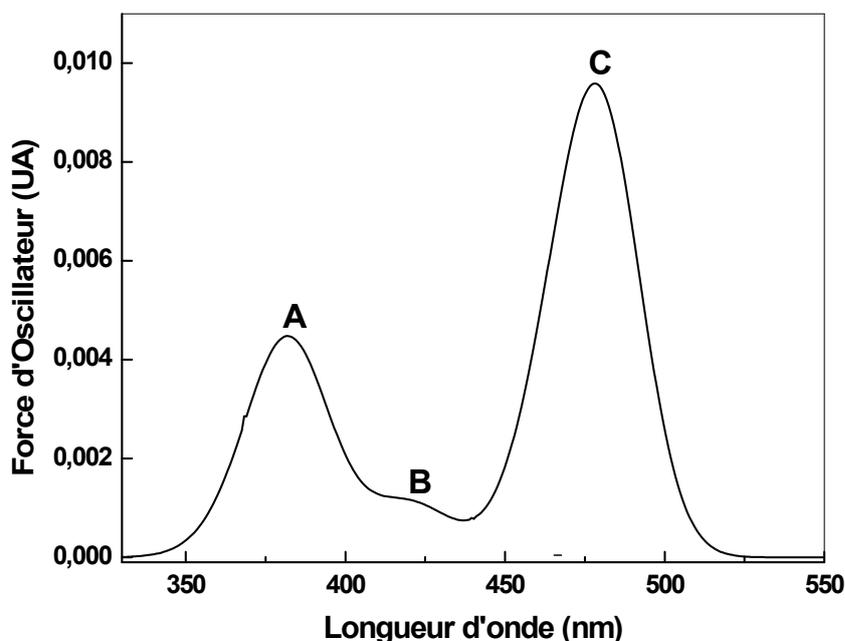


Figure III. 3: Spectre électronique de l'OG

Le spectre électronique calculé est présenté dans la Figure III.3. Notre discussion est basée sur le pourcentage des transitions électroniques le plus élevé. Le colorant montre principalement trois bandes d'absorption situées à 382, 420 et 478 nm respectivement et qui peut être décrit comme suit :

* la bande A centrée à 382 nm et qui absorbe une énergie relativement élevée, est attribuée à la transition HOMO-7—LUMO. Elle résulte des transitions $\pi-\pi^*$ se produisant d'une

part dans le système π appartenant à l'anneau naphthalénique et les groupements SO_3 et d'autre part dans le système π^* du groupement azo ($-\text{N}=\text{N}-$).

* la bande **B** située à 420 nm correspondant aux transitions HOMO-4—LUMO (68 %) et HOMO-5—LUMO (22%) sont du type $\pi-\pi^*$ (transitions se produisant la aussi entre les groupements SO_3 et l'anneau naphthalénique d'une part et la liaison azo d'autre part).

* la bande **C** la plus intense et centrée à 478 nm, est assignée aux transitions HOMO-1—LUMO (71 %) et HOMO-2—LUMO+1 (17 %). On note que l'orbitale LOMO résulte principalement du système π^* de la liaison azo $-\text{N}=\text{N}-$ alors que HOMO et HOMO-1 sont ceux des groupements SO_3 .

Il est intéressant de mentionner que la structure de ce colorant se compose d'un système conjugué permettant un resserrement plus croissant de ces transitions, produisant de ce fait la couleur que l'on observe. L'analyse de ces différentes bandes montre que les orbitales moléculaires découlent principalement d'association d'orbitales atomiques, conduisant donc aux transitions électroniques $\pi-\pi^*$.

Le procédé TD-DFT est particulièrement bien adapté aux états excités de faible énergie qui peuvent être décrits par des combinaisons d'excitations d'états singulets. Les transitions électroniques déterminés à partir des calculs d'états excités sont présentées dans le Tableau (III.1) et comprennent également les trois autres transitions énergétiques de l'OG. Le spectre expérimental présentant les bandes localisées à 332 nm (A), à 400 nm (B) et à 476 nm (C), ne diffère du spectre calculé théoriquement que par les bandes B (écart de l'ordre de 20 nm) et A (écart de l'ordre de 50 nm). Par contre, la bande C est celle qui présente l'écart le plus faible par rapport à ces deux bandes (l'écart de l'ordre de 2 nm). Un travail similaire à été rapporté dans la littérature [Snehalatha *et coll.*, 2009].

Tableau III. 1: Résultats des calculs de l'absorption spectrale électronique de l'OG

Excitation	Longueurs d'onde (nm)		Les forces d'Oscillateur (f)	Energies (eV)
	Calc.	Expt.		
État excité				
Bande A	382	332	0.0369	0.1201
Bande B	420	400	0.2651	0.1028
Bande C	478	476	0.0185	0.1352

III.2. Photolyse directe de l'OG

III.2.1. Photolyse directe à 254 nm

La photolyse de l'OG à 254 nm a été effectuée en milieu aqueux avec une concentration initiale égale à 50 mg. L⁻¹ et en réacteur statique. Le pH mesuré initialement est égal à 5,8.

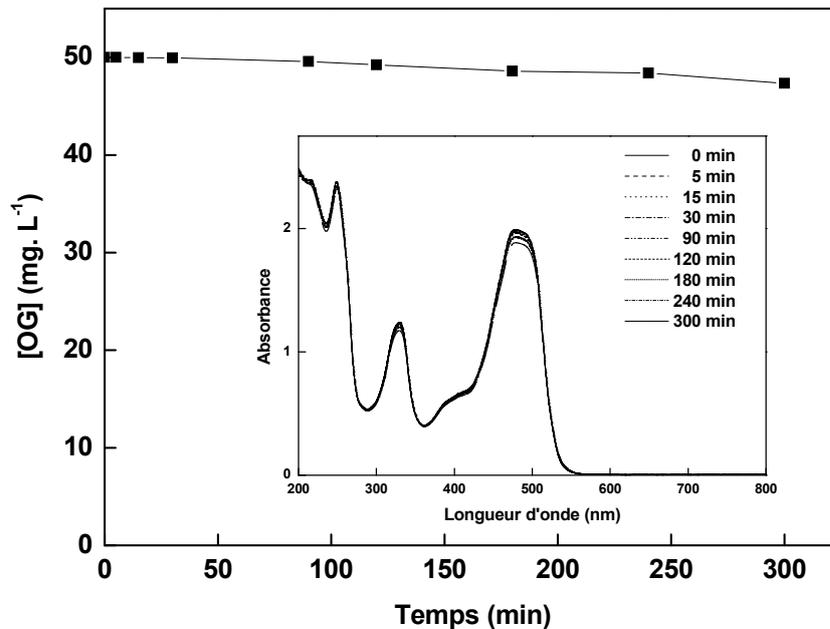


Figure III. 4: Photolyse directe d'une solution [OG] = 50 mg. L⁻¹, λ_{irr} = 254 nm.

En insertion : évolution spectrale de l'OG au cours de la photolyse directe

Les résultats obtenus montrent que le composé n'est pas photolysable à 254 nm (Figure III.4). Ainsi, au bout de 300 min d'irradiation, le pourcentage de décoloration atteint n'est que de 5,3 %. Nous remarquons également que l'ensemble de bandes de l'OG n'a subi aucun changement durant ces 300 minutes de photolyse directe (Figure III.4 en insertion).

III.2.1.1. Effet de la concentration initiale de l'OG

Les expériences de décoloration de l'OG par photolyse UV_{254 nm} ont été réalisées à différentes concentrations initiales du composé, comprises entre 1 et 50 mg. L⁻¹. On effectue la mesure de DO à 476 nm (-N=N-). Les résultats obtenus dans ces conditions permettent de déduire que ce composé devient photolysable lorsque la dose en substrat diminue (Figure III.5).

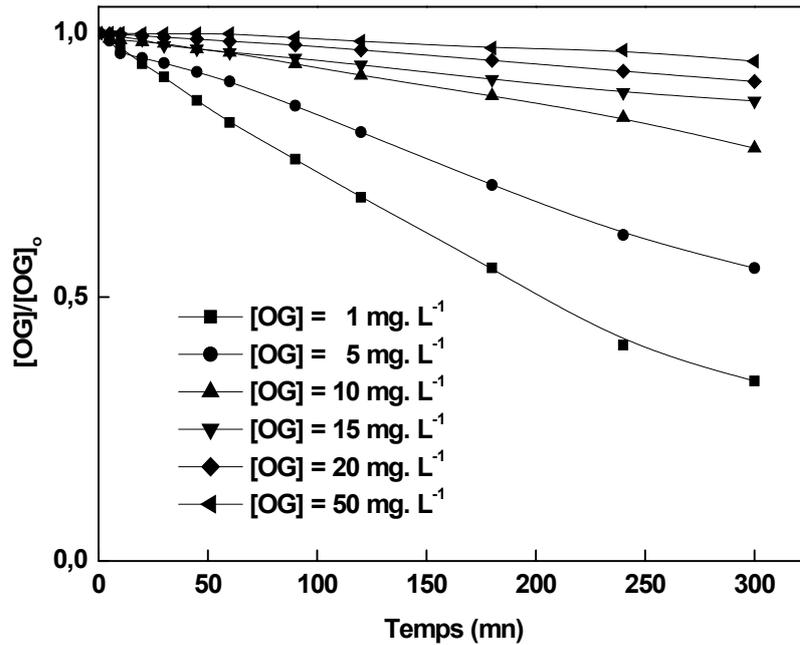


Figure III. 5: Cinétique de disparition par photolyse directe à 254 nm de l'OG à différentes concentrations initiales, $\lambda_{irr} = 254 \text{ nm}$.

En effet, après 5 heures d'irradiation, nous avons obtenus des abattements de l'ordre de 66 % (1 mg. L⁻¹), de 44,5 % (5 mg. L⁻¹), % 21,8 (10 mg. L⁻¹), 12,82 % (15 mg. L⁻¹), 9,1 % (20 mg. L⁻¹) et enfin de 5,3 % (50 mg. L⁻¹).

Lorsque la concentration varie particulièrement pour 1 mg. L⁻¹ et 5 mg. L⁻¹, on observe que les valeurs des paramètres telles que : $t_{20\%}$ et $t_{30\%}$ augmentent sensiblement. Ces temps deviennent non mesurables pour les concentrations les plus élevées. En outre, pour la concentration la plus faible, le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ est de l'ordre de 202 min (Tableau III-2).

Tableau III. 2: Valeurs de paramètres caractérisant le processus de décoloration du colorant à différentes concentrations

OG min. L ⁻¹	$t_{20\%}$ minutes	$t_{30\%}$ minutes	$t_{50\%}$ minutes
1 mg. L ⁻¹	72,5	115,5	202
5 mg. L ⁻¹	127,3	188,8	Non atteint
10 mg. L ⁻¹	278,37	Non atteint	Non atteint
15 mg. L ⁻¹	Non atteint	Non atteint	Non atteint
20 mg. L ⁻¹	Non atteint	Non atteint	Non atteint
50 mg. L ⁻¹	Non atteint	Non atteint	Non atteint

La présentation semi-logarithmique de l'évolution de la concentration normalisée (particulièrement pour 1 et 5 mg. L⁻¹) en OG est donnée sur la Figure III.6. Les droites obtenues montrent que la loi cinétique d'ordre 1 ($\ln [OG]_o/[OG] = k_{app} \cdot t$) est vérifiée. Les constantes cinétiques apparentes k_{app} sont données dans le Tableau (III.3).

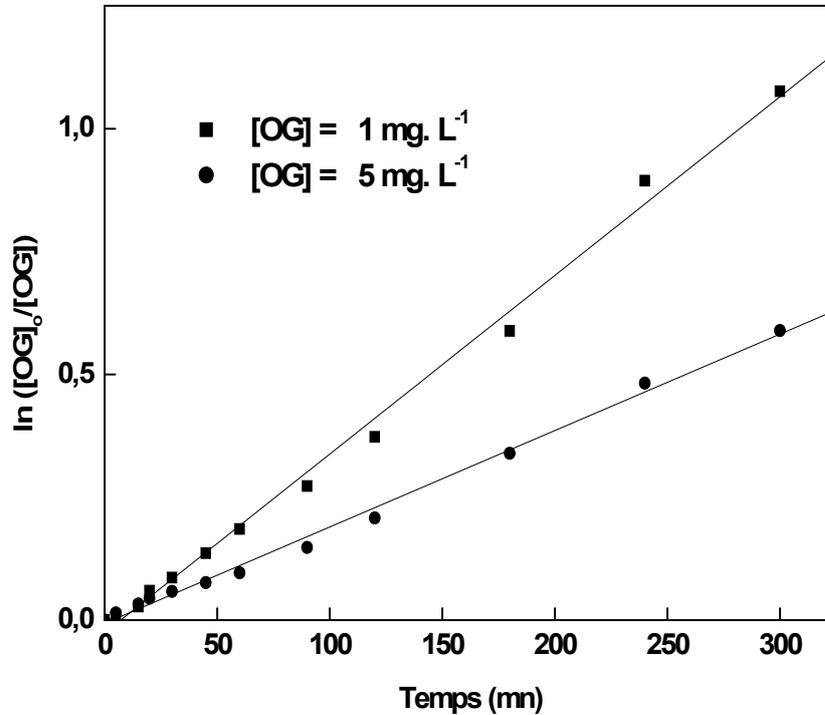


Figure III. 6: Représentation de la décoloration de l'OG selon un modèle cinétique de premier ordre apparent, ($[OG]_o$ variant entre 1 et 5 mg. L⁻¹)

Tableau III. 3: Constantes cinétiques apparentes de l'OG obtenues par photolyse directe UV_{254 nm}

Concentration de l'OG (mg. L ⁻¹)	Constante apparente (mn ⁻¹)	Coefficient de corrélation r ²
1	3,64 x10 ⁻³	0,99
5	1,96 x10 ⁻³	0,99

III.2.1.2. Influence de l'intensité lumineuse

Notre dispositif expérimental consiste en une enceinte d'irradiation pouvant adapter une, deux ou trois lampes comme sources lumineuses externes. Cette caractéristique a été exploitée pour examiner l'effet de l'intensité du flux photonique incident (I_0) sur la

décoloration de l'OG (5 mg. L⁻¹). Pour cela, on a procédé à l'irradiation de ce colorant, en variant le nombre de lampe.

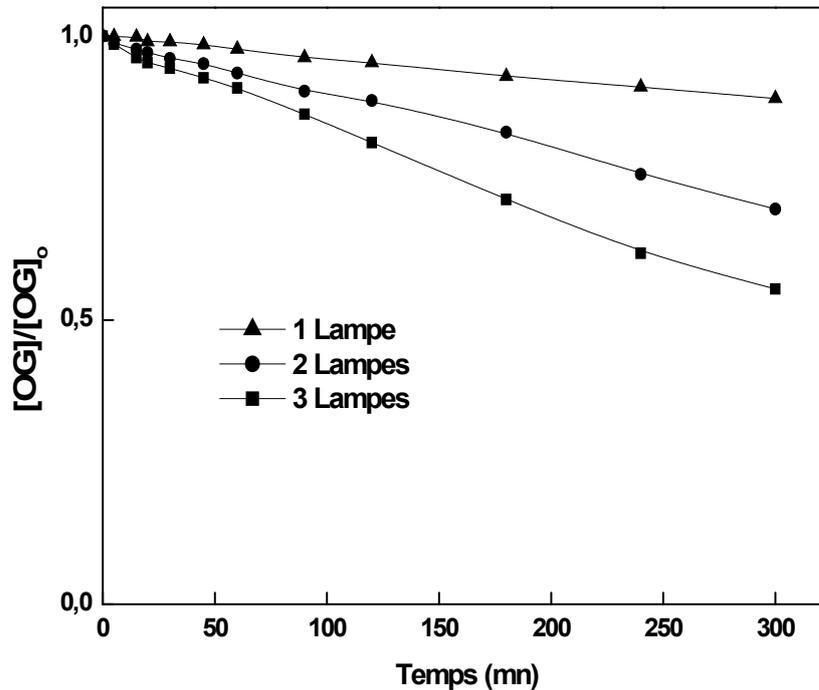


Figure III. 7: Influence de l'intensité du flux photonique incident sur la cinétique de décoloration de l'OG (5 mg. L⁻¹) ; $\lambda_{irr} = 254$ nm.

Les courbes données sur la Figure III.7 indiquent que le pourcentage d'élimination augmente lorsque l'intensité d'émission augmente. Ce résultat était attendu car l'augmentation de l'intensité est synonyme d'un apport plus important du nombre de photons incidents et donc d'une dégradation plus rapide de l'OG (Tableau III.4).

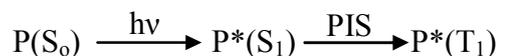
Tableau III. 4: Pourcentage d'élimination pour différentes intensités du flux photoniques incidents

Flux photonique	1 lampe	2 lampes	3 lampes
Pourcentage d'élimination (%)	11,0	30,5	44,5

III.2.1.3. Influence de l'ajout de l'acétone (le mécanisme de photosensibilisation)

La photosensibilisation est un processus de transformation d'un composé organique par l'intermédiaire d'un chromophore activé par la lumière (hv). Ce processus s'effectue par le biais de l'oxygène singulet " ¹O₂" [Banat *et coll.*, 2005].

Le mécanisme proposé est simple et relaté par la littérature. Si l'on note le photosensibilisateur P, l'absorption d'un photon par cette molécule conduit à une succession des réactions suivantes :



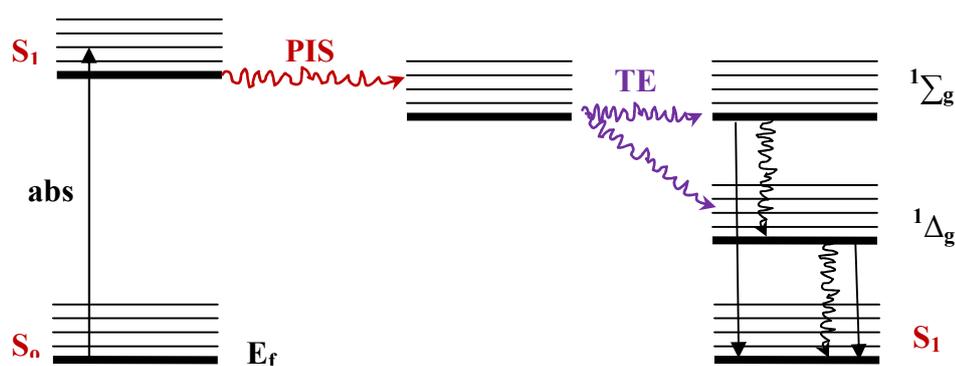
P* : photosensibilisation active

S₁ : état singulet

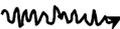
PIS : passage intersystème (naissance T₁)

TE : Transfert d'énergie produisant l'oxygène singulet ¹O₂

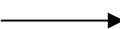
L'oxygène singulet ainsi produit, est symbolisé par ¹Σ_g qui indique une forme excitée de cette espèce. Elle possède une durée de vie très courte : de l'ordre de 10⁻¹² seconde. Elle se transforme ensuite en un état de durée de vie plus longue (10⁻³ à 10⁻⁶ seconde) soit ¹Δ_g. C'est cette forme de l'oxygène singulet ¹O₂ plus stable, qui intervient dans la photooxydation de la plupart des composés organiques. Un schéma explicatif de ce mécanisme est reporté en Figure III.8 [Belhadj., 2011].



abs : absorption

 : transition non radiative

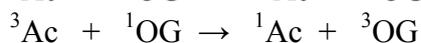
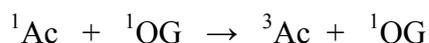
PIS : passage intersystème

 : transition radiative

TE : transfert d'énergie

Figure III. 8: Production d'oxygène singulet par photosensibilisation.

La photolyse directe de l'OG n'est pas significative au regard des résultats obtenus. Pour cela, nous avons combiné le rayonnement UV (254 nm) et l'acétone (un photosensibilisateur) afin d'aboutir à un taux appréciable voire complet d'élimination du substrat. Cette efficacité paraît être liée à un transfert d'énergie entre ce photosensibilisateur et l'OG [Banat *et coll.*, 2005]. Auparavant, une réaction menée entre l'Orange G et ce photosensibilisateur, à l'abri de la lumière et pour un temps de réaction de 3 heures n'a montré aucune sensibilité (une réaction de transformation) entre ces deux composés.



où :

${}^1\text{Ac}$ et ${}^3\text{Ac}$: les états singulets et triplets de l'acétone

${}^1\text{OG}$ et ${}^3\text{OG}$: les états singulets et triplets du colorant.

Les résultats reportés sur la Figure III.9 montrent qu'en présence d'acétone, la vitesse de décoloration augmente et particulièrement pour les deux concentrations les plus élevées soient $5 \times 10^{-2} \text{ mol. L}^{-1}$ et $10^{-1} \text{ mol. L}^{-1}$. Elle devient totale pour cette dernière au bout de 60 minutes. Le taux de décoloration atteint pour $5 \times 10^{-2} \text{ mol. L}^{-1}$ est de l'ordre de 74,8 %.

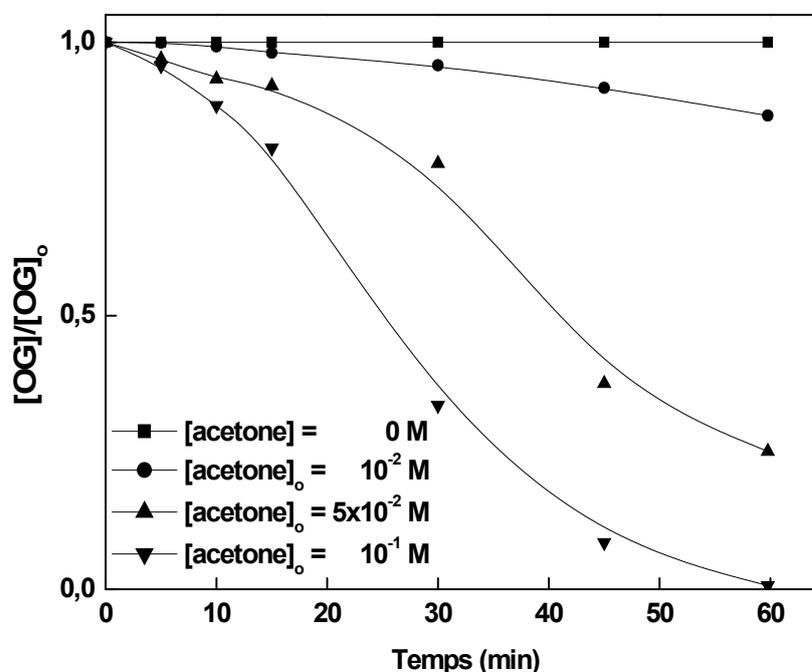


Figure III. 9: Influence de l'ajout de l'acétone sur la photolyse de l'OG : $[\text{OG}] = 50 \text{ mg. L}^{-1}$, $\lambda_{\text{irr}} = 254 \text{ nm}$.

Cependant, on observe une période de latence pour un temps inférieur ou égale à 15 minutes environ sur les deux courbes ($5 \times 10^{-2} \text{ mol. L}^{-1}$) et ($10^{-1} \text{ mol. L}^{-1}$), signifiant donc un faible transfert d'énergie.

III.2.2. Photolyse à $300 \text{ nm} < \lambda_{\text{irr}} < 450 \text{ nm}$

Des solutions aqueuses de l'OG à la même concentration initiale de 50 mg. L^{-1} , ont été irradiées, en batch réacteur lequel est équipé d'une lampe polychromatique $\text{UV}_{365\text{nm}}$ (Dispositif §. II.3.2). L'évolution de la concentration de l'OG en fonction du temps d'irradiation est représentée dans la Figure III.10. En 300 minutes, la décoloration de l'OG est très faible et se caractérise par une diminution de l'ordre de 5 % de la concentration initiale. En effet, la contribution de la photolyse à la transformation de l'OG à cette longueur d'onde est négligeable. Ce qui est identique au résultat trouvé avec $\lambda = 254 \text{ nm}$. Donc les deux sources d'énergie n'ont pas influencé le processus de photolyse directe du composé.

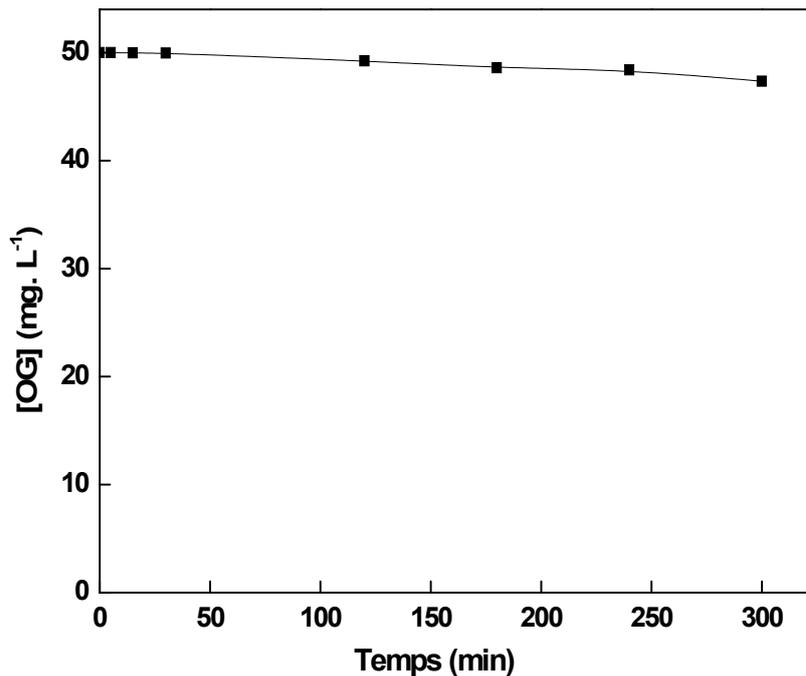


Figure III. 10: Photolyse directe d'une solution $[OG] = 50 \text{ mg. L}^{-1}$,
 $300 \text{ nm} < \lambda_{\text{irr}} < 450 \text{ nm}$.

III.2.3. Conclusion

D'après les résultats acquis au cours de ces expériences, nous pouvons conclure que l'OG est moyennement photolysable pour les faibles concentrations soient 1 et 5 mg. L⁻¹. Dans ces conditions, l'influence de l'intensité photonique incidente a accéléré notablement le processus de photolyse directe. Cependant, aux fortes concentrations, celui-ci est pratiquement insignifiant (le taux de décoloration reste inférieur à 6%) quelle que soit la source émettrice : 254 nm (forte émission) et à 365 nm (faible émission). Par ailleurs, le procédé UV/acétone a sensiblement décoloré l'OG particulièrement pour une dose élevée du photosensibilisateur.

III.3. Oxydation de l'OG dans les systèmes $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}_{254\text{nm}}$ et $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{UV}_{254\text{nm}}$

Dans cette partie, nous exposons l'oxydation de l'OG par les systèmes $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ et $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{UV}$. La réaction repose sur l'attaque de HO^\bullet dans $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ alors $\text{SO}_4^{\bullet-}$ est impliquée dans le système $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{UV}$ sous irradiation à 254 nm. Ce qui permet d'étudier la réactivité de ces deux radicaux vis-à-vis de notre substrat et donc de déduire une comparaison d'ordre cinétique.

III.3.1. Système $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}_{254\text{nm}}$

Il a été rapporté par un grand nombre d'auteurs que la combinaison du rayonnement UV avec le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) peut constituer un moyen simple, peu coûteux et efficace de dégradation des micropolluants organiques [Behnajady *et coll.*, 2004].

La décomposition du peroxyde d'hydrogène génère des radicaux hydroxyles par simple irradiation $\text{UV} \leq 300 \text{ nm}$ (III. 1) :



Le radical hydroxyle est une espèce oxydante qui réagit très rapidement et non sélectivement sur la plus part des composés organiques [Giang Truong., 2003].

III.3.1.1. Oxydation de l'OG par le peroxyde d'hydrogène à l'obscurité

Avant d'étudier l'efficacité du procédé $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ à dégrader l'OG, nous avons testé en premier lieu la réactivité du H_2O_2 sur l'OG à l'obscurité. Différentes solutions contenant chacune une concentration fixe du colorant (50 mg. L^{-1}) et différentes concentrations en H_2O_2 , allant de $10^{-3} \text{ mol. L}^{-1}$ à $5 \times 10^{-2} \text{ mol. L}^{-1}$ ont été préparées. Les résultats présentés dans la Figure III.11 montrent que le taux d'oxydation est quasi nul pour les différentes concentrations en H_2O_2 utilisées.

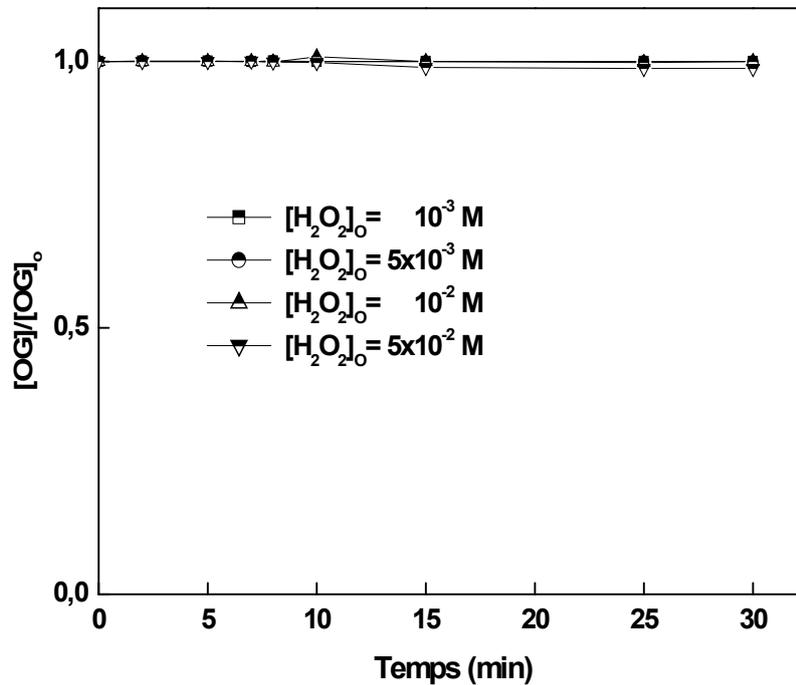


Figure III. 11: Cinétique de décoloration de l'OG par H_2O_2 à l'obscurité :

$$[OG] = 50 \text{ mg. L}^{-1}, \text{ pH} = 5,53.$$

La réaction à l'obscurité du peroxyde d'hydrogène sur l'OG sera donc négligée devant la réaction photochimique dans le traitement des résultats. Ce qui mettra bien en évidence l'efficacité intrinsèque du système H_2O_2/UV .

III.3.1.2. Oxydation de l'OG par couplage H_2O_2/UV

Les quantités de radicaux HO^\bullet générés par la réaction du couplage H_2O_2/UV dépendent des paramètres expérimentaux, notamment, la concentration en peroxyde d'hydrogène. La décoloration de l'OG (50 mg. L^{-1}) a été suivie en fonction du temps d'irradiation à $\lambda = 254 \text{ nm}$ pour différentes concentrations de peroxyde d'hydrogène, variant de $5 \times 10^{-4} \text{ mol. L}^{-1}$ à $5 \times 10^{-2} \text{ mol. L}^{-1}$ ($[H_2O_2]/[OG] = 4,5$ à 455).

Les résultats montrent que la vitesse initiale d'oxydation de l'OG augmente lorsque le rapport molaire $[H_2O_2]_0/[OG]_0$ augmente (de $4,5$ à 45), puis se stabilise pour des rapports très élevés (de 45 à 455). Cependant, un effet d'écran se produit pour les fortes concentrations en peroxyde d'hydrogène (Figure III. 12).

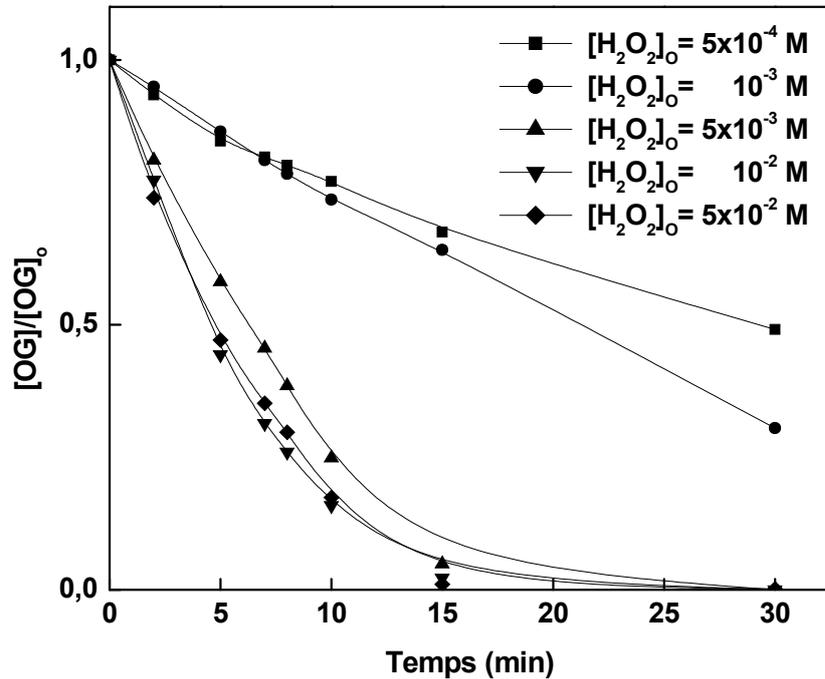


Figure III. 12: Décoloration de l'OG par le système UV₂₅₄ / H₂O₂ : Effet de [H₂O₂]_o sur la décoloration de l'OG

([OG]_o = 50 mg. L⁻¹, [H₂O₂]/[OG] = 4,5 - 9 - 45 - 90 et 455, λ_{irr} = 254 nm).

Il est connu que l'excès de H₂O₂ agit comme piège à radicaux créant ainsi un effet auto-inhibition qui annule l'effet accélérateur. Ce font pourrait être attribué à la formation d'entités HO₂[•] qui sont moins réactive que HO[•] :



Plusieurs auteurs ont rapporté l'effet auto-inhibiteur des concentrations élevées de H₂O₂ à la dégradation des colorants et d'autres molécules organiques [Galindo *et coll.*, 2001 ; Behnajady *et coll.*, 2004 ; Aleboyeh *et coll.*, 2005].

a. Approche cinétique

Nous avons remarqué que la vitesse de décoloration augmente sensiblement lorsque la concentration en H₂O₂ augmente et ce jusqu'à une certaine limite. Le procédé est correctement décrit par une loi cinétique apparente d'ordre 1 (Figure III. 13). Les constantes apparentes et les temps de demi-réactions (t_{1/2}) sont reportés dans le Tableau III.5.

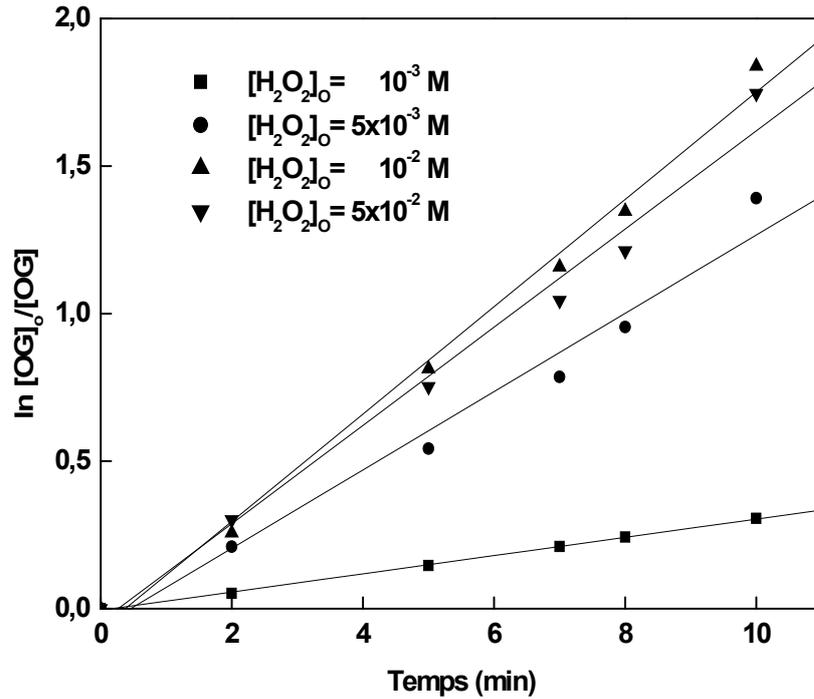


Figure III. 13: Décoloration de l'OG par le système UV_{254} / H_2O_2 : Effet de $[H_2O_2]_0$ sur la décoloration de l'OG-Approche cinétique

($[OG]_0 = 50 \text{ mg. L}^{-1}$, $[H_2O_2]/[OG] = 9 - 45 - 90 \text{ et } 455$, $\lambda_{irr} = 254 \text{ nm}$).

Tableau III. 5: Oxydation de l'OG par le système UV_{254} / H_2O_2 : Effet de $[H_2O_2]_0$ – Calculs : constante cinétique apparente de premier ordre – temps de demi réactions

Ratio molaire : $[H_2O_2]/[OG]$	$t_{1/2}$ (min)	Constante cinétique apparente (min^{-1})	Coefficient de corrélation r^2
9	21	3×10^{-2}	0,99
45	6	$1,32 \times 10^{-1}$	0,989
90	4,7	$1,81 \times 10^{-1}$	0,995
455	4,5	$1,66 \times 10^{-1}$	0,987

En se basant sur les valeurs des constantes apparentes, on montre que le rapport molaire défini par $[H_2O_2]_0/[OG]_0$ n'est plus significatif au-dessus de 45 moles de peroxyde d'hydrogène par mole de l'OG (Tableau. III.5).

b. Contribution des OH^\bullet à la dégradation par H_2O_2/UV

La photooxydation de l'OG se traduit sur le plan cinétique par la relation globale :

$$\frac{d[OG]}{dt} = \left\{ \frac{d[OG]}{dt} \right\}_{\text{photolyse}} + \left\{ \frac{d[OG]}{dt} \right\}_{OH^\bullet}$$

Elle permet le calcul des contributions de chacune des deux voies en se basant sur le calcul des vitesses initiales. Cependant, sachant que dans cet état, l'étude spectrale des photoproduits n'est pas bien connue ainsi que celles des constantes de vitesse ($k_{OH\cdot}$) sur ces photoproduits, on ne peut seulement qu'estimer ces contributions que d'une façon approximative. Comme la vitesse de photolyse directe est quasiment nulle, alors l'expression ci-dessus se réduit à :

$$-\frac{d[OG]}{dt} = \left\{ -\frac{d[OG]}{dt} \right\}_{OH\cdot}$$

La vitesse initiale simplement $v_0 = 1,22 \times 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$; où la contribution radicalaire mesurée est de : 100 %.

III.3.1.3. Mise en évidence du rôle des radicaux HO \cdot dans le procédé H₂O₂/UV

Il est admis que les radicaux produits ont un pouvoir oxydant élevé et oxydent non sélectivement la majorité des molécules organiques. L'OG ne fait pas exception à cette règle. Le rôle des radicaux hydroxyle a été mis en évidence grâce à l'introduction du tertio-butanol utilisé comme piège à radical très efficace. Ce dernier n'absorbe pas au-delà de 260 nm.

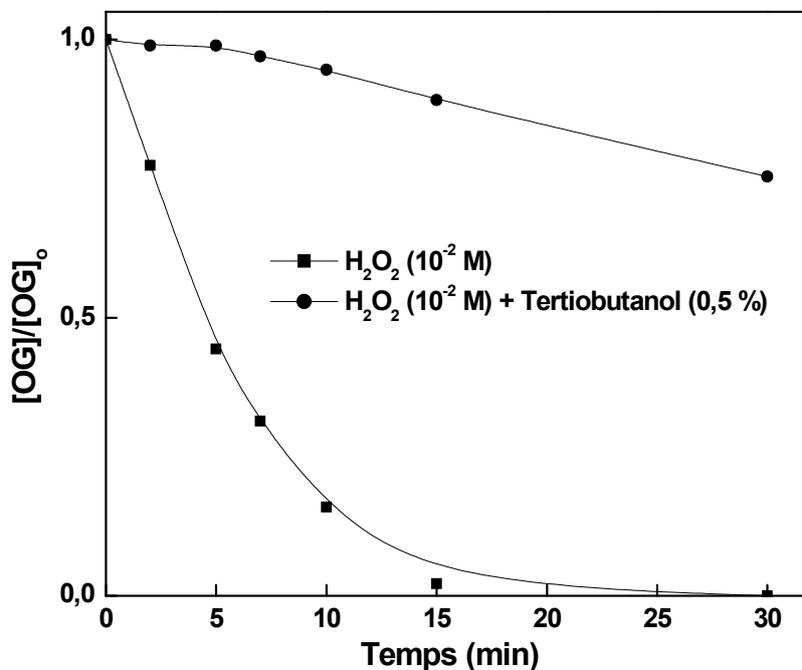


Figure III.14: Inhibition de l'action des radicaux hydroxyle par la tertio-butanol dans le système H₂O₂/UV :

$[OG] = 50 \text{ mg. L}^{-1}$, $[H_2O_2] = 10^{-2} \text{ mol. L}^{-1}$, $[Tertiobutanol] = 0,5 \%$, $\lambda_{irr} = 254 \text{ nm}$.

Comme on le constate sur la Figure III.14, le tertio-butanol inhibe la réaction photochimique à un taux de 95,27 %. Cette importante inhibition, permet de mettre en évidence l'implication des radicaux hydroxyle qui demeure majoritaire.

Le taux d'inhibition maximale est donc calculé par l'équation :

$$\text{Taux d'inhibition maximale} = \left[\frac{(v_0)_{\max} - (v_0)_{\min}}{(v_0)_{\max}} \right] \times 100 = 95,27 \%$$

$(v_0)_{\max}$: vitesse initiale maximale (0 % de tertio-butanol)

$(v_0)_{\min}$: vitesse initiale minimale (0,5 % de tertio-butanol)

III.3.1.4. Effet du pH

L'effet du pH a été étudié dans le système peroxyde d'hydrogène /UV. La décoloration de l'OG a été étudiée aux pH suivants : pH 2,5, pH 5,53 (pH naturel) et pH 10,5.

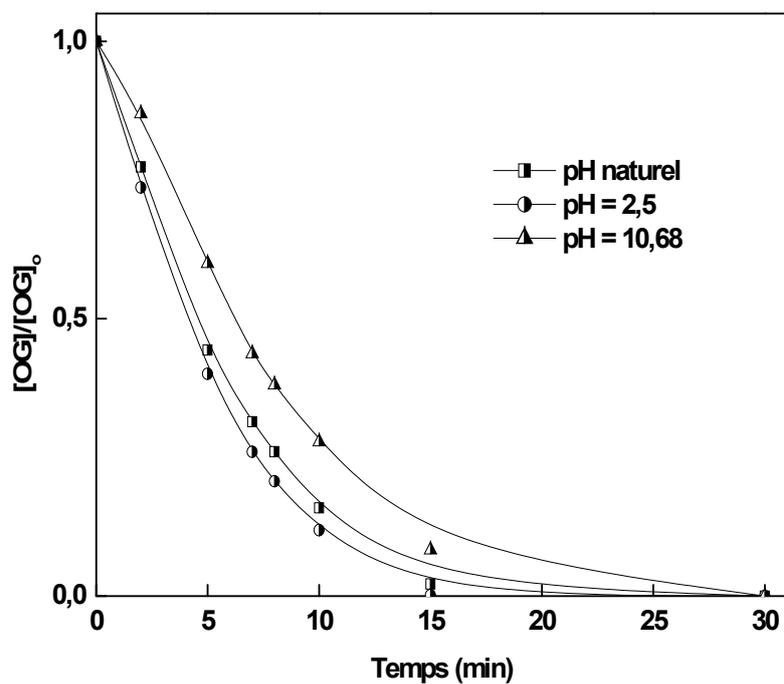
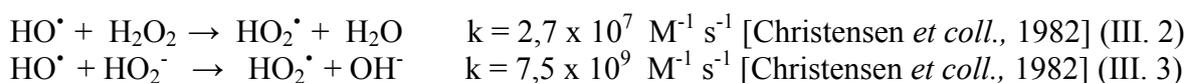


Figure III. 15: Décoloration de l'OG à différents pH dans le système H_2O_2/UV : $[OG] = 50 \text{ mg. L}^{-1}$, $[H_2O_2] = 10^{-2} \text{ mol. L}^{-1}$, $\lambda_{irr} = 254 \text{ nm}$.

D'après la Figure III.15, la modification du pH de la solution ne semble pas avoir d'effet important sur la cinétique de décoloration de l'OG. Seule, la courbe d'évolution de l'OG à pH basique, montre une décoloration légèrement plus lente. Néanmoins, les différentes courbes conduisent à une décoloration totale de l'OG au bout de 30 min.

Le pH des solutions influe sur la répartition des formes moléculaires et dissociée du peroxyde d'hydrogène ($pK_{a(H_2O_2/HO_2^-)} = 11,6$) en effet, pour des pH 8,5 – 8,7 la présence de l'espèce HO_2^- est significatif. HO_2^- possède un coefficient d'extinction molaire à 253,7 nm plus élevé que celui de H_2O_2 ($\epsilon_{H_2O_2} = 18,6 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ et $\epsilon_{HO_2^-} = 240 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) et une réactivité beaucoup plus importante vis-à-vis des radicaux HO^\bullet que pour H_2O_2 . Une augmentation du pH conduira d'une part, à une augmentation de la vitesse de photodécomposition du peroxyde d'hydrogène, et donc de la vitesse de production de radicaux HO^\bullet et d'autre part à une augmentation du pouvoir inhibiteur des radicaux HO^\bullet et HO_2^- . Ce qui provoque une diminution de la vitesse d'oxydation du composé organique:



III.3.1.5. Influence de la longueur d'onde d'irradiation

Un essai de transformation de l'OG en présence de H_2O_2 ($10^{-2} \text{ mol. L}^{-1}$) et à pH naturel a été réalisé à des longueurs d'ondes plus élevées. Un échantillon a donc été soumis à une irradiation UV monochromatique, de longueur d'onde égale à 365 nm, émise par des lampes du type "globe".

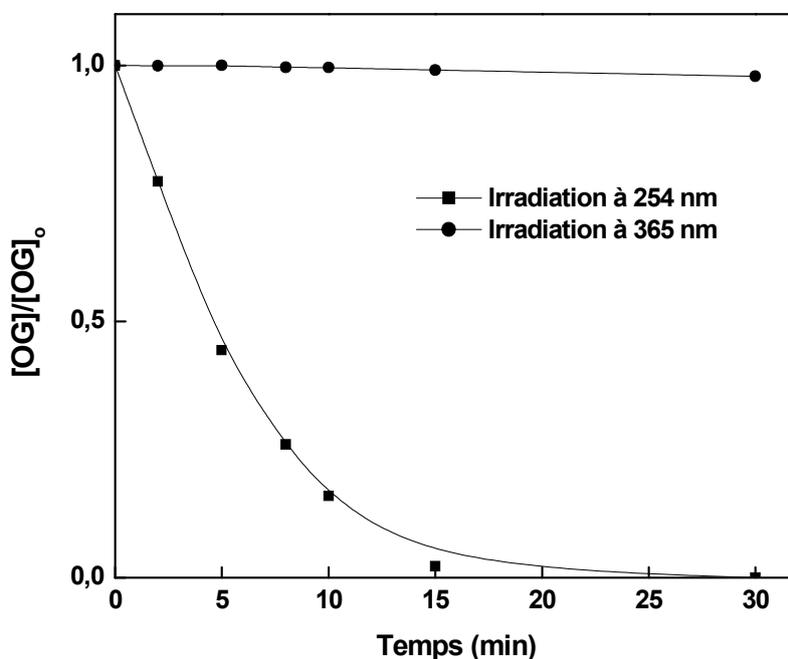


Figure III. 16: Effet de la longueur d'onde d'irradiation sur la phototransformation de l'OG par le procédé H_2O_2/UV :

$[OG] = 50 \text{ mg. L}^{-1}$, $[H_2O_2] = 10^{-2} \text{ mol. L}^{-1}$, $pH = 5,53$ (pH naturel).

La Figure III.16 montre que la cinétique de décoloration de l'OG à 365 nm est négligeable. Ce résultat confirme que le H_2O_2 n'influe pas sur la transformation de l'OG dans le domaine du spectre électromagnétique où il n'absorbe pas la lumière ($\lambda > 350$ nm). Le choix de la longueur d'onde d'irradiation est donc important pour initier la réaction ou maximiser l'efficacité du procédé ; mais ce choix est restreint par la disponibilité et/ou le coût des lampes commerciales.

III.3.1.6. Mécanisme d'oxydation

La disparition des bandes spectrales d'UV-vis à 476 nm, 332 nm, pour l'OG sont représentés dans la Figure III.17.

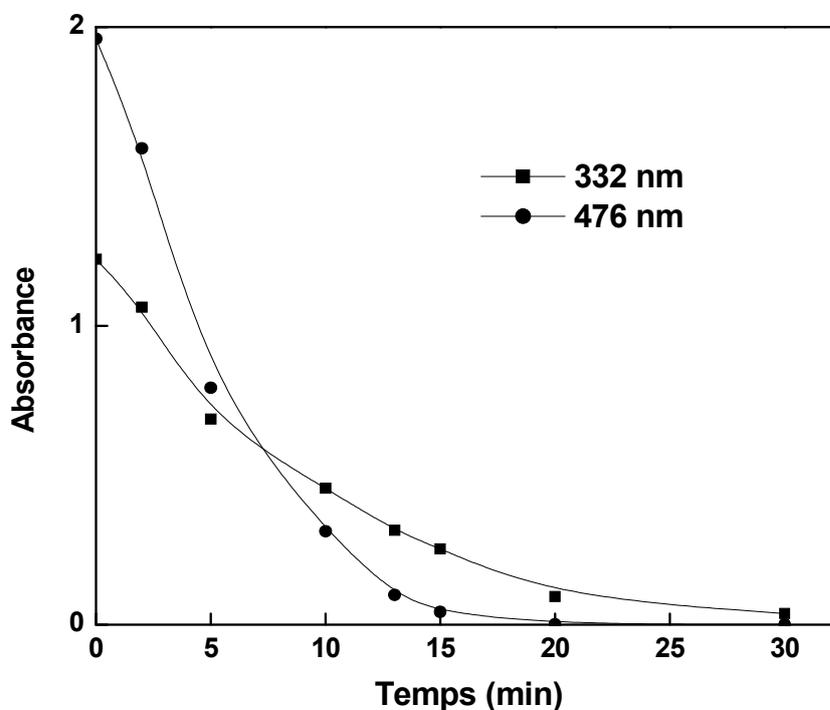


Figure III. 17: Cinétique de la décoloration de différentes bandes du spectre de l'OG dans le système H_2O_2/UV

On peut observer que la cinétique de disparition de la bande visible à 476 nm est plus rapide comparée à celle à 332 nm, sachant que la bande visible correspond au groupe chromophore $-N=N-$.

Les radicaux HO^\bullet sont des oxydants électrophiles et par conséquent l'hydroxylation des colorants n'a lieu que sur des sites riches en électrons, comme les groupes amino ou ceux de la liaison azo. Selon les résultats de la littérature, 60 % des réactions d'attaque

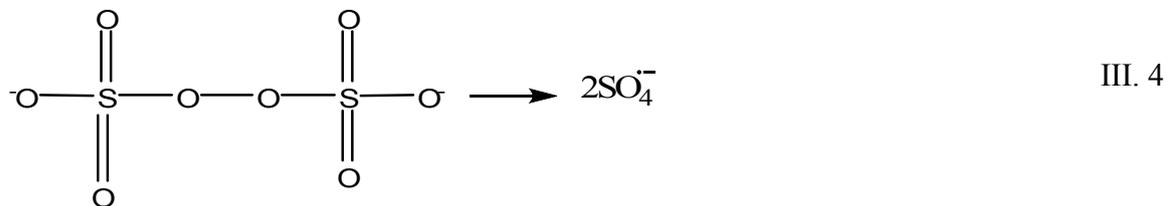
électrophile débutent par une addition sur la double liaison du groupe azo, le reste étant attribué aux additions sur les noyaux aromatiques [Panajkar *et coll.*, 1993 ; Zhan *et coll.*, 1998 ; Joseph *et coll.*, 2000].

La décoloration rapide de la solution, caractérisée par la décroissance de la bande d'absorption dans la région visible (476 nm) la plus intense de l'OG, confirme une élimination du groupe chromophore, et par conséquent une addition des radicaux hydroxyles sur la double liaison azo comme première étape du processus de dégradation. Après rupture de la liaison -N=N-, les composés aromatiques sont attaqués à leur tour par les radicaux hydroxyles formant des intermédiaires radicalaires et pouvant être réfractaires aux procédés de minéralisation.

III.3.2. Système $S_2O_8^{2-}/UV_{254nm}$

L'ion persulfate ($S_2O_8^{2-}$) est l'un des agents oxydants les plus puissants en solution aqueuse. Son potentiel standard d'oxydoréduction a été déterminé à une valeur proche de 2 (2,01 V [cité par House., 1962] ; 1,96 V [Mills et Valenzuela., 2004]). Ce fort potentiel lui confère un pouvoir oxydant voisin de celui du peroxyde d'hydrogène (1,78 V). Le coefficient d'absorption molaire du persulfate a été déterminé à 254 nm ($\epsilon_{254nm} S_2O_8^{2-}$) = $20 M^{-1} cm^{-1}$ [Mark *et coll.*, 1990].

L'activation thermique du persulfate en solution aqueuse, résulte en la coupure homolytique de la liaison O-O (réaction III.4). Il a été postulé que la photolyse du persulfate conduit à la formation de deux radicaux du type : $SO_4^{\cdot -}$ [Tsao et Wilmarth., 1959].



III.3.2.1. Oxydation et photo-oxydation de l'OG par le Système $S_2O_8^{2-}$

Des essais d'oxydation et de photo-oxydation (association du persulfate et de la lumière UV à 254 nm) de l'OG ont été effectués. Ces résultats sont illustrés dans les figures suivantes sur lesquelles on peut relever les observations suivantes :

- En absence de lumière UV, le taux de décoloration de l'OG est quasi nul pour les basses concentrations en $S_2O_8^{2-}$ et reste relativement faible pour les concentrations les plus élevées (taux d'oxydation d'environ 13,36 % au bout de 60 minutes pour $[S_2O_8^{2-}] = 5 \times 10^{-2}$ mol. L^{-1}) (Figure III. 18).

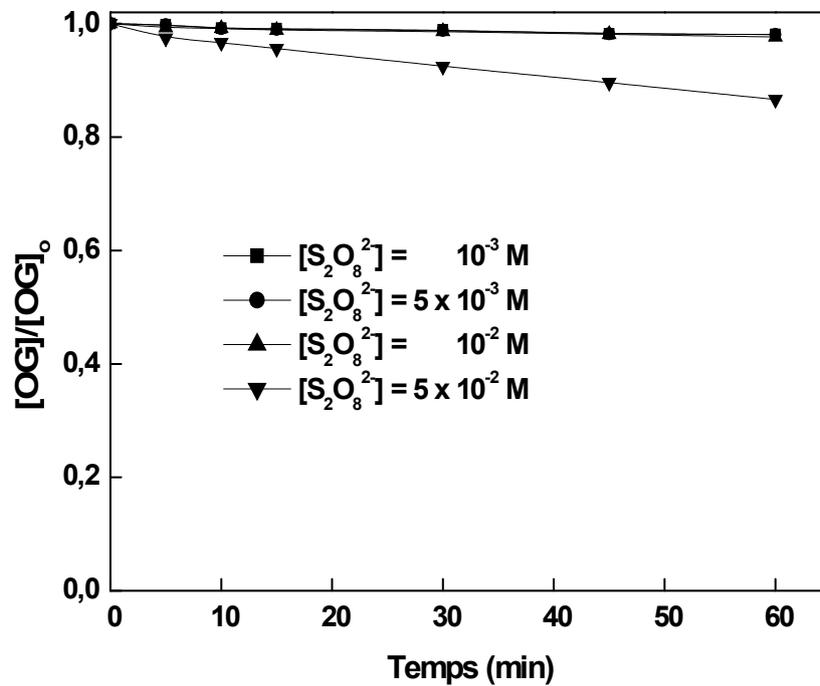


Figure III. 18 : Influence de la concentration du persulfate sur la cinétique d'oxydation de l'OG (50 mg. L^{-1}) à l'obscurité.

- Le procédé $S_2O_8^{2-}/UV$ est nettement plus efficace que l'oxydation par le persulfate seul (Figure III. 19). Cette efficacité croît considérablement avec la dose de $S_2O_8^{2-}$ introduite initialement. Ainsi, on observe une décoloration totale de l'OG au bout de 8 minutes en présence de $S_2O_8^{2-}$, à la concentration initiale de 5×10^{-2} mol. L^{-1} .

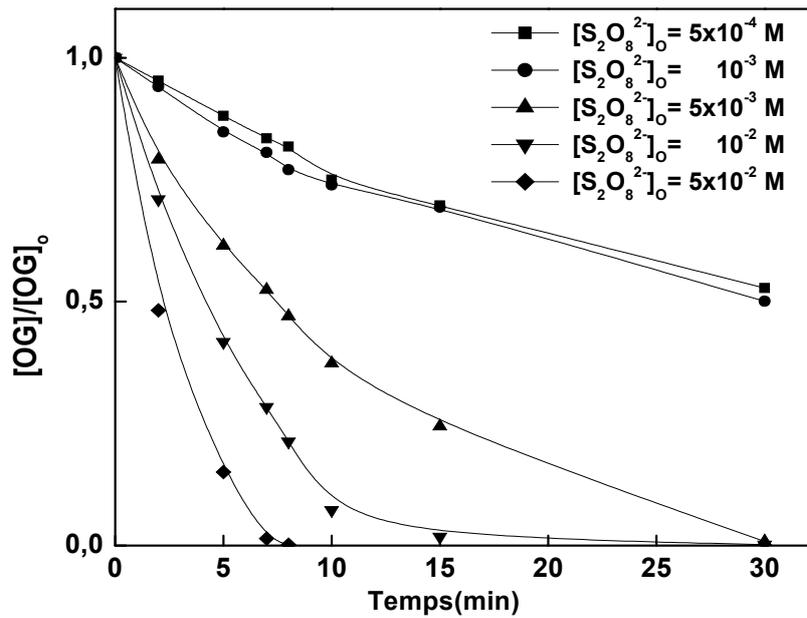


Figure III. 19: Influence de la concentration du persulfate sur la cinétique de disparition de l'OG (50 mg. L⁻¹) par le procédé S₂O₈²⁻/UV ; λ_{irr} = 254 nm.

Pour les concentrations en S₂O₈²⁻ égale à 5x10⁻³ mol. L⁻¹ et 10⁻² mol. L⁻¹, la décoloration totale est obtenue après 30 minutes de réaction ; A ce temps, les taux de décoloration obtenus sont de 47,22 % et 50 % pour des concentrations en persulfate égale à 5x10⁻⁴ mol. L⁻¹ et 10⁻³ mol. L⁻¹ respectivement.

Aspect cinétique

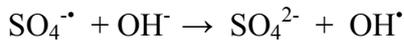
Comme pour le procédé H₂O₂/UV, une modélisation cinétique montre que le système S₂O₈²⁻/UV est également décrit correctement par une loi cinétique apparente d'ordre 1, laquelle est caractérisée par des paramètres comme les constantes apparentes et les temps de demi-réactions t_{1/2} (Tableau III.6.). Ces derniers augmentent et diminuent respectivement.

Tableau III. 6: Oxydation de l'OG par le système UV₂₅₄ / S₂O₈²⁻: Effet de [S₂O₈²⁻]_o – Calculs : constante cinétique apparente de premier ordre – temps de demi réactions

Ratio molaire : [S ₂ O ₈ ²⁻]/ [OG]	t _{1/2} (min)	Constante cinétique apparente (min ⁻¹)	Coefficient de corrélation r ²
45	6,5	9,619x 10 ⁻²	0,99
90	4	1,75x 10 ⁻¹	0,999
455	2	3,79x 10 ⁻¹	0,999

III.3.2.2. Influence du pH dan le Système $S_2O_8^{2-}$

La Figure III. 20, montre l'influence du pH lors de la dégradation de l'OG par le système $S_2O_8^{2-}/UV$ à 254 nm. On constate globalement qu'une augmentation de pH accélère le processus d'oxydation du colorant où on observe une production importante des radicaux OH^\bullet selon la réaction:



III. 6

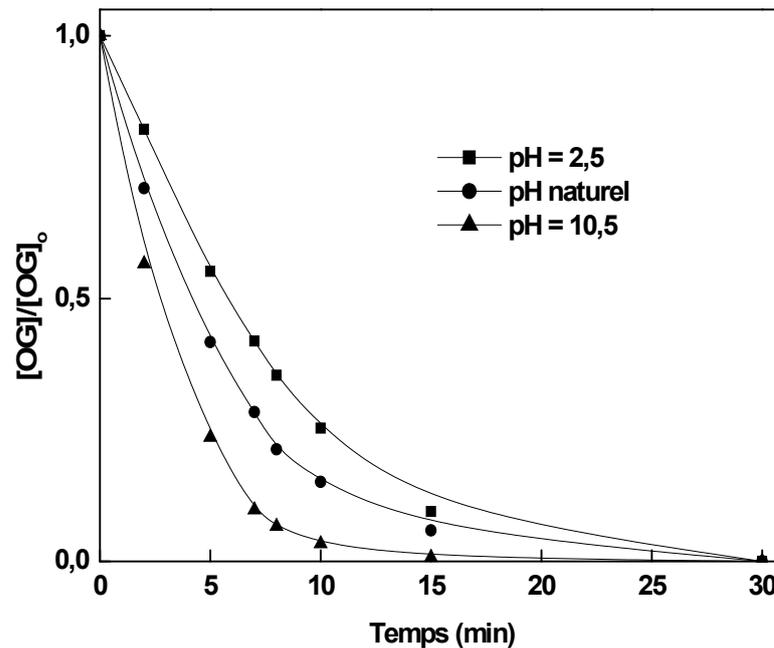


Figure III. 20: Décoloration de l'OG à différents pH dans le système $S_2O_8^{2-}/UV$: $[OG] = 50 \text{ mg. L}^{-1}$, $[S_2O_8^{2-}] = 10^{-2} \text{ mol. L}^{-1}$, $\lambda_{irr} = 254 \text{ nm}$.

On note toutefois qu'en milieu très acide (pH 2,5), la vitesse de décoloration est un peu moins rapide que celle obtenue à pH 5,58 (pH naturel) ; ce qui est du à la réactivité plus forte du radical sulfate vis-à-vis de l'OG à ce pH. En milieu basique, comme énoncé précédemment, la réaction III. 6 qui convertit les radicaux $SO_4^{\bullet-}$ en radicaux OH^\bullet , devient significative à partir de pH 9 ; celle-ci devient majoritaire pour un pH supérieur à 10,5 [Chawla et Fessenden., 1975], démontrant ainsi que la contribution de OH^\bullet n'est significative que pour des pH supérieurs ou égaux à 9.

Par conséquent, l'oxydation d'une partie de l'OG ne s'effectue pas directement par les radicaux $SO_4^{\bullet-}$ mais par les radicaux OH^\bullet . Ce qui explique l'accélération de la décoloration de l'OG à pH 10,5 par rapport aux pH acides.

En se reportant à la Figure III.21, on constate que l'influence du pH sur l'efficacité de l'OG suit une loi cinétique apparente d'ordre 1.

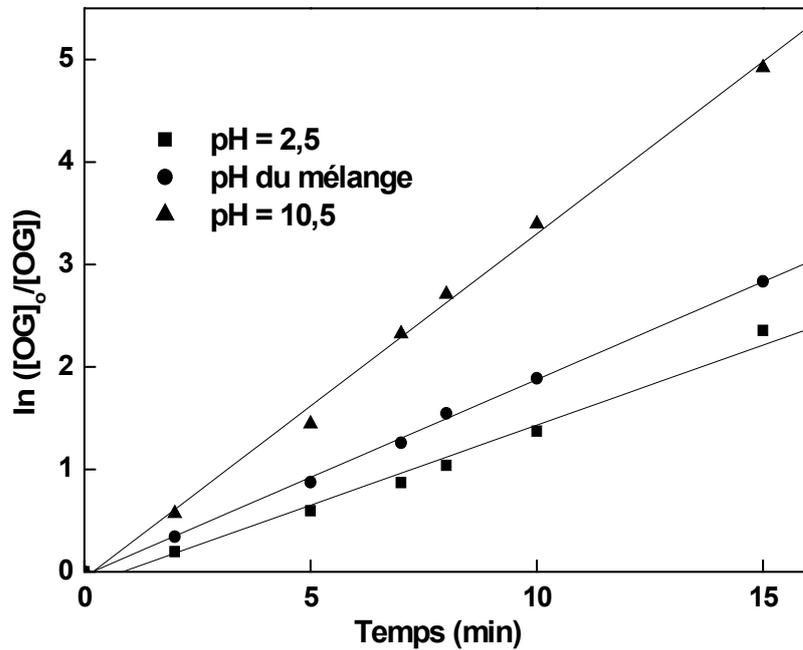


Figure III. 21: $\ln (C_0/C) = f(t)$ pour la décoloration de l'Orange G à différents pH:

$$[OG] = 50 \text{ mg. L}^{-1}, [S_2O_8^{2-}] = 10^{-2} \text{ mol. L}^{-1}, \lambda_{irr} = 254 \text{ nm.}$$

D'après cette même figure, les tracés de $\ln (C_0/C)$ en fonction du temps représentent des droites de pentes différentes pour chaque pH testé. Les pentes de ces droites sont égales aux constantes apparentes (k_{app}) de réaction de l'OG dans le système $S_2O_8^{2-}/UV$; celles-ci sont rassemblées dans le Tableau III. 7.

Tableau III. 7: Constantes cinétiques apparentes de la dégradation de l'OG pour différents pH dans le système $S_2O_8^{2-}/UV$.

pH	$k_{app} (\text{min}^{-1})$	r^2
2,5	0,156	0,988
5,58	0,19	0,998
10,5	0,336	0,996

Les valeurs présentées dans le Tableau III.7 montrent que les valeurs de k_{app} augmentent avec l'augmentation de pH. Les conditions de ce paramètre doivent donc être surveillées afin de ne pas modifier l'espèce active du milieu réactionnel.

III.3.3. Comparaison des systèmes H_2O_2/UV et $S_2O_8^{2-}/UV$

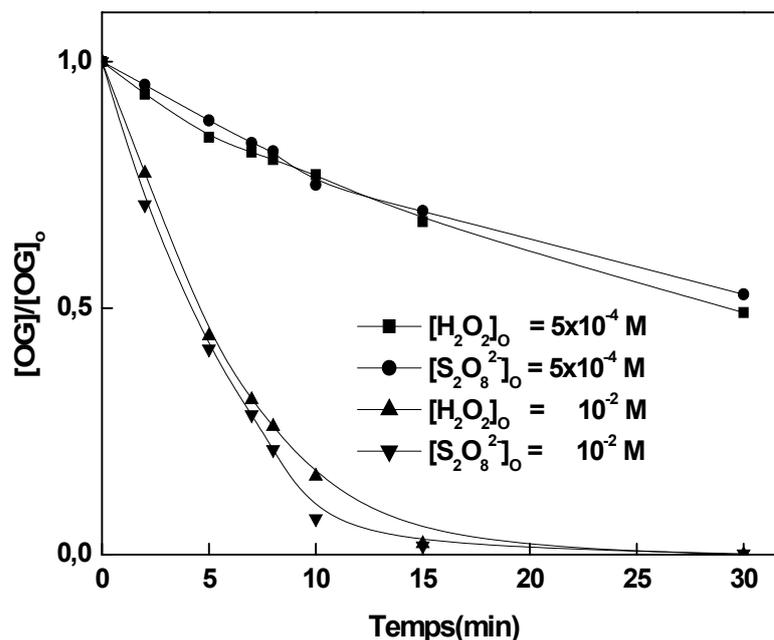


Figure III. 22: Etude comparative de la photooxydation de l'OG par H_2O_2/UV et $S_2O_8^{2-}/UV$ à 254nm

D'après la Figure III. 22, les vitesses de décoloration de l'OG dans les systèmes H_2O_2/UV et $S_2O_8^{2-}/UV$ sont proches. L'élimination est quasi-totale au bout de 30 minutes de réaction pour la concentration en réactif égale à 10^{-2} mol. L^{-1} , pour les deux systèmes. Sachant par ailleurs que les coefficients d'absorption molaire de ces deux composés sont voisins à 254 nm : $18 M^{-1} cm^{-1}$ et $19 M^{-1} cm^{-1}$ pour le peroxyde d'hydrogène et l'ion persulfate respectivement et que les rendements quantiques de photolyse sont aussi égaux [Ivanov *et coll.* 2000], on peut conclure que les constantes de vitesses de réactions des radicaux $SO_4^{\cdot-}$ et HO^{\cdot} avec l'OG sont très proches.

III.3.4. Etude de la quantification et la minéralisation de l'OG

Les expériences d'irradiation pour cette partie ont été effectuées au laboratoire de Chimie de l'Eau et de l'Environnement de l'Université Poitiers.

III.3.4.1. Etude par chromatographie liquide

Dans le but de confirmer le résultat obtenu par spectrophotométrie, nous avons mené également une étude par analyse en chromatographie liquide. Pour cela nous avons suivi la disparition de l'OG ($50 mg. L^{-1}$) dans le system $S_2O_8^{2-}$, en fonction de temps.

Les expériences d'irradiation ont été réalisées dans un réacteur cylindrique, en verre borosilicaté. La lampe est placée dans une gaine en quartz transparent au rayonnement UV et est immergée en position axiale dans le réacteur. Le réacteur est équipé d'une double enveloppe permettant la recirculation d'eau thermostatée à 20 ° C afin de maintenir constante la température de la solution à irradier.

Les irradiations monochromatiques ont été réalisées avec une lampe basse pression de mercure, UV-C (253,7 nm), Heraeus NN Philip de puissance électrique de 40 W (Figure III.23).

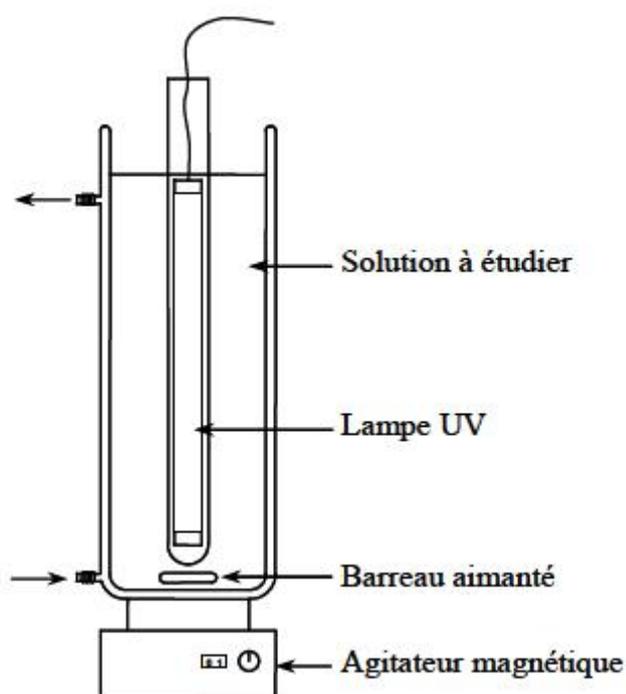


Figure III. 23: Schéma du réacteur cylindrique (Réacteur de 2L)

La Figure III. 24 montre une disparition totale de l'OG au bout de 180 min.

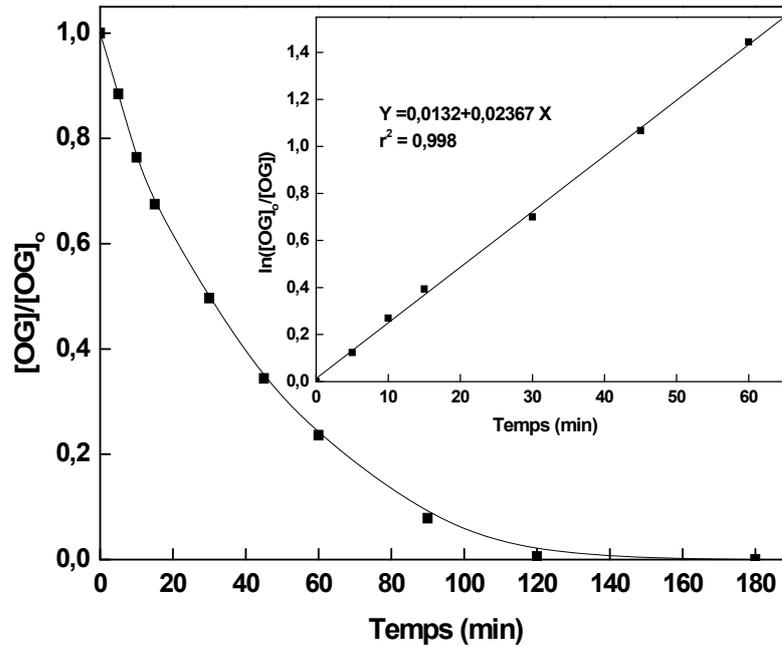


Figure III. 24: Cinétique de disparition d'une solution $[OG] = 50 \text{ mg. L}^{-1}$,
 $\lambda_{irr} = 254 \text{ nm}$ -(Système $S_2O_8^{2-}/UV$)

L'allure exponentielle de cette figure suggère que ce processus suit une loi cinétique apparente d'ordre 1 dont la constante apparente est de l'ordre de $2,36 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$.

Les résultats obtenus montrent également que la cinétique de disparition de l'OG suivie par CLHP est superposable à celle obtenue par spectroscopie UV-Visible (Figure III.25). On peut conclure, qu'il n'y a pas de formation de sous produits qui absorbent à la même longueur d'onde de l'OG (476 nm).

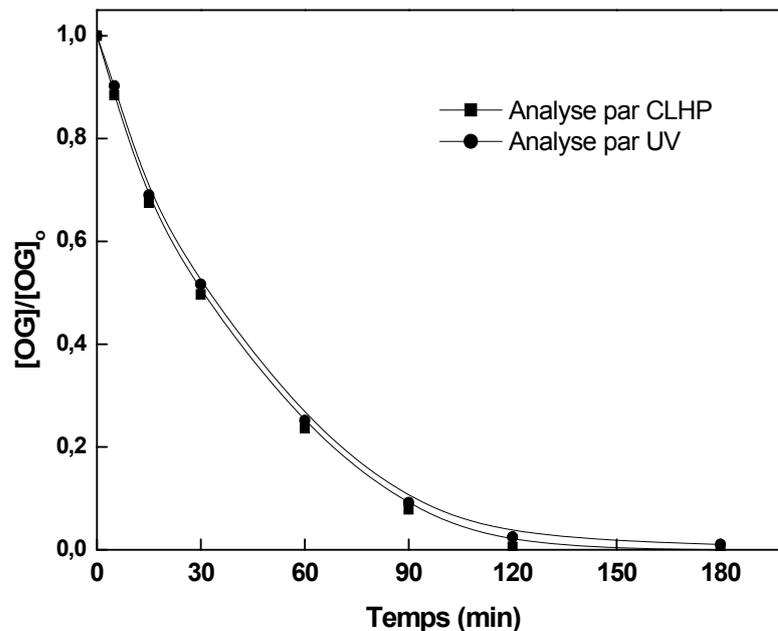


Figure III. 25: Comparaison de la cinétique de disparition de l'OG par analyse CLHP et analyse UV-Visible-(Système $S_2O_8^{2-}/UV$)

III.3.4.2. Minéralisation de l'OG

Le carbone organique total est un paramètre qui exprime la capacité de minéralisation ou la transformation du carbone organique en carbone minéral par le procédé étudié (le couplage $UV_{254nm} / S_2O_8^{2-}$, Dans ce cas)

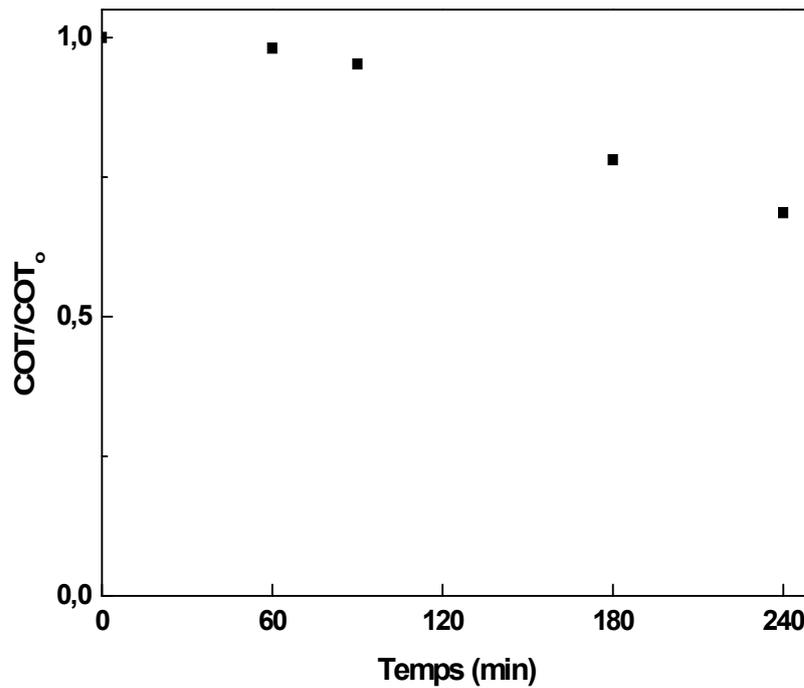


Figure III. 26: Oxydation de l'OG par le système $S_2O_8^{2-}/UV_{254nm}$ – Suivi du COT

La minéralisation (traduite en abattement de carbone organique) est retardée par rapport à la disparition de la molécule mère (OG). Le taux de minéralisation obtenu est de 31,6 % après 240 min de réaction. On peut dire, alors, que l'OG est tout d'abord transformé par le radical $SO_4^{\cdot-}$ en intermédiaires de dégradation puis en dioxyde de carbone (Figure III. 26).

Cependant ce faible pourcentage indique la formation de sous produits très réfractaires au cours de l'oxydation du colorant par $S_2O_8^{2-}/UV$ et surtout H_2O_2/UV (Figure III. 27).

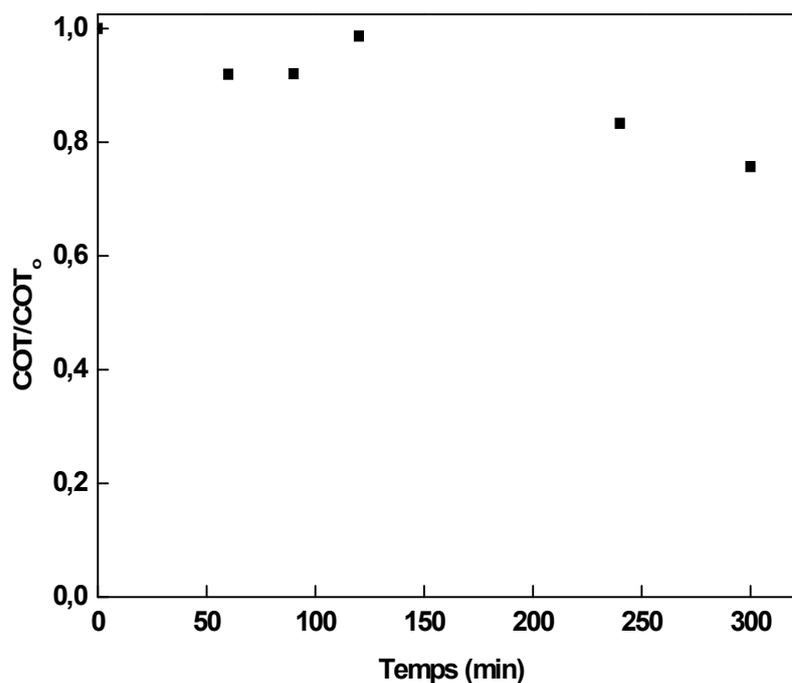


Figure III. 27: Oxydation de l'OG par le système H_2O_2/UV_{254nm} – Suivi du COT

Malgré des vitesses d'élimination de l'OG par les radicaux sulfate et hydroxyle équivalentes, les profils d'élimination du carbone organique sont différents. En effet, la baisse du COT par action des radicaux sulfate est plus rapide ; après 240 minutes, la minéralisation par les radicaux sulfate est de 31,6 %, alors qu'en présence de peroxyde d'hydrogène la minéralisation est de 16,7 %. Ce qui confirme la sélectivité jouée par les radicaux $SO_4^{\cdot-}$ par rapport au HO^{\cdot} .

III.3.5. Conclusion

Les résultats obtenus dans cette première partie d'étude montrent que les propriétés oxydantes du peroxyde d'hydrogène permettent une dégradation importante de l'OG. Ceci est expliqué par la forte réactivité de H_2O_2 vis-à-vis des colorants azoïques.

Les résultats ont ainsi permis de mettre en évidence l'existence d'une dose optimale en oxydant pour obtenir une dégradation maximale de l'OG ($[H_2O_2]_{\text{optimale}}$ est de 10^{-2} mol. L⁻¹), car au-delà de cette valeur, on observe aucune amélioration de la vitesse de réaction, en raison des réactions d'auto-inhibition.

Il est cependant souhaitable de maintenir la concentration de H_2O_2 en cours de réaction à une valeur modérée par une introduction lente et progressive de l'oxydant dans le milieu réactionnel.

Les résultats présentés montrent également la particularité de la réactivité du radical sulfate vis-à-vis de l'OG. Bien que ce radical ait des propriétés proches du radical hydroxyle, celui-ci permet d'obtenir de meilleures cinétiques de décoloration de l'OG.

La minéralisation de l'OG par photolyse de l'ion persulfate est meilleure que celle obtenue par photolyse du peroxyde d'hydrogène.

III.4. Dégradation de "l'Orange G" dans le système de Fenton et photo-Fenton

L'oxydation de composés organiques par le réactif de Fenton et photo-Fenton ont fait l'objet d'un nombre considérable de travaux. Parmi ces travaux, nous pouvons retenir quelques études portant sur l'oxydation de molécules organiques en solution comme :

- l'oxydation de composés phénoliques [Eisenhauer., 1964 ; Tang et Huang., 1996],
- l'oxydation de composés aromatiques chlorés [Koyama *et coll.*, 1994],
- l'oxydation de composés aliphatiques chlorés [Tang *et coll.*, 1997 ; Tang et Tassos., 1997],
- l'oxydation de colorants organiques [Lin et Lo., 1997 ; Sheng-Peng *et coll.*, 2009].

L'ensemble de ces études montre que l'efficacité des deux systèmes dépend d'un certain nombre de paramètres et en particulier des concentrations en réactifs et du pH. Dans ce chapitre consacré à l'étude de l'influence des paramètres expérimentaux, nous avons effectué des séries d'expériences dans le but de déterminer les conditions optimales de dégradation de l'OG par le procédé Fenton et photo-Fenton.

III.4.1. Effet du pH

L'étude de l'influence du pH sur les vitesses d'oxydation de l'Orange G (50 mg. L^{-1}) par le procédé Fenton a été réalisée entre pH 1,31 et 4,5 pour une concentration initiale en Fe(II) de $5 \times 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$ et une concentration initiale en H_2O_2 de $10^{-2} \text{ mol. L}^{-1}$ (Figure III.28).

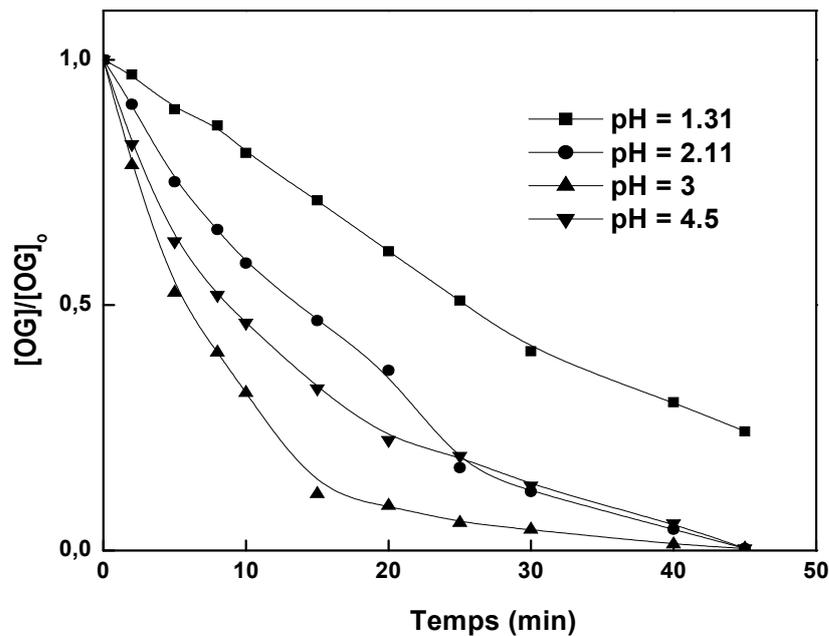
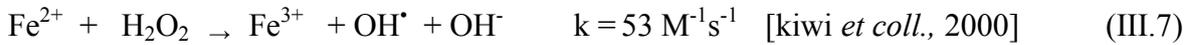


Figure III. 28: Décoloration de l'OG à différents pH dans le système Fenton: $[OG] = 50 \text{ mg. L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 10^{-2} \text{ mol. L}^{-1}$, $[\text{Fe}^{2+}]_0 = 5 \times 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$.

Les résultats obtenus dans les conditions opératoires présentées ci-dessus pour l'OG indiquent que :

- La dégradation de l'OG par les radicaux hydroxyles générés par réaction Fenton, progresse plus rapidement pour une gamme de pH entre 2 – 4,5 :



- Le pH optimal de décoloration de l'OG est égal à 3. Pour $\text{pH} < 2$, la dégradation de l'OG est lente. Le modèle cinétique apparent adopté à ce processus est d'ordre 1 (Figure III.29).

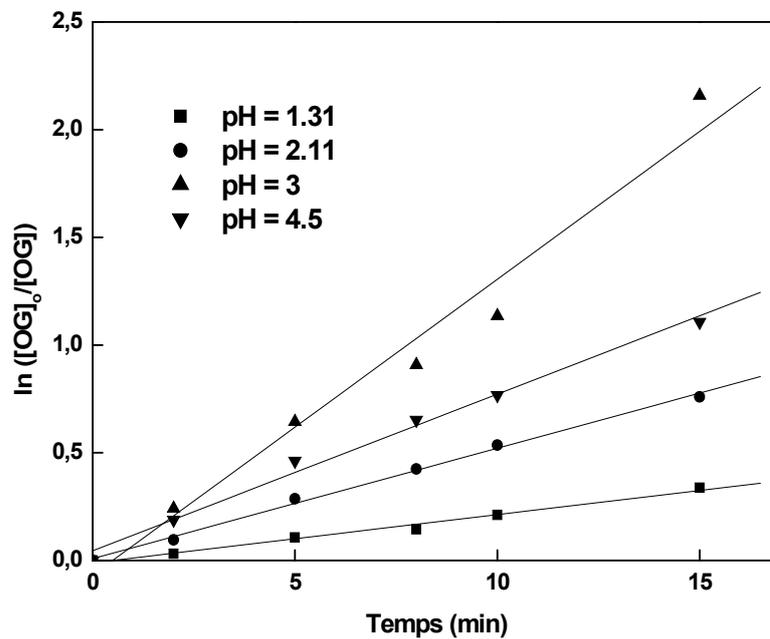


Figure III. 29: Décoloration de l'OG à différents pH dans le système Fenton-
Approche cinétique

$$([\text{OG}] = 50 \text{ mg. L}^{-1}, [\text{H}_2\text{O}_2] = 10^{-2} \text{ mol. L}^{-1}, [\text{Fe}^{2+}]_o = 5 \times 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1})$$

On peut constater que les constantes cinétiques apparentes de l'OG augmentent lorsque le pH évolue de 1,31 à 3 et diminuent pour des $\text{pH} > 3$, et que la constante cinétique apparente est d'ordre $0,1373 \text{ min}^{-1}$ pour $\text{pH} = 3$. Ces résultats sont en accord avec les conclusions de différents auteurs [Hickey *et coll.*, 1995 ; Robinson *et coll.*, 2001].

L'ensemble des valeurs des constantes apparentes de dégradation de l'OG par le procédé Fenton et pour différents pH est reporté dans le Tableau III. 8.

Tableau III. 8: Constantes cinétiques apparentes de la dégradation de l'OG pour différents pH dans le système Fenton.

pH	k_{app} (min⁻¹)	r²
1,31	0,02239	0,99
2,11	0,05123	0,99
3	0,1373	0,98
4,5	0,07273	0,99

En dehors de la valeur optimale obtenue à pH = 3, le reste de l'évolution du pourcentage d'élimination en fonction du pH s'explique par les constatations suivantes :

- Pour un pH > 4, le peroxyde d'hydrogène est instable et se décompose en O₂ et H₂O tout en perdant ses capacités d'oxydation ; ce taux de conversion augmentant avec le pH [Barb *et coll.*, 1951]. De même, il est connu que le potentiel d'oxydation du radical HO[•] diminue avec l'augmentation du pH [Einsenhauer., 1964].

- Pour un pH < 2, c'est essentiellement le fer ferreux et le peroxyde d'hydrogène qui contribuent à la mauvaise dégradation de l'OG. A pH très acide, H₂O₂ devient très instable suite à la formation d'un ion oxonium (H₃O₂⁺) par solvatation d'un proton. Cette forme acide du peroxyde d'hydrogène électrophile restreint fortement sa réactivité avec le fer ferreux [Schirman et Delavarenne., 1979]. Ainsi la quantité de radicaux hydroxyles générés par décomposition de H₂O₂ par Fe²⁺ (réaction de Fenton), s'en trouve grandement réduite et la dégradation de l'OG est ralentie.

De l'observation des effets du pH sur la cinétique de décomposition de l'OG, on peut conclure que le procédé Fenton est plus performant à pH 3,0, car le peroxyde d'hydrogène et le fer ferreux sont plus stables à ce pH.

III.4.2. Influence de la concentration initiale en Fe(II) dans le système de Fenton

La Figure (III.30) présente la vitesse de décoloration de l'Orange G pour des concentrations variables en Fe(II) et une concentration fixe en H₂O₂ (10⁻² mol. L⁻¹, pH 3,0).

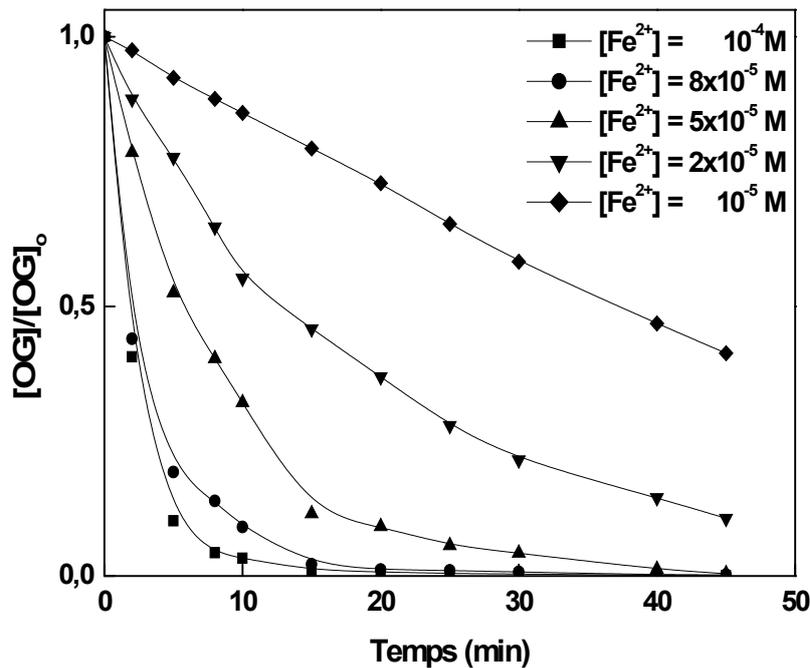


Figure III. 30: Influence de la concentration initiale de Fe^{2+} sur la cinétique de décoloration de l'OG dans le système Fenton : $[OG] = 50 \text{ mg. L}^{-1}$, $[H_2O_2] = 10^{-2} \text{ mol. L}^{-1}$.

Les résultats présentés sur cette figure montrent que la présence de Fe (II), même en très faible concentration (10 μM), permet la transformation d'une grande partie de l'OG (58,67 %). Ainsi, la cinétique de décoloration de l'OG et pour les concentrations élevées et marquées par une oxydation rapide de l'OG, se déroule en deux phases :

- Une première phase de quelques minutes ($t \leq 5 \text{ min}$) caractérisée par une oxydation très rapide de l'OG due à de fortes concentrations en Fe(II) (5×10^{-5} à $10^{-4} \text{ mol. L}^{-1}$). Ce fait pourrait être lié à une production importante de radicaux hydroxyle issus à partir de la réaction entre Fe(II) et H_2O_2 .
- Une deuxième phase caractérisée cette fois et au delà de ce temps, par une légère baisse de la vitesse d'oxydation du colorant où elle est complète pour un temps égale à 22 minutes environ. Ce ci pourrait être attribué également à une diminution de ces mêmes entités actives suite à l'oxydation de Fe^{2+} en Fe^{3+} et donc à la naissance d'un système peu réactif, Fe^{3+}/H_2O_2 où $[Fe^{3+}] = [Fe^{2+}]_0$.

III.4.3. Influence de la concentration initiale en H₂O₂ dans le système de Fenton

A pH 3,0, la décoloration de l'OG a été suivie pour une concentration initiale en Fe (II) de $5 \times 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$ et des concentrations initiales en H₂O₂ de $10^{-4} \text{ mol. L}^{-1}$ à $4 \times 10^{-2} \text{ mol. L}^{-1}$. La Figure (III.31) représente les vitesses de décoloration de l'OG.

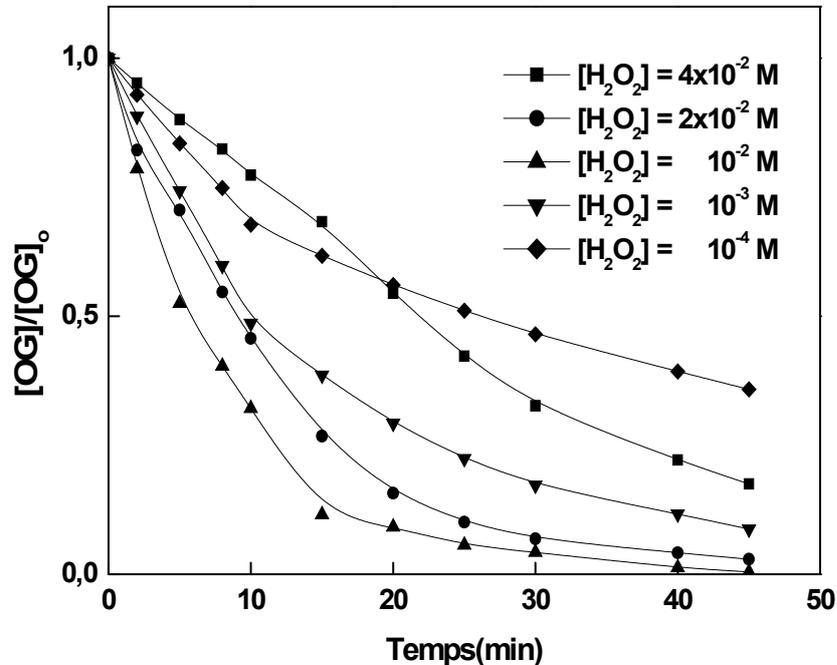
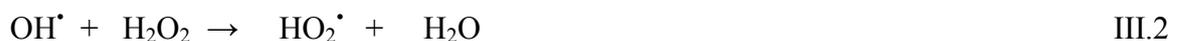


Figure III. 31: Influence de la concentration initiale de H₂O₂ sur la cinétique de décoloration de l'OG dans le système Fenton : [OG]=50 mg. L⁻¹, [Fe²⁺]₀=5 x 10⁻⁵ mol. L⁻¹.

Pour des concentrations initiales variables en H₂O₂, les courbes montrent en particulier que :

- La vitesse de décoloration de l'OG et pour une concentration en H₂O₂ égale à $10^{-2} \text{ mol. L}^{-1}$, est meilleure que celles obtenues pour les autres concentrations. Ce fait est toujours attribué à la participation importante des radicaux HO[•]. Elle devient même totale au bout de 45 minutes.
- Cette vitesse diminue considérablement pour la concentration la plus faible en H₂O₂ ($10^{-4} \text{ mol. L}^{-1}$) et également la plus forte en ce même réactif ($4 \times 10^{-2} \text{ mol. L}^{-1}$), nécessitant donc des temps plus grands à l'élimination du colorant. Ce qui pourrait être expliqué d'une part par une insuffisance de radicaux HO[•] dans le milieu réactionnel et d'autre part par un effet de piège par H₂O₂ lui-même :



Les mesures des paramètres à savoir les divers temps de demi-réactions ($t_{1/2}$) et les constantes de vitesses sont récapitulés dans le Tableau III.9.

Tableau III. 9: Oxydation de l'OG par le système Fenton: Effet de $[H_2O_2]_0$, de $[Fe^{2+}]_0$ – Calculs : constante cinétique apparente de premier ordre et temps de demi-réaction

$[H_2O_2]$	$[Fe^{2+}]$	$k_{app} (min^{-1})$	r^2	$t_{1/2} (min)$
10^{-4}	5×10^{-5}	$3,35 \times 10^{-2}$	0,98	26
10^{-3}		$6,6 \times 10^{-2}$	0,99	10
10^{-2}		$1,37 \times 10^{-1}$	0,98	5,8
2×10^{-2}		$8,53 \times 10^{-2}$	0,98	9
10^{-2}	2×10^{-5}	$5,33 \times 10^{-2}$	0,99	13
	5×10^{-5}	$1,37 \times 10^{-1}$	0,98	5,8
	8×10^{-5}	$2,37 \times 10^{-1}$	0,98	2
	10^{-4}	$2,99 \times 10^{-1}$	0,99	2

Plusieurs auteurs ont rapporté l'effet auto-inhibiteur des concentrations élevées de H_2O_2 à la dégradation des colorants dans le système de Fenton [Muruganandham *et coll.*, 2006].

III.4.4. Influence des concentrations initiales en réactifs dans le système de Photo-Fenton

De nombreuses études ont montré qu'une irradiation UV-visible augmentait de façon importante les vitesses d'oxydation des composés organiques par le système $Fe(II)/H_2O_2/h\nu$ [Chen et pignatello., 1997 ; Muruganandham et Swaminathan., 2004] . Le système oxydant est alors communément appelé Photo-Fenton. L'efficacité du traitement photo-Fenton dépend essentiellement des concentrations en ions Fe^{2+} et H_2O_2 et évidemment de l'intensité lumineuse, principalement à 254 nm.

Des essais de dégradation de l'OG par le système Photo-Fenton ont été réalisés en milieu acide (pH 3,0). L'influence des concentrations de H_2O_2 et Fe^{2+} sur l'efficacité du système a été également étudiée.

- Pour une même concentration initiale en H_2O_2 égale à 10^{-2} mol. L^{-1} , les résultats reporté en Figure (III.32) montre que la vitesse de décoloration de l'OG augmente avec la concentration initiale de Fe^{2+} jusqu'à 5×10^{-5} mol. L^{-1} . Au delà de cette valeur, l'augmentation de celle-ci ne semble pas avoir d'effet important sur la décoloration de l'OG. En effet, les différentes courbes se superposent et la décoloration est complète en

15 minutes, temps qui correspond à une décoloration de 91 % et 93 % pour des concentrations en Fe^{2+} égales à 10^{-5} mol. L^{-1} et 2×10^{-5} mol. L^{-1} respectivement.

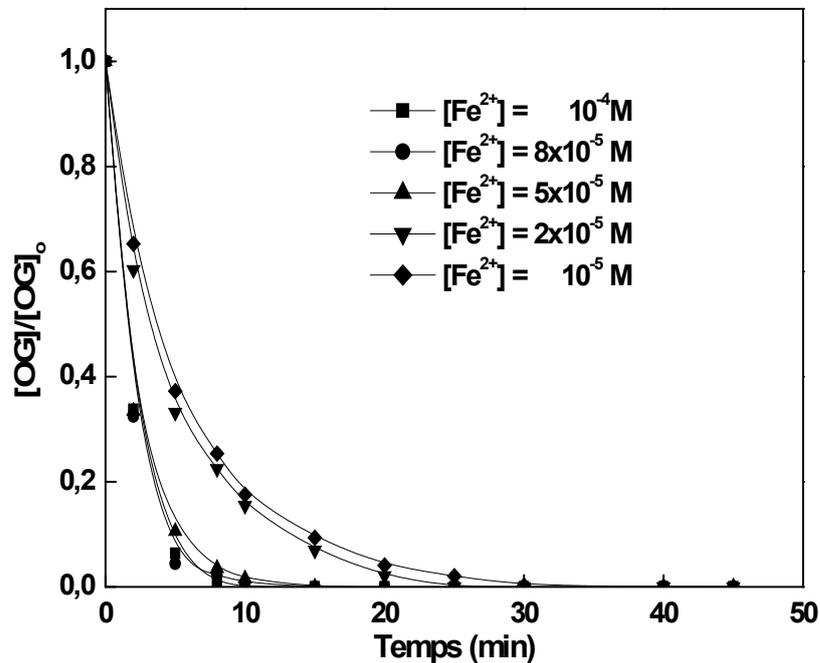


Figure III. 32: Influence de la concentration initiale de Fe^{2+} sur la cinétique de décoloration de l'OG dans le système Photo-Fenton :

$$[\text{OG}] = 50 \text{ mg. L}^{-1}, [\text{H}_2\text{O}_2] = 10^{-2} \text{ mol. L}^{-1}, \lambda_{\text{irr}} = 254 \text{ nm}$$

De manière similaire au procédé de Fenton, l'oxydation du substrat par le système $\text{Fe(II)}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ (H_2O_2 en excès) se décompose en deux parties. Une première étape, où la vitesse d'oxydation de l'OG est rapide et une deuxième partie, lorsque tout le fer ferreux a été oxydé en Fe(III) , et où l'oxydation de l'OG est beaucoup plus lente. Cependant, pour des concentrations en fer ferreux plus importantes ($\geq 5 \times 10^{-5}$ mol. L^{-1}), on observe une rupture nette de la vitesse d'oxydation au temps égal à 15 min de réaction entre le système $\text{Fe(II)}/\text{H}_2\text{O}_2$ et $\text{Fe(III)}/\text{H}_2\text{O}_2$. Ce dernier, s'établit lorsque presque la totalité du fer ferreux est oxydé. Cette rupture s'explique par la production supplémentaire de radicaux OH^\bullet , dû à l'action de la lumière à 254 nm.

- L'élévation de la concentration initiale de H_2O_2 de 10^{-4} mol. L^{-1} à 10^{-2} mol. L^{-1} , accélère la décomposition de l'OG pour les mêmes raisons que celles évoquées dans le système de Fenton Figure (III.33), en l'occurrence, une production plus rapide des radicaux hydroxyle.

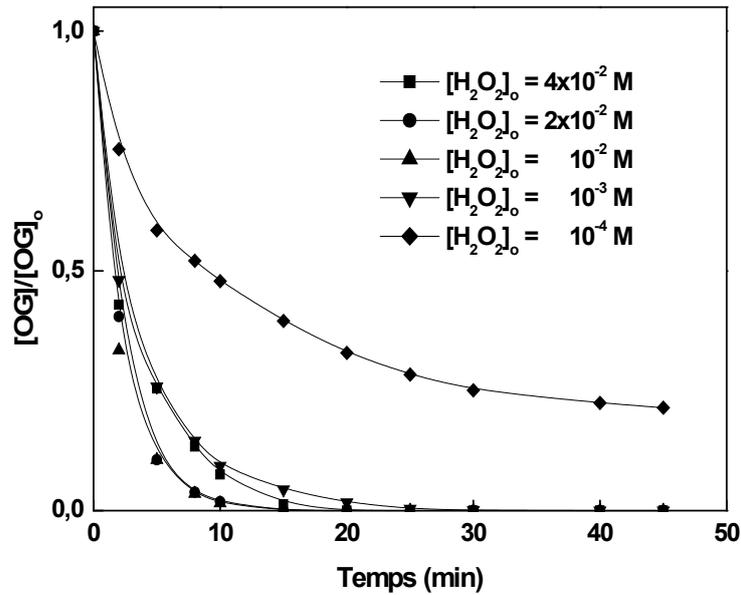


Figure III. 33: Influence de la concentration initiale de H_2O_2 sur la cinétique de décoloration de l'OG dans le système Photo-Fenton :

$$[OG] = 50 \text{ mg. L}^{-1}, [Fe^{2+}]_o = 5 \times 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}, \lambda_{irr} = 254 \text{ nm.}$$

Pour une même concentration initiale en Fe^{2+} ($5 \times 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$), la vitesse initiale de décoloration de l'OG croît effectivement avec la dose de H_2O_2 introduite initialement dans le milieu. Il faut cependant noter que l'accélération s'estompe aux fortes concentrations de H_2O_2 et atteint un maximum pour une concentration d'environ $10^{-2} \text{ mol. L}^{-1}$ (Figure III.34).

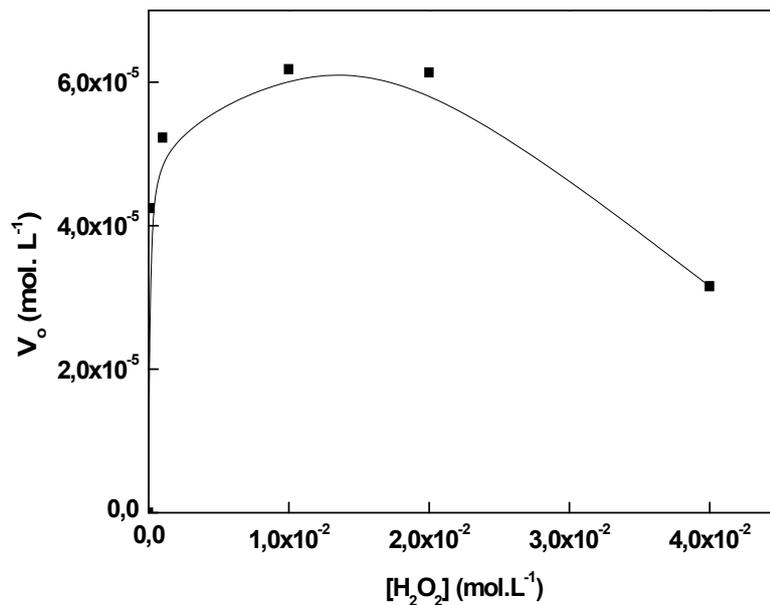


Figure III. 34: Détermination de la concentration optimale de H_2O_2 :

$$[OG] = 50 \text{ mg. L}^{-1}, [Fe^{2+}]_o = 5 \times 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}, \lambda_{irr} = 254 \text{ nm}$$

Ces résultats s'expliquent par un effet de piège à radicaux hydroxyle (réaction III.2) qui conduit à un abaissement de la concentration en radicaux hydroxyle.

Les fortes concentrations initiales de H₂O₂ provoquent des phénomènes d'inhibition et en sachant que les plus faibles sont inefficaces, il est recommandable à l'échelle industrielle, de maintenir des concentrations modérées de H₂O₂ grâce à une alimentation modulée.

III.4.5. Comparaison des efficacités des systèmes Fenton et Photo-Fenton

A concentrations égales de Fe²⁺ et de H₂O₂, le système de Photo-Fenton s'avère toujours bien plus efficace que celui de Fenton où le taux de décoloration pour le premier système est multiplié par facteur de 1,5 (Figure III.35 et Figure III.36).

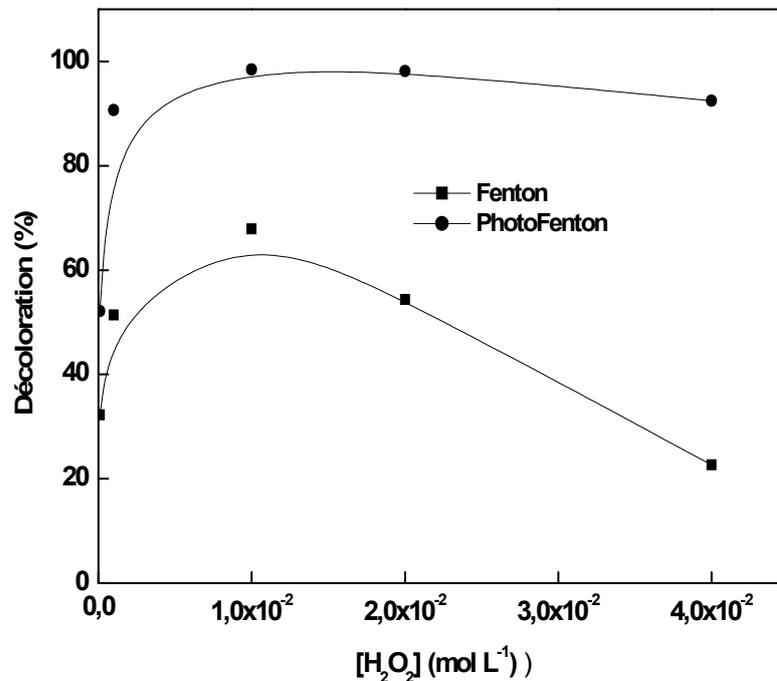


Figure III. 35: Comparaison des procédés Fenton et Photo-Fenton après 10 minutes de réaction: $[OG]_o = 50 \text{ mg L}^{-1}$, $[Fe^{2+}]_o = 5 \times 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$, $\lambda_{irr} = 254 \text{ nm}$, $pH = 3$.

L'augmentation des vitesses d'oxydation est attribuée à la photo-réduction du fer ferrique qui permet donc une régénération du fer ferreux et la libération du radical hydroxyle selon la réaction (III.8):



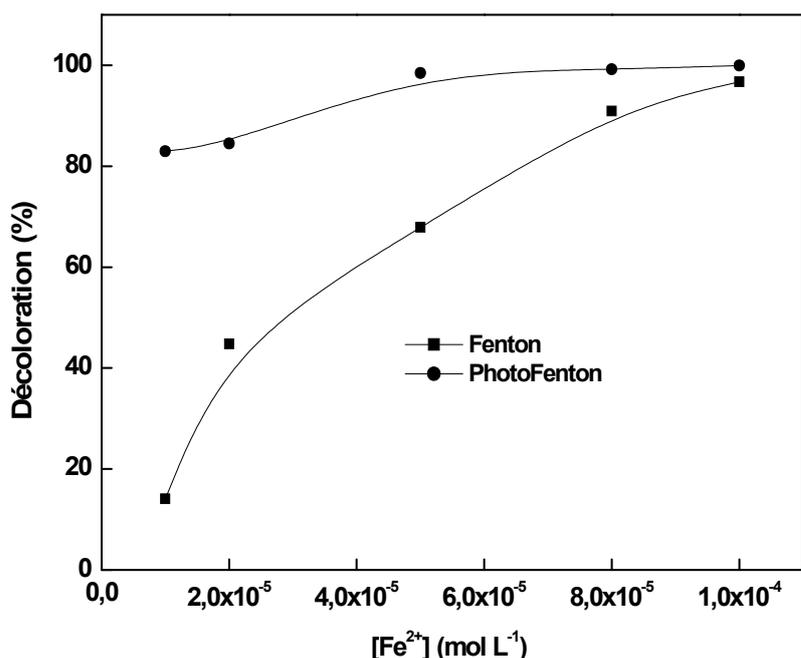


Figure III. 36: Comparaison des procédés Fenton et Photo-Fenton après 10 minutes de réaction: $[OG]_o = 50 \text{ mg. L}^{-1}$, $[H_2O_2]_o = 10^{-2} \text{ mol. L}^{-1}$, $\lambda_{irr} = 254 \text{ nm}$, $pH = 3$.

Les ions ferriques et leurs complexes, absorbent en effet dans l'UV et dans une partie du visible. Cette réaction permet une voie supplémentaire de production des radicaux OH^\bullet et accélère la transformation de l'OG. Simultanément, elle assure la promotion du cycle catalytique du fer grâce à la régénération rapide de Fe^{2+} et renforce donc l'action oxydante du réactif de Fenton.

III.4.6. Système $S_2O_8^{2-}/Fe^{2+}/UV$

III.4.6.1. Cinétique de dégradation de l'OG

La Figure (III. 37) décrit l'évolution spectrale d'une solution de l'OG (50 mg. L^{-1}) lors de sa photooxydation dans le système $S_2O_8^{2-}/Fe^{2+}/UV$ à 254 nm. Nous constatons que la décoloration est rapide et est atteinte au bout de 20 minutes. Ce fait pourrait être attribué à la génération des radicaux $SO_4^{\bullet-}$ produits par la décomposition du persulfate catalysée par le Fe^{2+} , irradiée à 254 nm. Ce qui a conduit à la disparition progressive de la bande la plus intense à 476 nm et correspondant au groupe chromophore $-N=N-$.

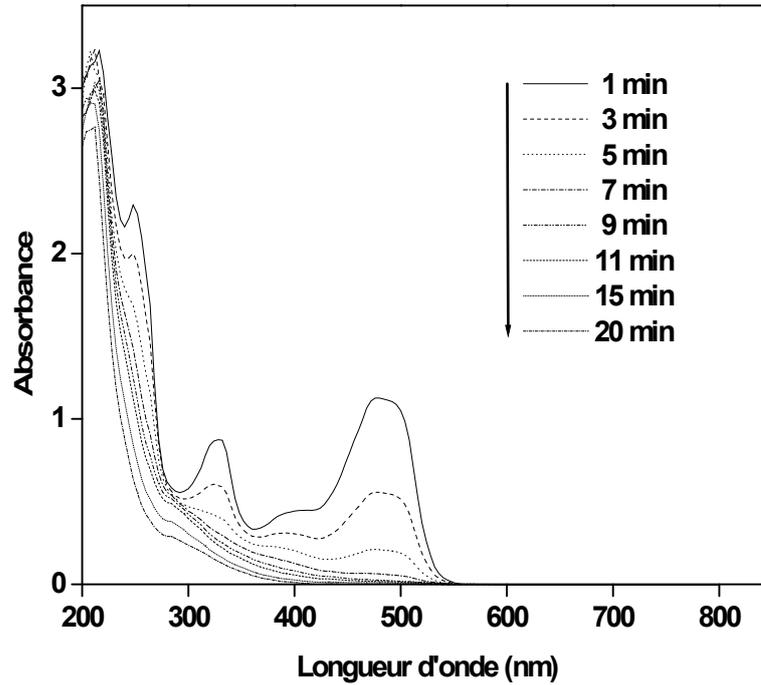
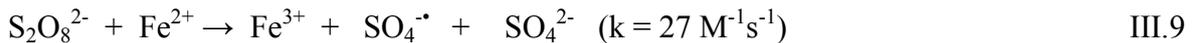
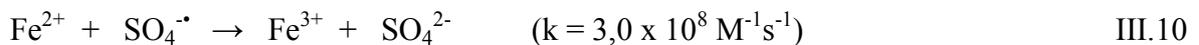


Figure III. 37: Evolution du spectre U.V. Visible de l'OG dans le système $S_2O_8^{2-}/Fe^{2+}/UV$:
 $[OG]_o = 50 \text{ mg L}^{-1}$, $[S_2O_8^{2-}]_o = 10^{-2} \text{ mol. L}^{-1}$, $\lambda_{irr} = 254 \text{ nm}$, $pH = 3$.

La réaction d'activation du persulfate par le fer ferreux est la suivante [Fordham et Leverne Williams., 1951 ; Kolthoff *et coll.*, 1951]:



Le radical sulfate réagit avec le fer ferreux :



Soit la réaction stœchiométrique :



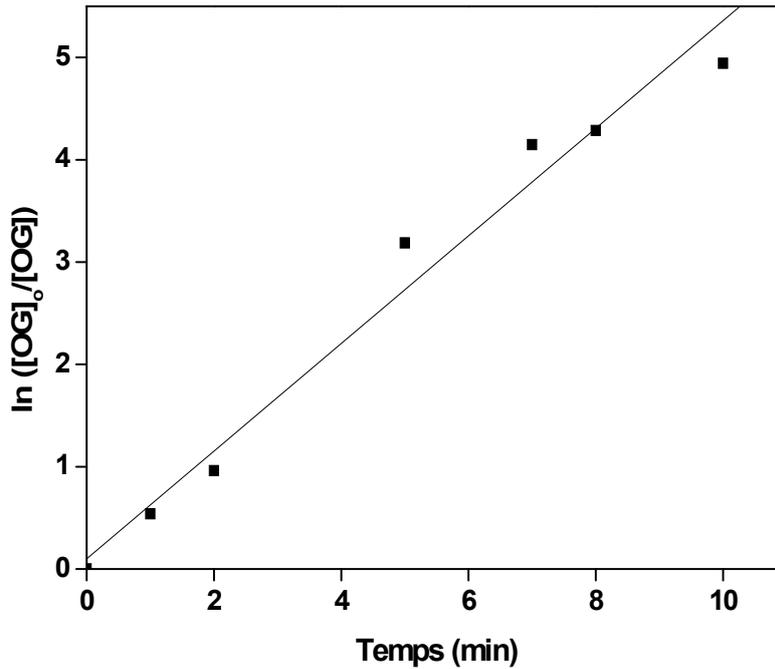


Figure III. 38: Détermination de la constante cinétique apparente de la vitesse du premier ordre de l'OG dans le système $S_2O_8^{2-}/Fe^{2+}/UV$:

$$[OG]_o = 50 \text{ mg } L^{-1}, [S_2O_8^{2-}]_o = 10^{-2} \text{ mol. } L^{-1}, \lambda_{irr} = 254 \text{ nm.}$$

Il ressort de cette étude que :

-La réaction entre les radicaux sulfates et l'Orange G suit bien une cinétique apparente de premier ordre (Figure III.38).

-La constante cinétique apparente de premier ordre déduite est égale à $0,52 \text{ min}^{-1}$.

-L'application du système $S_2O_8^{2-}/Fe^{2+}/UV$ au traitement de l'Orange G a démontré son efficacité pour la dégradation des colorants azoïques.

III.4.6.2. Influence des concentrations initiales en persulfate et Fe^{2+} dans le système $S_2O_8^{2-}/Fe^{2+}/UV$

La photo-oxydation de l'OG dans le système $S_2O_8^{2-}/Fe^{2+}/UV$ a été suivie à pH 3 en fonction du temps et pour différentes conditions initiales en réactifs ($S_2O_8^{2-}$ et Fe^{2+}). Les résultats obtenus montrent que les procédés reposant sur le persulfate catalysé par le Fe^{2+} , présentent une forte ressemblance avec les procédés photo-Fenton (H_2O_2 catalysé par le Fe^{2+}) et où néanmoins des petite différences subsistent (Figures III.39 - III.40).

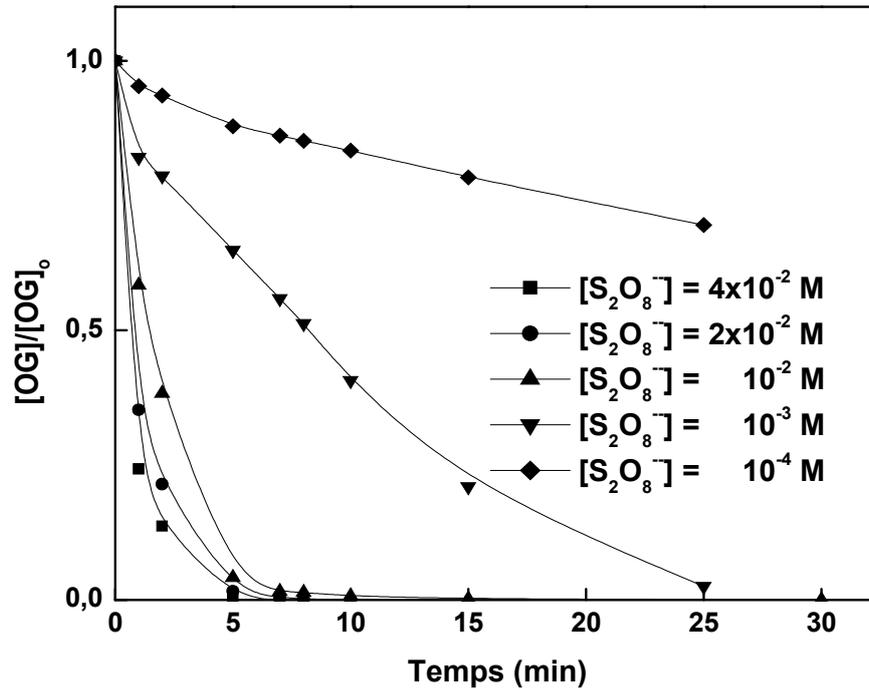


Figure III. 39: Influence de la concentration initiale de $S_2O_8^{2-}$ sur la cinétique de décoloration de l'OG dans le système $S_2O_8^{2-}/Fe^{2+}/UV$:

$$[OG] = 50 \text{ mg. L}^{-1}, [Fe^{2+}] = 5 \times 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}, \lambda_{irr} = 254 \text{ nm}, pH = 3$$

L'examen de ces résultats montre que :

-le taux d'oxydation de l'OG augmente lorsque la concentration initiale en persulfate augmente. Pour les faibles concentrations en $S_2O_8^{2-}$, la transformation de l'OG (50 mg. L^{-1}) est lente. En effet, les taux de décoloration obtenus au bout de 10 min pour les concentrations $10^{-4} \text{ mol. L}^{-1}$ et $10^{-3} \text{ mol. L}^{-1}$ sont de l'ordre de 16,7 % et 59,4 % respectivement. Cependant, une décoloration totale est observée pour des concentrations plus élevées ($2 \times 10^{-2} \text{ mol. L}^{-1}$ – $4 \times 10^{-2} \text{ mol. L}^{-1}$) grâce à une production plus importante des radicaux oxydants $SO_4^{\cdot-}$.

- l'efficacité du système $S_2O_8^{2-}/Fe^{2+}/UV$ croît avec la dose de Fe^{2+} introduite initialement mais atteint rapidement une limite correspondant à la concentration de $8 \times 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1}$.

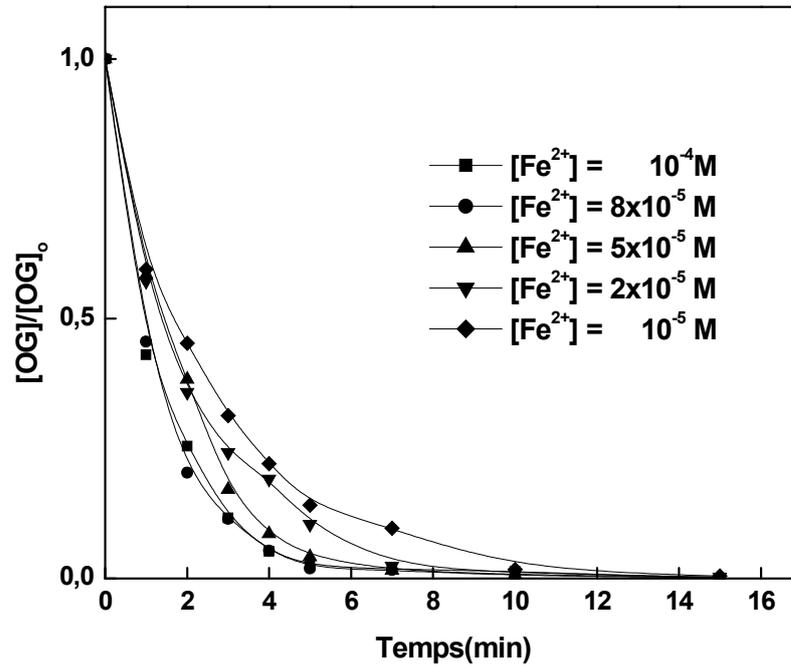


Figure III. 40: Influence de la concentration initiale de Fe^{2+} sur la cinétique de décoloration de l'OG dans le système $S_2O_8^{2-}/Fe^{2+}/UV$:

$[OG] = 50 \text{ mg. L}^{-1}$, $[S_2O_8^{2-}] = 10^{-2} \text{ mol. L}^{-1}$, $\lambda_{irr} = 254 \text{ nm}$

Les paramètres caractérisant la dégradation de l'OG par le procédé $S_2O_8^{2-}/Fe^{2+}/UV$ et représentés par $t_{1/2}$ et k_{app} sont rassemblés dans le Tableau III. 10.

Tableau III. 10: Oxydation de l'OG par le système $S_2O_8^{2-}/Fe^{2+}/UV$: Effet de $[S_2O_8^{2-}]_o$, de $[Fe^{2+}]_o$ – Calculs : constante cinétique apparente de premier ordre et temps de demi-réaction

$[S_2O_8^{2-}]$ (mol. L ⁻¹)	$[Fe^{2+}]$ (mol. L ⁻¹)	k_{app} (min ⁻¹)	r^2	$t_{1/2}$ (min)
10^{-2}	5×10^{-5}	$6,44 \times 10^{-1}$	0,99	1,4
2×10^{-2}		$8,07 \times 10^{-1}$	0,99	0,6
4×10^{-2}		1,05	0,98	0,5
10^{-2}	10^{-5}	$3,75 \times 10^{-1}$	0,99	1,6
	2×10^{-5}	$4,27 \times 10^{-1}$	0,98	1,4
	5×10^{-5}	$6,42 \times 10^{-1}$	0,99	1,4
	8×10^{-5}	$7,63 \times 10^{-1}$	0,99	1
	10^{-4}	$7,49 \times 10^{-1}$	0,99	1

III.4.7. Comparaison des systèmes $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{UV}$ et $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{Fe}^{2+}/\text{UV}$

La figure (III-41) montre qu'à concentration en $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, H_2O_2 (10^{-2} mol. L^{-1}) et en Fe^{2+} (5×10^{-5} mol. L^{-1}), les courbes représentant les cinétiques de transformation de l'OG par les systèmes $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{UV}$ et $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{Fe}^{2+}/\text{UV}$ sont proches.

La décoloration de l'OG avec le système $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{Fe}^{2+}/\text{UV}$ montre donc de forte similitude avec le système $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{UV}$ pour les mêmes raisons que celles évoquées dans le paragraphe II.3.3.

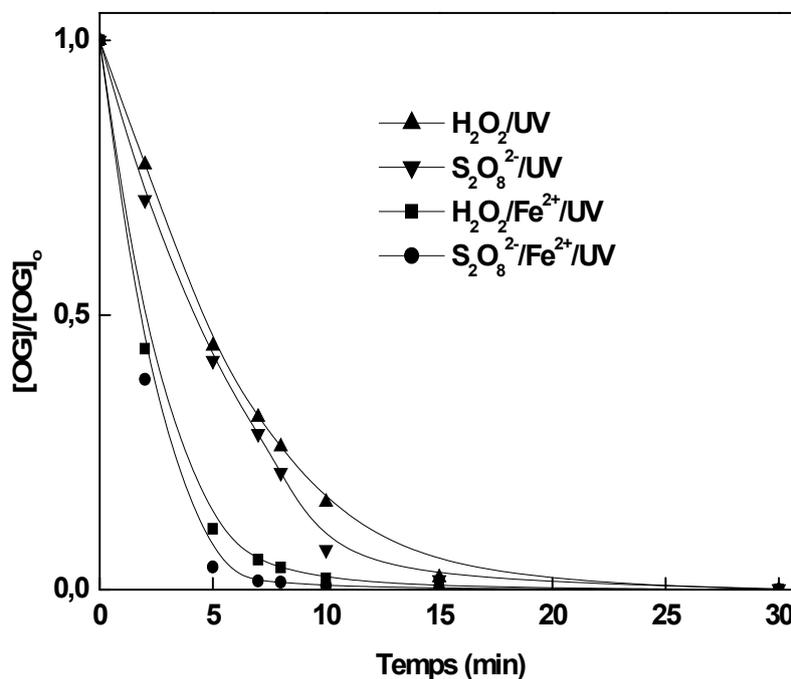


Figure. 41 : Etude comparative de la photooxydation de l'OG par $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{UV}$ et $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{Fe}^{2+}/\text{UV}$ à 254 nm

III.4.8. Conclusion

Les résultats exposés dans cette partie ont démontré d'une part, que le colorant azoïque "OG" peut être dégradé par le système Fenton et photo-Fenton et d'autre part que les performances du système Fenton pourraient être optimisées par variation des paramètres expérimentaux, les principaux étant le pH, la concentration initiale en Fe^{2+} et en H_2O_2 .

La valeur du pH de la solution à traiter joue un rôle important sur les performances du procédé Fenton, car elle modifie la spéciation du fer et de H_2O_2 . Un pH fixé à 3, stabilise le catalyseur et le peroxyde d'hydrogène dans le milieu et améliore la décoloration de l'OG

par le procédé Fenton et Photo-Fenton. Les concentrations optimales en Fe^{2+} et H_2O_2 , dans les systèmes de Fenton et Photo-Fenton sont respectivement $10^{-4} \text{ mol. L}^{-1}$ et $10^{-2} \text{ mol. L}^{-1}$ pour une concentration de l'OG égale à 50 mg. L^{-1} .

Le persulfate agit sur l'OG dans le système $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{Fe}^{2+}/\text{UV}$ de manière semblable au peroxyde d'hydrogène dans le système Photo-Fenton.

En conclusion, Le procédé Photo-Fenton est plus efficace que la réaction de Fenton dans la dégradation de l'OG.

III.5. Etude de l'oxydation de "l'Orange G" par les sels de fer (III) en solutions aqueuses

Le fer (III) en solution aqueuse est utilisé en tant que photoinducteur dans le but de dégrader différents substrats organiques. La coexistence de différents complexes en milieu aqueux rend les études photochimiques très compliquées.

Lors de la dissolution de sels ferriques, la formation de différents complexes va dépendre de plusieurs paramètres principaux tels que le pH, la concentration initiale, le temps (vieillessement de la solution) et la température.

Toutes les espèces solubles de fer (III) subissent un processus de photooxydoréduction sous irradiation lumineuse, mais l'espèce monomère $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ est l'entité la plus active photochimiquement en terme de production de radicaux hydroxyle responsables de la dégradation de la matière organique [Baxendale et Magee., 1955]. Malheureusement cette espèce évolue au cours du temps donnant lieu à d'autres espèces moins réactives que l'espèce initiale ; donc l'efficacité de la réaction de production des radicaux hydroxyle sous irradiation dépend de la nature des espèces de fer (III) présentes en solution. Il est cependant essentiel de connaître la spéciation des solutions de fer (III) afin de mieux connaître le comportement photochimique.

III.5.1. Propriétés spectrales

Nous avons travaillé avec une solution de $\text{Fe}(\text{III})$ 3×10^{-4} mol. L^{-1} obtenue par dilution de la solution mère à 2×10^{-3} mol. L^{-1} fraîchement préparée à température ambiante avoisinant 20°C . Le spectre d'absorption UV-Visible de cette solution, enregistré à $t=30$ secondes, présente une bande centrée à 297 nm caractéristique de l'espèces monomères $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ (Figure III.42).

Le coefficient d'absorption molaire relevé est de l'ordre de $1930 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Cette valeur est voisine de celle rapportée dans la bibliographie ($2000 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) [Wagner et Strehlow., 1980].

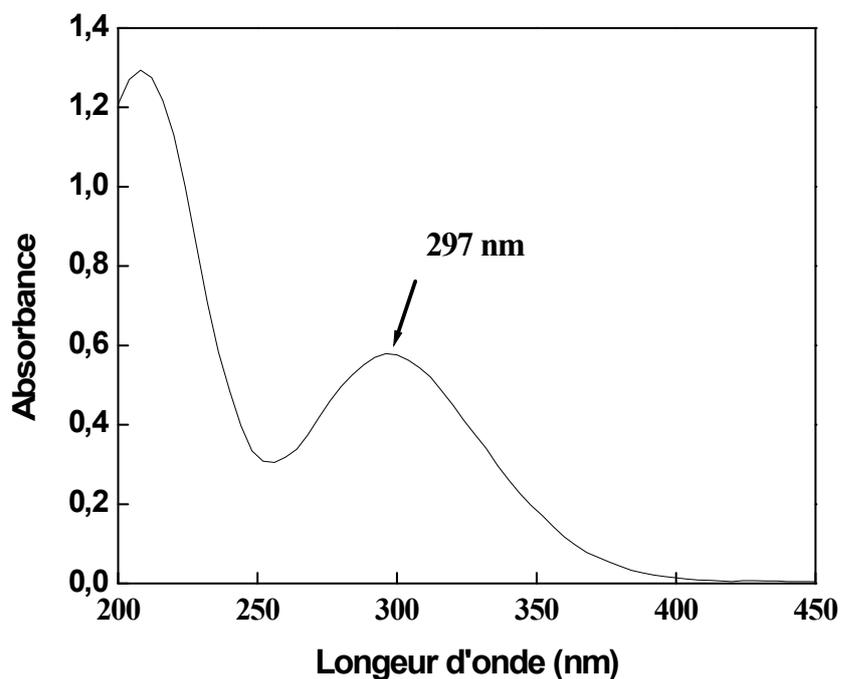


Figure III. 42 : Spectre d'absorption UV-Visible d'une solution fraîche de Fe(III) (3×10^{-4} mol. L⁻¹) à pH= 3,18, T=20°C

III.5.2. Evolution thermique des solutions de Fe(III)

L'évolution thermique est définie comme un vieillissement de la solution à l'obscurité et à température ambiante. Elle correspond à une disparition des complexes monomères de Fe(III) et à la formation d'agrégats solubles de Fe(III) et de dimères ou oligomères et où ces espèces absorbent à des longueurs d'onde différentes de $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$.

Cette disparition a été démontrée expérimentalement par spectrophotométrie UV-Visible. En effet le spectre d'absorption UV-Visible d'une solution 3×10^{-4} mol. L⁻¹ de Fe(III) relevé au fur et à mesure que la solution vieillit, montre une augmentation de la densité optique de part et d'autre de la bande centrée à 297 nm. Cette bande est caractéristique des espèces monomères, impliquant ainsi leur transformation.

La présence d'un point isobestique (215 nm) confirme l'aspect univoque de cette transformation (Figure III.43).

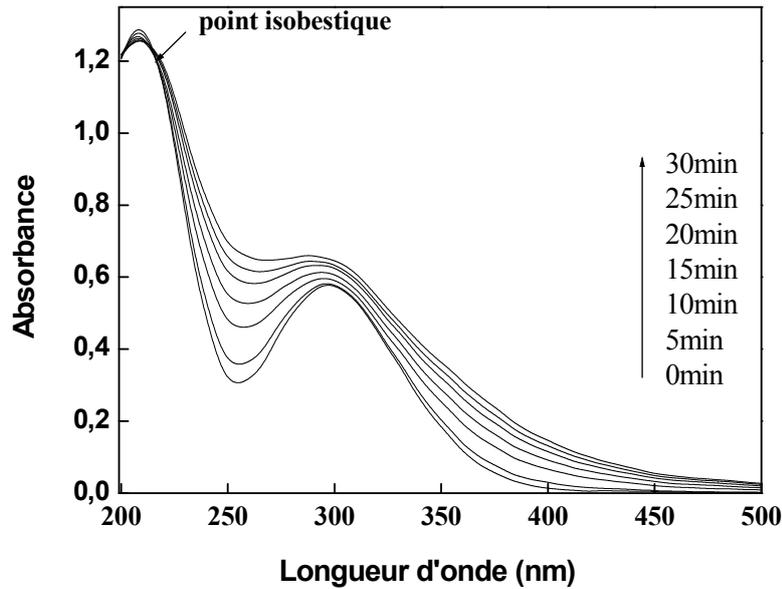


Figure III. 43: Evolution thermique à 20°C du spectre d'absorption UV- Visible d'une solution de Fe(III) (3×10^{-4} mol. L⁻¹, 98 % d'espèces monomères) préparée par dilution d'une solution de Fe (III) (2×10^{-3} mol. L⁻¹).

Le dosage des complexes monomères par la méthode complexométrique à de l'acide 8-hydroxyquinoline sulfonique (HQSA) dans la solution $3 \cdot 10^{-4}$ mol. L⁻¹ de fer (III), illustre parfaitement la disparition de ces espèces. La Figure III. 44 représente cette disparition [Belattar., 2009]

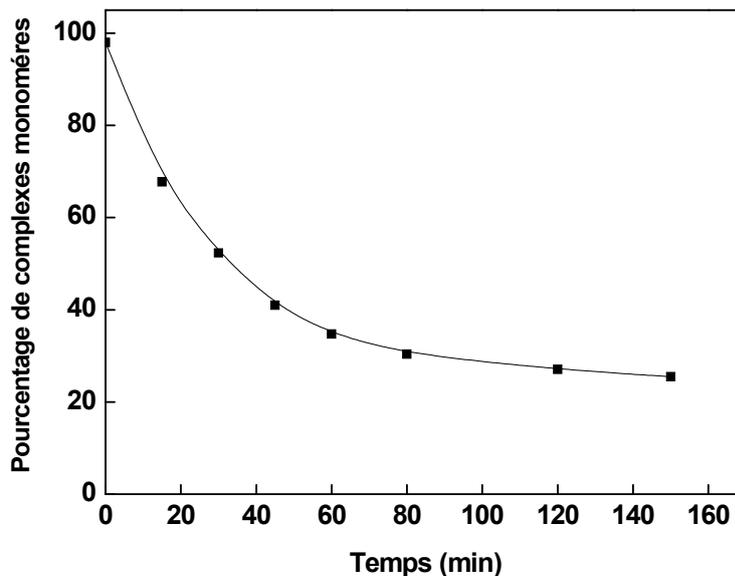


Figure III. 44: Disparition thermique de $Fe(OH)^{2+}$ dans une solution diluée de Fe(III) (3×10^{-4} mol. L⁻¹ avec 98% de monomères), $T=22^\circ C$ [Belattar., 2009].

Des expériences menées sur la disparition thermique des complexes monomères au sein de notre laboratoire, ont montré que celles-ci dépend de nombreux paramètres comme : la concentration initiale de Fe (III), le pourcentage initial de complexe monomère et la température [Belattar., 2009].

III.5.3. Etude thermique du système OG - Fe(III)

Après l'étude préliminaire présentée sur les solutions de fer(III), nous avons examiné le comportement du mélange OG -fer(III). Nous avons enregistré le spectre d'absorption UV-Visible d'une solution fraîche de mélange OG - Fe (III) (50 mg. L^{-1} , $3 \times 10^{-4} \text{ mol. L}^{-1}$ avec 80 % de complexes monomères) maintenue à l'obscurité et à différents temps de vieillissement. Sur le spectre d'absorption UV-Visible du mélange, nous observons une augmentation de la densité optique entre 250 nm et 450 nm et principalement à 297 nm correspondant à l'espèce $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ et traduisant donc sa transformation (Figure III. 45).

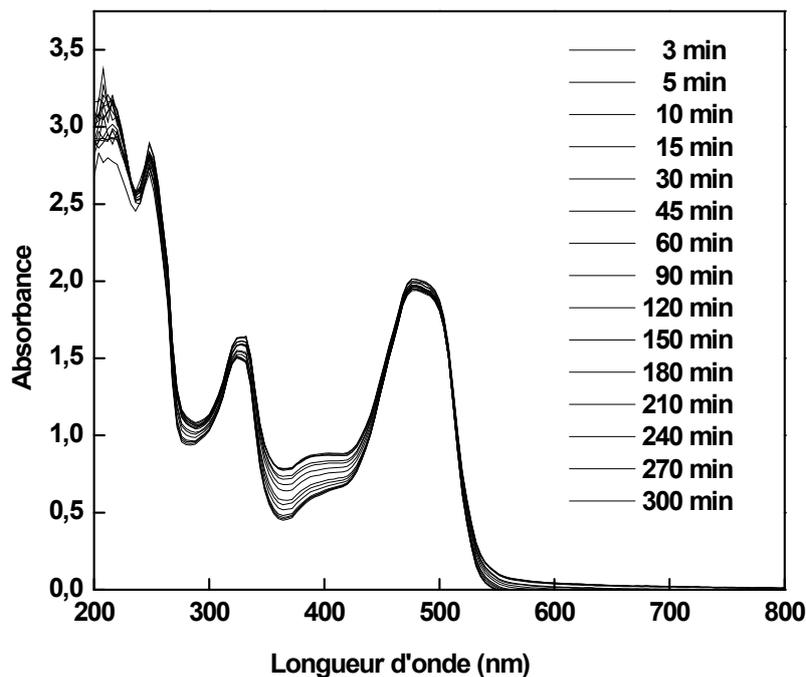


Figure III. 45: Evolution thermique du spectre UV-Visible du mélange OG-Fe(III)
(50 mg. L^{-1} ; $3 \times 10^{-4} \text{ mol. L}^{-1}$, $\text{pH} = 3.3$)

D'autre part, nous n'avons observé aucun changement de structure remarquable à la longueur d'onde $\lambda = 476 \text{ nm}$ mais seulement une somme de spectres des deux produits purs (Figure III. 46)

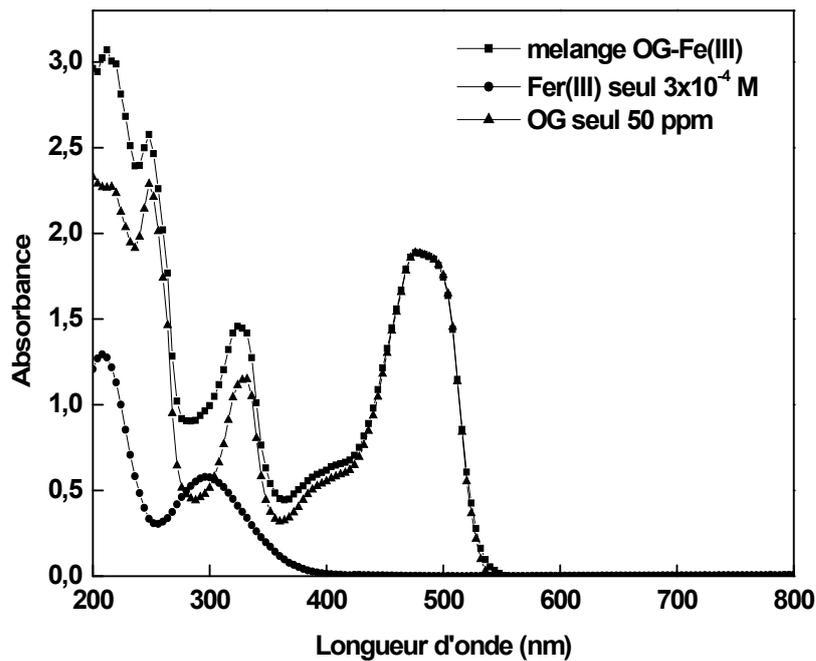


Figure III. 46: Spectres d'absorption UV-Visible de trois solutions à température ambiante à $T=20\text{ }^{\circ}\text{C}$.

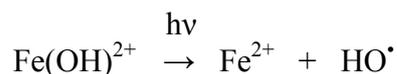
III.5.4. Etude photochimique du système OG- Fe(III)

Dans cette partie, nous exposons en détail la dégradation du colorant induite par les sels de Fe(III) en solution aqueuse dans le but de mieux comprendre le comportement des systèmes OG - Fe(III) sous irradiation ($\lambda=254\text{ nm}$).

Lors de cette étude aucune complexation n'a pu être mise en évidence par rapport à ce colorant étudié et où le comportement photochimique fait uniquement intervenir les complexes aqueux de Fe(III).

III.5.4.1. Etude par spectrophotométrie UV-Visible

Nous avons enregistré le spectre d'absorption UV-Visible d'un mélange OG - Fe(III) (50 mg. L^{-1} , $3 \times 10^{-4}\text{ mol. L}^{-1}$ avec 80 % de complexes monomères) à différents temps d'irradiation (Figure III. 47). Au fur et à mesure que la réaction évolue, nous avons noté une diminution du maximum d'absorption de l'OG situé à 476 nm. Ce qui montre une consommation du substrat et du Fe(III), grâce à la participation des radicaux HO^{\bullet} issus de l'espèce la plus photo-active :



III. 12

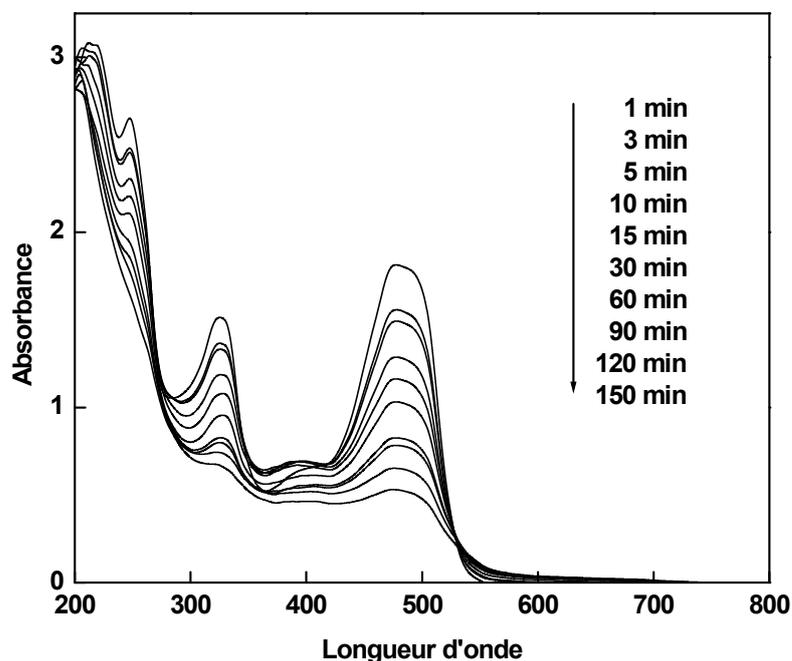


Figure III. 47 : Evolution du spectre UV-Visible lors de l'irradiation à 254 nm du mélange OG/Fe(III), (50 mg. L^{-1} , $3 \times 10^{-4} \text{ mol. L}^{-1}$, 80% d'espèce monomère)

De plus, la disparition des bandes principalement localisés et respectivement à 248, 332 et 476 nm, confirment la destruction des transitions $\pi-\pi^*$ relevant des cycles benzéniques et naphthaléniques, des transitions $n-\pi^*$ relevant du groupe azo et enfin celle de tout le système conjuguée de la dite molécule.

La formation de Fe^{2+} en fonction du temps suivie par un dosage à l'orthophénanthroline, n'a pu être réalisé dans ce cas à cause d'une interférence de couleur se produisant entre ce même produit et le colorant.

III.5.4.2. Influence du pourcentage de monomères

Pour mettre en évidence l'implication de l'espèce monomère dans le processus photochimique, nous avons irradié à 254 nm les mélanges OG - Fe(III) (50 mg. L^{-1} , $3 \times 10^{-4} \text{ mol. L}^{-1}$) contenant différents pourcentages initiaux de complexes monomères (80 %, 60 %, 40 %).

L'examen de la Figure III. 48 révèle que les courbes de disparition de l'OG ont des allures similaires montrant une disparition d'autant plus rapide que le pourcentage de l'espèce monomère est plus élevé. Ce fait pourrait être attribué à la production des radicaux HO[•] générés par les espèces monomères qui sont d'autant plus importantes que leur pourcentage est élevé.

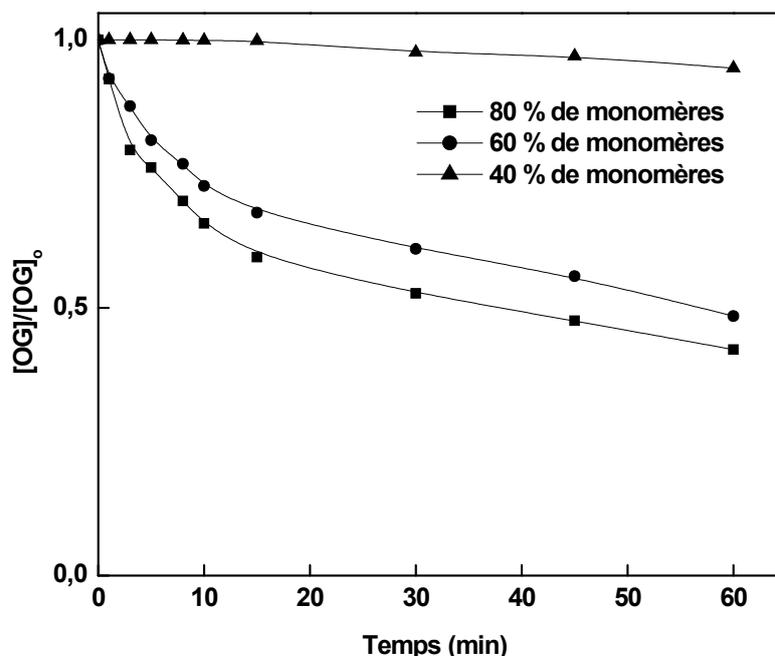


Figure III. 48: Cinétiques de disparition de l'OG lors de l'irradiation à 254 nm des mélanges OG - Fe(III) (50 mg. L^{-1} , $3 \times 10^{-4} \text{ mol. L}^{-1}$) à différents pourcentages de complexes monomères.

Il est intéressant de noter que les vitesses initiales de disparition de l'OG dépendent également du pourcentage de complexes monomère comme l'indique la (Figure III. 48 en insertion). Les mesures de ces vitesses initiales en fonction du pourcentage de complexe monomère est reporté dans le Tableau III. 11.

Tableau III. 11: Vitesses initiales de disparition de l'OG et constantes de vitesses à différents pourcentages de complexes monomères

% d'espèces monomères	40	60	80
$V_0 \text{ mol. L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$	0	$4,2 \times 10^{-6}$	$7,5 \times 10^{-6}$

III.5.4.3. Influence de la concentration initiale du Fe(III)

Pour vérifier l'influence de la concentration initiale de Fe(III) sur l'efficacité de la réaction, nous avons fait varier la concentration des ions Fe^{3+} de 10^{-4} à 6×10^{-4} mol L^{-1} , tout en suivant la concentration de l'OG par UV-Visible. Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure III. 49.

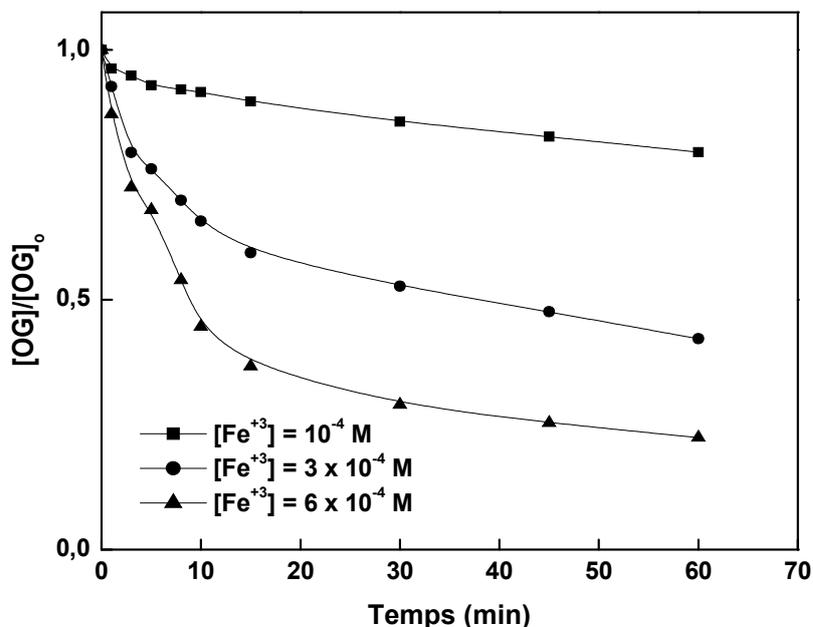


Figure III. 49: La disparition de l'OG ($50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) lors de l'irradiation à 254 nm des mélanges OG - Fe(III) avec 80 % de complexes monomères à différentes concentrations initiales de Fe(III)

A travers les résultats obtenus, il ressort que la disparition de l'OG est rapide en début de réaction puis ralentit pour atteindre un pseudo plateau au bout de 30 minutes, indiquant une dégradation lente due à une réoxydation de Fe^{2+} en Fe^{3+} et une importante diminution de la production des radicaux HO^{\bullet} :



La décoloration de l'OG est de l'ordre de 14,38 %, 47,32 % et 71 % après 30 min de traitement avec des concentrations en Fe^{3+} de 10^{-4} , 3×10^{-4} , 6×10^{-4} mol L^{-1} , respectivement. Les cinétiques de disparitions obtenues pour les différentes concentrations de Fe(III) ont des allures similaires comme le montre la Figure III. 49.

En examinant la Figure III. 49 en insertion, on constate que la vitesse de disparition de l'OG augmente en fonction de la dose en Fe(III) (Tableau III. 12).

Tableau III.12: Vitesses initiales de disparition de l'OG, % de l'OG disparu lors de l'irradiation à 254 nm des mélanges OG - Fe(III) avec 80 % de complexes monomères à différentes concentrations initiales de Fe(III)

[fer(III)] ₀ (mol. L ⁻¹)	V ₀ de disparition de l' OG (mol. L ⁻¹ . min ⁻¹)	% OG Disparu (t=30 min)
10 ⁻⁴	1,7 x 10 ⁻⁶	≈ 14
3x10 ⁻⁴	7,4 x 10 ⁻⁶	≈ 47
6x10 ⁻⁴	9,8 x 10 ⁻⁶	≈ 71

III.5.4.4. Influence de l'ajout de H₂O₂ (Système Fe(III)/H₂O₂/UV)

Les résultats issus lors des expériences conduites dans les mêmes conditions expérimentales et représentés en Figure III. 50 ont permis de montrer que :

- la présence de H₂O₂ augmente la vitesse de décoloration de l'OG.
- l'efficacité du procédé Fe(III)/H₂O₂/UV vis-à-vis de notre substrat augmente en même temps que la concentration en H₂O₂.

Cependant il convient de mentionner que pour la plus faible dose en H₂O₂, l'allure de la courbe se décompose :

- d'une première phase de latence due à la faible activation de H₂O₂ par Fe³⁺ pour t ≤ 15 min et qui correspond à l'établissement du système Fe³⁺/H₂O₂.
- d'une seconde phase qui correspond à une rapide photodégradation de l'OG indiquant un début de production des radicaux HO[•] et s'accroît au fur et à mesure que le temps d'irradiation augmente.

Cette performance est donc liée à une production multiples des HO[•] par des réactions telles que :

- la photoréduction de Fe³⁺ à 254 nm (libération de HO[•] et production de Fe²⁺).
- la photolyse de H₂O₂ à cette même longueur d'onde.
- la réaction entre H₂O₂ et Fe²⁺ qui en plus de la production des radicaux HO[•], régénère le Fe³⁺, assurant par la même occasion la production cyclique de ces entités très actives.

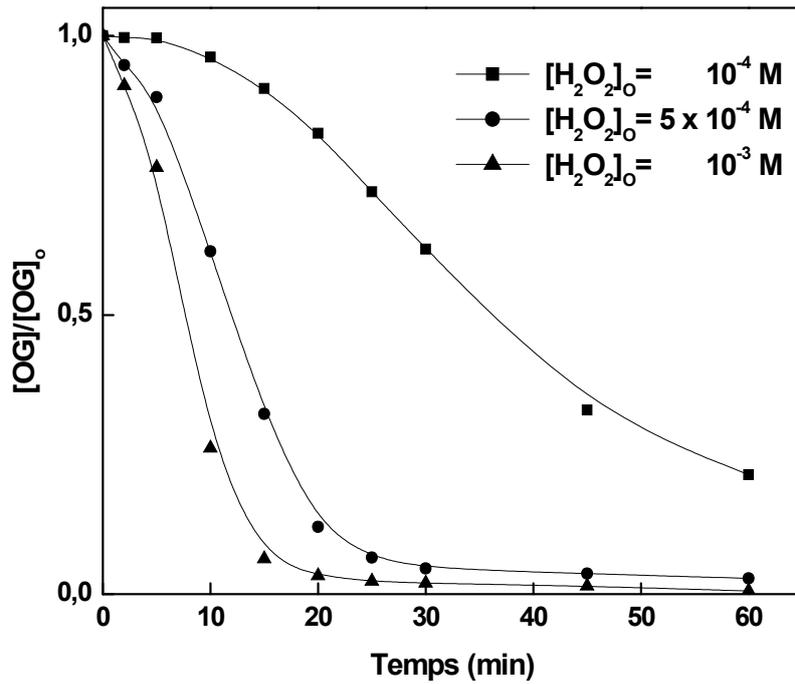


Figure III. 50: Influence de la concentration initiale de H_2O_2 sur la cinétique de décoloration de l'OG dans le système $Fe^{3+}/H_2O_2/UV$:
 ($[OG]=50\text{ mg. L}^{-1}$, $[Fe^{3+}]=3 \times 10^{-4}\text{ mol. L}^{-1}$, $\lambda_{irr} = 254\text{ nm}$)

Une comparaison des systèmes Fe^{3+}/H_2O_2 et $Fe^{3+}/H_2O_2/UV$ ($[Fe^{3+}] = 3 \times 10^{-4}\text{ mol. L}^{-1}$, $[H_2O_2] = 10^{-3}\text{ mol. L}^{-1}$) montre que le dernier est plus performant. Cette performance est en effet bien illustrée par la mesure des temps finaux (t_f) et des temps de demi-réactions ($t_{1/2}$) (Tableau III.13).

Tableau III. 13: Une comparaison des systèmes Fe^{3+}/H_2O_2 et $Fe^{3+}/H_2O_2/UV$ ($[Fe^{3+}]=3 \times 10^{-4}\text{ mol. L}^{-1}$, $[H_2O_2] = 10^{-3}\text{ mol. L}^{-1}$): temps de demi-réaction ($t_{1/2}$). temps finaux (t_f)

	$t_{1/2}$ (min)	t_f (min)
Fe^{3+}/H_2O_2	37,5	non atteint
$Fe^{3+}/H_2O_2/UV$	7,6	60

III.5.5. Conclusion

À travers les résultats obtenus nous pouvons conclure que l'OG peut être dégradé en présence de lumière de façon efficace par les radicaux HO[•], résultant du transfert de charge dans le complexe Fe(OH)²⁺.

Le taux de disparition de l'OG augmente lorsque la concentration de Fe(III) augmente et que le pourcentage de l'espèce monomère est plus élevé. Cette amélioration devient encore plus sensible en présence d'un accepteur d'électron : H₂O₂ (Fe³⁺/ H₂O₂/ UV).

Chapitre IV

Transformation Photocatalytique de L'Orange G

La photocatalyse hétérogène a été rapportée comme une technique des plus prometteuses dans l'élimination des micropolluants organiques en général, et des colorants en particulier.

Dans cette partie de notre travail, nous nous sommes focalisés sur l'efficacité de la variété allotropique du TiO_2 la plus active, en l'occurrence le Degussa P25, à l'élimination de l'OG. Les cinétiques de décoloration et l'influence d'un certain nombre de facteurs opératoires sur la dégradation de l'OG sont examinées. A savoir, la concentration en substrat, la concentration en TiO_2 , le type du semi-conducteur, le peroxyde d'hydrogène, les ions persulfates, le pH du milieu réactionnel et enfin la présence des ions métalliques présentes couramment dans les eaux. Nous signalerons également l'influence des chlorures, des carbonates et des nitrates sur ce processus.

L'ensemble des expériences présentées dans ce paragraphe a été effectué sous irradiation polychromatique ($300 \text{ nm} < \lambda_{\text{irr}} < 450 \text{ nm}$, § II.3.2) et à pH non contrôlé (initialement $\sim 5,8$), sauf précision apportée dans le texte.

IV.1. Adsorption de l'Orange G sur le bioxyde de titane à l'obscurité

En photocatalyse, il est admis que les réactions se produisent essentiellement entre le substrat et les radicaux hydroxyles générés dans le milieu [Cunningham et coll., 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
- iii. Le radical à la surface et le polluant en solution
- iv. Le polluant et le radical en solution

L'estimation de la part de l'adsorption du substrat sur le semi conducteur peut donc fournir des éléments utiles à l'étude de la cinétique photocatalytique du micro-polluant. Les taux d'adsorption ont été déterminés à partir d'une solution de l'OG (50 mg. L⁻¹) renfermant du TiO₂ (1000 mg. L⁻¹) par spectrophotométrie à 476 nm, en mesurant les absorbances de la solution avant et après adsorption.

IV.1.1. Equilibre d'adsorption

Notons en premier lieu que le suivi du taux d'adsorption en fonction du temps de contact en présence du semi-conducteur a été déterminé pour les différents types de TiO₂. Dans ces conditions, l'équilibre "adsorption/désorption" a été atteint au bout de 15 minutes. Avant d'entamer les irradiations à 365 nm, les suspensions polluant/TiO₂ ont été agitées pendant 30 minutes à l'obscurité, un temps qui est donc largement suffisant pour atteindre l'équilibre d'adsorption.

IV.1.2. Adsorption sur les TiO₂ Tiona PC

L'adsorption de l'Orange G sur le TiO₂ en l'absence des irradiations UV, provoque une légère diminution de la concentration du substrat en solution. Le taux d'adsorption de l'Orange G sur le TiO₂ Degussa P25 a été estimé à environ 3,5 % de la concentration initiale.

Des tests d'adsorption de l'OG sur différents types de TiO₂ (famille des TiO₂ Tiona), ont été réalisés en vu de leur utilisation en photocatalyse.

Il s'agit des "TiO₂ PC500, PC105, PC100, PC50". Ils sont fabriqués par la Société Millenium Inorganic Chemicals et sont doués d'une assez large photoréactivité vis-à-vis des composés organiques [Rachel et coll., 2002]. Les capacités d'adsorption de l'OG sur ces photocatalyseurs sont calculées et comparées à ceux obtenus avec le *Degussa P25* (Tableau IV.1).

Tableau IV. 1: Taux d'adsorption de l'OG sur différents types de TiO₂. [OG] = 50 mg. L⁻¹ et [TiO₂] = 1000 mg. L⁻¹.

TiO ₂	<i>Degussa P 25</i>	PC50	PC100	PC105	PC500
Aire spécifique (m ² .g ⁻¹)	55	45 ± 5	80 ≤ S ≤ 100	75 ≤ S ≤ 95	> 250
Taux d'adsorption (% concentration initiale)	3,5	1,5	1,7	1,9	2,5

Les résultats montrent clairement que les taux d'adsorption de l'OG sur les différents types de TiO₂ restent pratiquement proches, principalement, pour les "Tiona" PC50, PC100, PC105 malgré des différences observées dans leur surface spécifique respective. Ces résultats indiquent donc que le semi-conducteur *Degussa P25* est celui qui possède le taux d'adsorption le plus fort comparativement aux autres.

IV.1.3. Taux de recouvrement de la surface

La surface occupée par une molécule est approximativement proportionnelle à sa surface moléculaire [Brina *et coll.*, 1987]. Un calcul simple permet de déterminer le taux de recouvrement. En effet, avec une masse moléculaire de 320,5 Dalton, le bleu de méthylène occupe une surface de 120 Å². La surface correspondante à une molécule de l'Orange G est donc égale à :

$$S = \frac{120 \times M_{OG}}{320,5} = \frac{120 \times 452,38}{320,5} = 169,38 \text{ \AA}^2 \quad \text{IV.1}$$

Dans nos conditions expérimentales : [OG] = 50 mg. L⁻¹ et [TiO₂] = 1 g. L⁻¹.

La surface de TiO₂ recouverte est égale à :

$$\text{Aire TiO}_2 \text{ recouverte} = 2 \cdot 10^{-6} \times 6,023 \cdot 10^{23} \times 169,38 \times 10^{-20} = 2 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}. \quad \text{IV.2}$$

$$\text{surface de recouvrement} = \frac{\text{surface recouverte} \times 100}{\text{surface totale}} = \frac{2 \times 100}{55} = 3,6 \% \quad \text{IV.3}$$

Cette faible valeur du pourcentage d'adsorption montre l'existence d'une compétition entre le substrat et les molécules de solvant [Cunningham et coll., 1994]. Un résultat similaire a été obtenu récemment au niveau de notre laboratoire concernant l'adsorption de l'Isoproturon sur le TiO₂ [Azizi., 2008].

IV.2. Disparition de l'Orange G dans le système TiO₂/UV

La décoloration de l'OG par photocatalyse a été suivie par balayage spectroscopique dans un domaine allant de 200 à 800 nm. Nous avons donc observé une diminution progressive de la bande la plus intense localisée à 476 nm. La disparition de la couleur a été obtenue au bout de 5 heures (Figure IV.1).

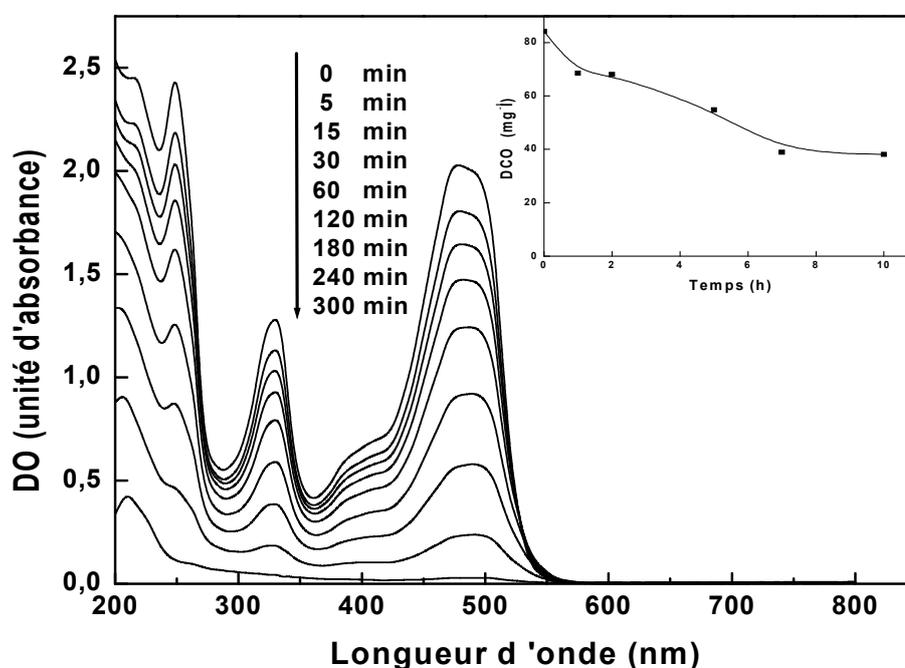


Figure IV. 1: Spectre UV-visible de l'OG (50 mg. L⁻¹) en fonction du temps d'irradiation en présence de TiO₂ (1000 mg. L⁻¹), 300 nm < λ_{irr} < 450 nm. (B)- Evolution de la demande chimique en oxygène avec le temps d'irradiation.

Cependant, le pourcentage d'abattement de la DCO initiale est de 54,72 % au bout de 10 heures (Figure IV.1-(B)). Il est important de remarquer que la demande chimique en oxygène décroît d'une façon plus lente que la décoloration. La cinétique d'abattement de la demande chimique en oxygène a une forme plus au moins linéaire en fonction du temps d'irradiation. Ce résultat s'expliquerait par le fait que le colorant n'est pas directement minéralisé, mais transformé en photoproduits intermédiaires. Ceci expliquant en partie le ralentissement de la cinétique de minéralisation.

IV.2.1. Apport de la photolyse directe à la photocatalyse entre 300 et 450 nm

Pour faire apparaître l'efficacité du phénomène photocatalytique, il est indispensable de vérifier dans quelle mesure la photolyse directe contribue à la dégradation de l'Orange G dans nos conditions expérimentales. Des solutions aqueuses de l'OG à la même concentration initiale de 50 mg. L^{-1} ont été irradiées en absence de photocatalyseur, et dans un réacteur qui est équipé d'une lampe UV émettant à $300 \text{ nm} < \lambda_{\text{irr}} < 450 \text{ nm}$.

Les résultats obtenus sont représentés par les courbes en Figure IV. 2. Deux remarques sont à faire :

- sous irradiation et en l'absence du photocatalyseur, une diminution de la concentration de l'OG de l'ordre de 5 % est observée. La photolyse directe est donc négligeable.
- en présence de TiO_2 et de lumière UV, l'irradiation du mélange conduit à une destruction totale de l'Orange G dans la solution au bout de 300 min. Ces résultats confirment la nature photocatalytique de la réaction. Les particules de TiO_2 sont donc à l'origine de cette activation. Elles vont absorber les radiations UV pour donner naissance à des espèces très réactives : les radicaux OH^\bullet émanant du système TiO_2/UV . On assiste donc à une dégradation de l'Orange G en solution.

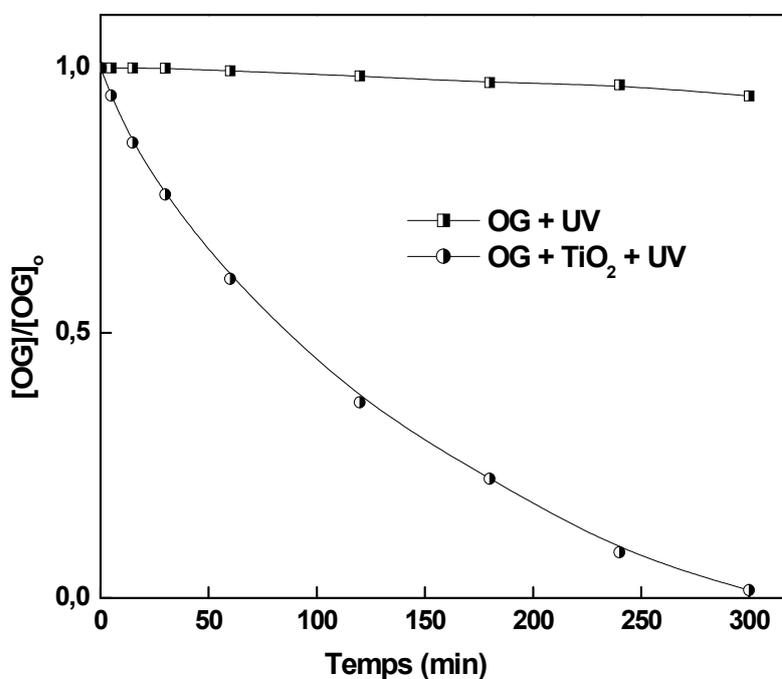


Figure IV. 2: Cinétique de disparition en présence et en absence de TiO_2 d'une solution aqueuse de l'OG (50 mg. L^{-1}) ; $300 \text{ nm} < \lambda_{\text{irr}} < 450 \text{ nm}$

En se reportant à la Figure IV.3, on observe que ce processus de décoloration présente une allure exponentielle ($C = C_0 e^{-k't}$) avec des variations linéaires, caractéristiques d'une cinétique apparente d'ordre 1, principalement pour des temps inférieurs à 180 min. Au bout de ce temps, le pourcentage de décoloration de l'Orange G est de 77,6 %.

La constante apparente de vitesse k_{app} qui correspond à la pente de la droite représentant $\ln(C/C_0) = f(t)$ est de : $k_{app} = 0.0083 \text{ min}^{-1}$

On rappelle que :

C_0 est la concentration initiale de polluant ;

C est la concentration après un temps t d'irradiation ;

k_{app} est la constante de vitesse pour une cinétique de premier ordre.

Cependant pour des temps supérieurs à 180 min, on observe un écart assez important à la linéarité. Celui-ci pourrait résulter d'une concurrence au processus d'adsorption entre le polluant et les quelques intermédiaires de dégradations formés.

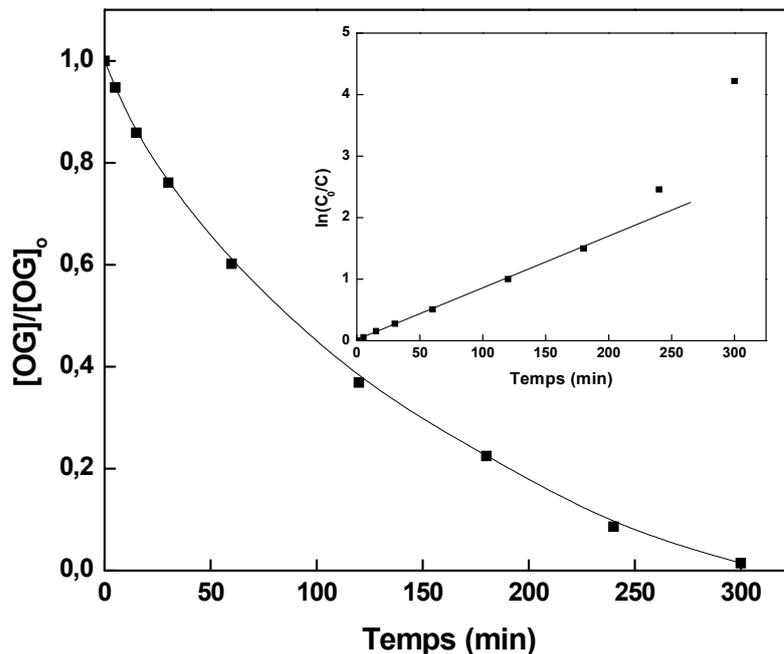


Figure IV. 3: Cinétique de disparition de l'OG (50 mg. L^{-1}) en présence de TiO_2 (1000 mg. L^{-1}); $300 \text{ nm} < \lambda_{irr} < 450 \text{ nm}$

IV.3. Influence de quelques paramètres

IV.3.1. Influence de la masse de TiO₂ sur la vitesse de réaction

Dans un photoréacteur statique ou dynamique, la vitesse initiale de réaction est directement proportionnelle à la masse de catalyseur. Cela indique que le système catalytique est vraiment hétérogène. Cependant, à partir d'une certaine valeur de concentration en catalyseur, la vitesse de réaction devient indépendante de la masse en catalyseur. Cette limite dépend de la géométrie et des conditions de travail du photoréacteur. En effet, pour une quantité bien définie du TiO₂, il est nécessaire de bien connaître la surface de catalyseur effectivement irradiée. Quand la concentration en catalyseur est très grande, la lumière atteint difficilement le cœur du réacteur.

La nécessité d'optimiser la concentration en catalyseur est lié au fait que la radiation incidente dans le photoréacteur doit être complètement absorbée par le photocatalyseur et ceci dépend donc de la nature du solide et des caractéristiques géométriques du photoréacteur [Malato *et coll.*, 1997 ; Piscopo., 2002] ainsi :

- si la lampe est immergée dans le réacteur et si le chemin optique est faible (quelques mm), la concentration optimale en TiO₂ peut être très grande (environ plusieurs grammes par litre de solution). Dans les autres cas, plusieurs centaines de mg sont nécessaires pour un chemin optique de quelques cm ;
- si la lampe est à l'extérieur du réacteur, la concentration en catalyseur appropriée est de 1 à 2 g/L.

Dans tous les cas, un effet d'écran se produit quand la concentration en TiO₂ est trop élevée. La vitesse de réaction diminue à cause d'une opacité de la solution qui empêche le catalyseur d'être illuminé. Dans les processus photocatalytique en suspension, la quantité du TiO₂ est un paramètre important qui a été intensivement étudié [Assabane *et coll.*, 2000]. Quand la concentration en catalyseur est très élevée, la turbidité empêche la pénétration de lumière dans le réacteur. De plus, la taille des particules a aussi une influence sur l'opacité de la solution.

Les expériences concernant l'influence de la masse du TiO₂ ont été réalisées avec les quantités de TiO₂ de : 100 ; 250 ; 500 ; 1000 et 2000 mg. L⁻¹. Dans le domaine de masse, la vitesse de décoloration de l'OG augmente quand la masse de TiO₂ augmente ;

jusqu'à une concentration de l'ordre de 1000 mg. L^{-1} . Pour des concentrations plus élevées de catalyseur, la vitesse de décoloration reste pratiquement constante (Figure IV.4).

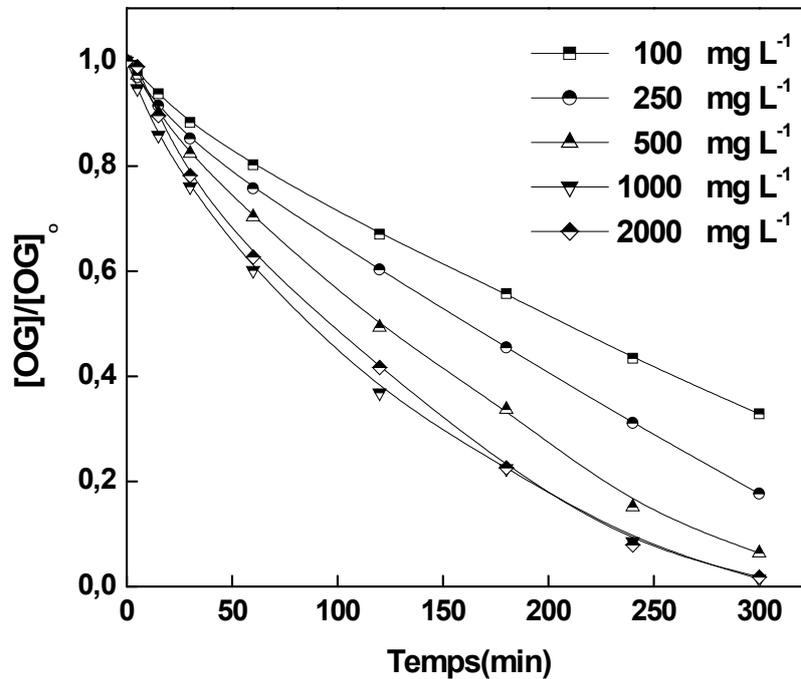


Figure IV. 4: Décoloration de l'OG pour différentes masses de TiO_2 dans les suspensions aqueuses irradiées.

(m_{TiO_2} variant entre 100 et 2000 mg. L^{-1} , $[\text{OG}] = 50 \text{ mg. L}^{-1}$).

Les résultats montrent donc que les vitesses initiales de décoloration de l'OG sont proportionnelles à la concentration de dioxyde de titane. Ce comportement est une conséquence d'une augmentation de la surface de particules à illuminer, produisant ainsi une plus grande quantité de paires "électron-trou" et donc une plus grande quantité de HO^\bullet . Néanmoins, un plateau est obtenu au-delà d'une concentration en TiO_2 égale 1000 mg. L^{-1} . Cette concentration est une masse limite de photocatalyseur qui correspond à l'absorption complète des photons provenant de la source lumineuse.

Dans le reste des expériences, on a donc fixé la concentration du catalyseur à une valeur optimale de 1000 mg. L^{-1} (Figure IV.5).

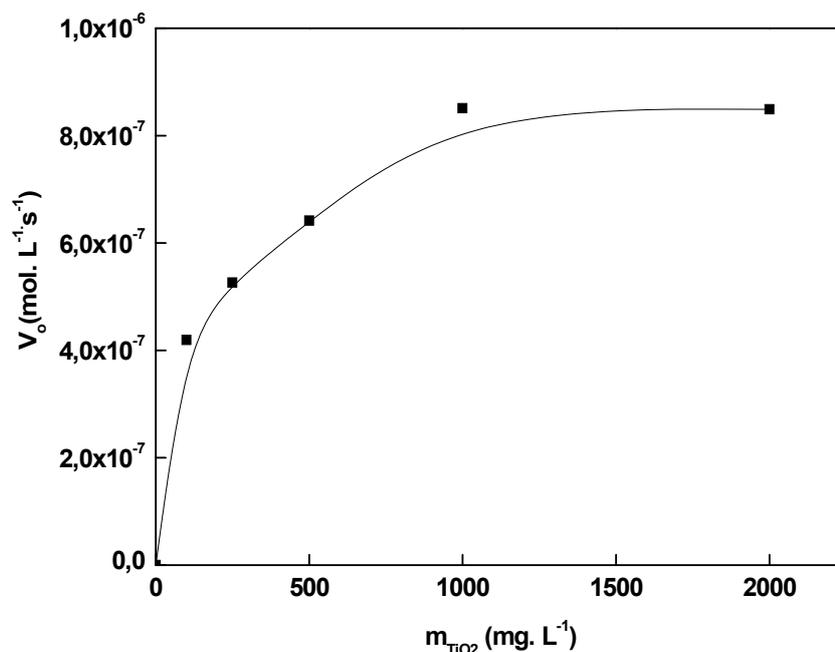


Figure IV. 5: Influence de la masse du TiO_2 sur la vitesse d'oxydation.
 (m_{TiO_2} variant entre 100 et 2000 mg. L⁻¹, $[OG] = 50$ mg. L⁻¹).

IV.3.2. Influence de la concentration initiale

L'étude de la cinétique de réaction photocatalytique de l'Orange G en fonction de la concentration initiale a été menée en faisant varier celle-ci de 5 à 60 mg. L⁻¹.

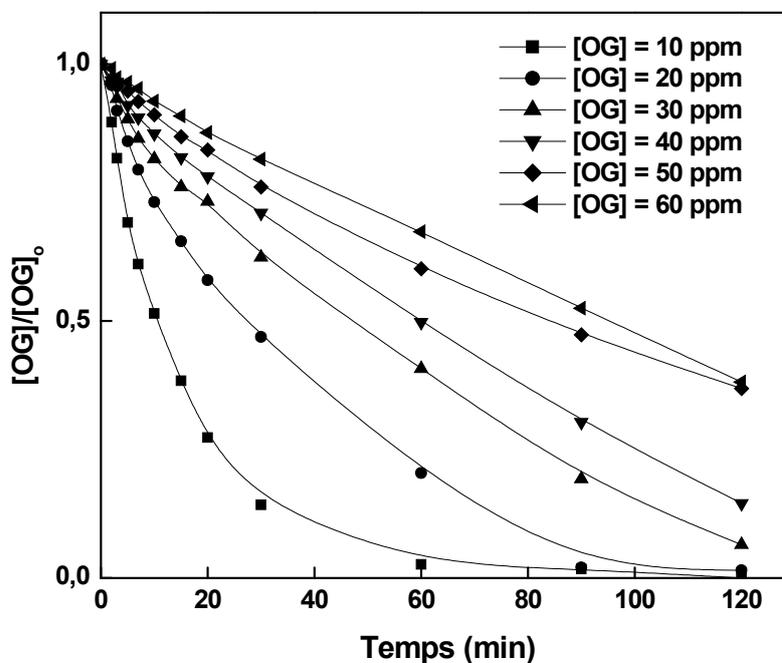


Figure IV. 6 : Cinétique de décoloration de l'OG à différentes concentrations initiales en présence de TiO_2 (1000 mg. L⁻¹).

Ces variations sont représentées en Figure IV.6 et montrent que le colorant irradié est éliminé pour toute la gamme de concentration utilisées. A cet effet, on constate que plus la dose augmente en substrat plus le temps final de décoloration augmente. Ce qui peut s'expliquer par une forte concurrence du colorant envers les entités photoactives tels que : les radicaux HO \cdot , les trous positifs h $^+$ et l'anion superoxyde O $_2^{\cdot-}$.

a) Approche cinétique de pseudo-premier ordre

La dégradation de l'OG peut être interprétée selon une loi cinétique de pseudo 1^{er} ordre. Comme nous l'avons indiqué précédemment, dans un milieu dilué ($1 \gg K_{OG} \cdot [OG]_o$) la cinétique suit une réaction d'ordre 1, soit sous forme intégrée :

$$\ln [OG]_o/[OG]_t = k_{app} \cdot t$$

La Figure IV.7 illustre la parfaite application de cette simple loi et montre clairement l'effet de la concentration initiale sur la vitesse d'élimination du composé.

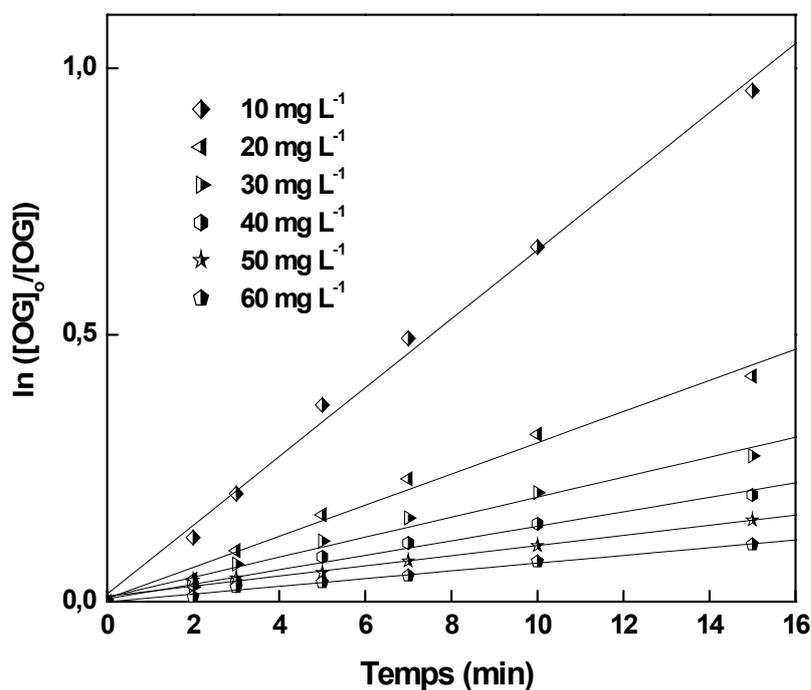


Figure IV. 7: Représentation de la dégradation de l'OG selon un modèle cinétique de premier ordre apparent

($m_{TiO_2} = 1000 \text{ mg. L}^{-1}$, $[OG]_o$ variant entre 10 et 60 mg. L^{-1})

Selon le Tableau IV.2, la constante de vitesse de dégradation diminue lorsque la concentration du substrat augmente.

Tableau IV. 2: Constantes de vitesse apparente de dégradation de l'OG par photocatalyse, ($[TiO_2] = 1000 \text{ mg. L}^{-1}$; $[OG]_o = 10 \text{ à } 60 \text{ mg. L}^{-1}$).

Concentration de l'OG (mg. L ⁻¹)	Constante apparente (min ⁻¹)
10	$7,4 \times 10^{-2}$
20	$3,33 \times 10^{-2}$
30	$2,34 \times 10^{-2}$
40	$1,62 \times 10^{-2}$
50	$1,25 \times 10^{-2}$
60	$7,68 \times 10^{-3}$

La Figure IV. 8 qui représente l'évolution de la vitesse initiale pour diverses concentrations initiales en polluant, montre l'existence d'un palier (assimilable à une asymptote) pour les fortes concentrations. Ce genre de situation est observable lors de la dégradation des polluants organiques par TiO₂/UV.

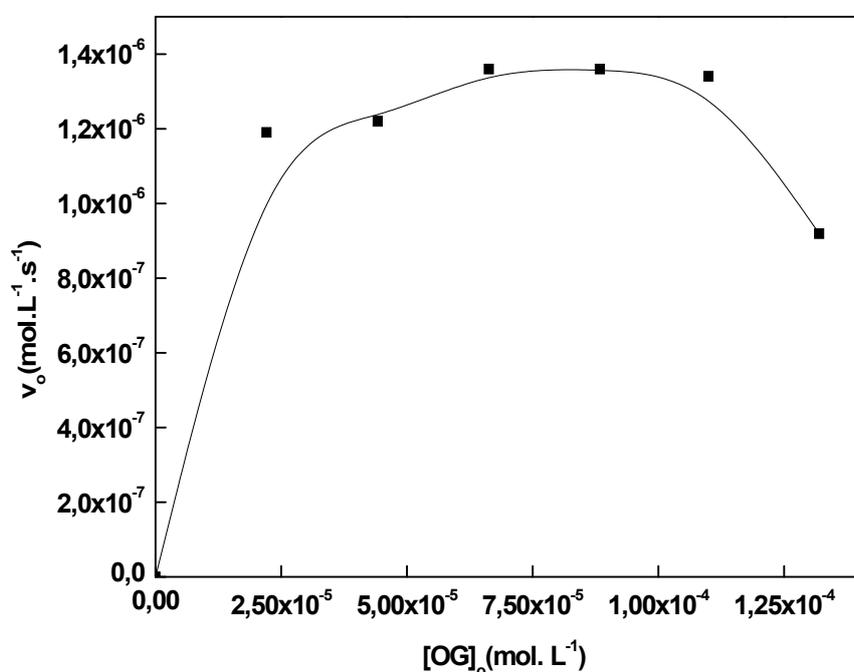


Figure IV. 8: Représentation de la vitesse initiale de dégradation de l'OG en fonction de la concentration initiale de l'OG.

($m_{TiO_2} = 1000 \text{ mg. L}^{-1}$, $[OG]_o$ variant entre 10 et 60 mg. L⁻¹)

Cependant, au-delà d'une concentration en colorant d'environ 50 mg. L⁻¹, on constate une diminution de la vitesse initiale de décoloration. Une même observation a été notée lors de l'étude de la photocatalyse du Remazol Black 5 (RB5) [Sahel *et coll.*, 2007]. Selon ces mêmes auteurs (Sahel *et coll.*, 2007), cette diminution est expliquée par l'absorption de la lumière par le colorant lui-même ; empêchant ainsi l'absorption du rayonnement par les particules de TiO₂. Ce qui donc réduit, considérablement la production d'espèces actives comme les radicaux HO[•] et O₂^{•-} et donc l'efficacité de ce photocatalyseur.

b) Etude du modèle Langmuir – Hinshelwood

Le modèle cinétique de Langmuir-Hinshelwood est largement admis pour décrire la cinétique de réaction de l'oxydation photocatalytique des polluants organiques [Muruganandham *et coll.*, 2006 ; Toor *et coll.*, 2006]. Le résultat représenté sur la Figure IV.8 peut indiquer le choix des concentrations en colorant à prendre lors de la modélisation par l'équation de Langmuir-Hinshelwood, sans toutefois dépasser une valeur maximale. Celle-ci doit être inférieure à 50 mg. L⁻¹ pour notre travail.

Selon l'équation de Langmuir-Hinshelwood, il est possible de relier les vitesses initiales de dégradation d'un composé à la concentration initiale par :

$$v_o = \frac{k_{OG} \cdot K_{OG} \cdot [OG]_o}{1 + K_{OG} \cdot [OG]_o} \tag{VI. 4}$$

Où:

v_o : vitesse initial de la réaction de dégradation.

k_{OG} : la constante de la vitesse de réaction.

K_{OG} : le coefficient d'équilibre d'adsorption.

$[OG]_o$: la concentration initiale de l'Orange G.

soit, en linéarisant:

$$\frac{1}{v_o} = \frac{1}{k_{OG} \cdot K_{OG} [OG]_o} + \frac{1}{k_{OG}} \tag{IV.5}$$

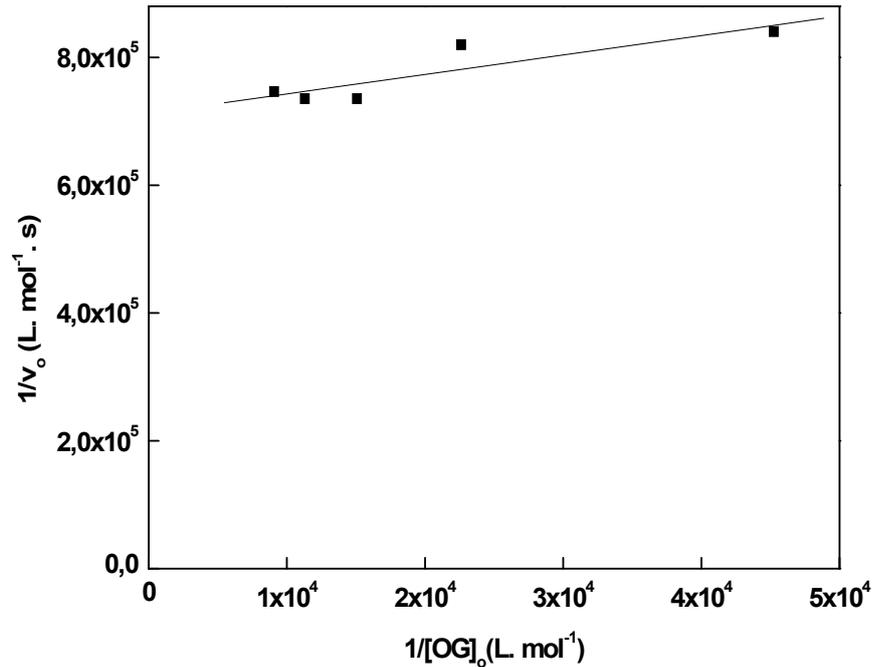


Figure IV. 9: Inverse de la vitesse initiale de dégradation de l'OG en fonction de l'inverse de la concentration initiale de l'OG.

($m_{TiO_2} = 1000 \text{ mg. L}^{-1}$, $[OG]_o$ variant entre 10 et 60 mg. L^{-1})

Les valeurs de l'ordonnée à l'origine ($1/k_{OG}$) et de la pente ($1/k_{OG} \cdot K_{OG}$) peuvent être déterminées à partir du tracé $1/v_o = f(1/[OG]_o)$. Les valeurs obtenues pour k_{OG} et K_{OG} sont $1,4 \cdot 10^{-6} \text{ mol. L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ et $2,3 \cdot 10^5 \text{ L. mol}^{-1}$, respectivement (Figure IV.9). La première valeur k_{OG} correspond à la vitesse de dégradation de l'OG à la surface du TiO_2 et la seconde au coefficient d'équilibre K_{OG} de la photoadsorption de l'OG.

Par ailleurs, les résultats obtenus dans la Figure IV.7 permettent également d'obtenir les valeurs de k_{OG} et K_{OG} .

En reprenant l'équation de Langmuir-Hinshelwood, il est possible d'écrire

$$v_o = \frac{k_{OG} \cdot K_{OG} \cdot [OG]_o}{1 + K_{OG} \cdot [OG]_o} = k_{app} [OG]_o \quad \text{VI.6}$$

avec

$$k_{app} = \frac{k_{OG} \cdot K_{OG}}{1 + K_{OG} \cdot [OG]_o} \quad \text{VI.7}$$

soit, après modifications

$$\frac{1}{k_{app}} = \frac{1}{k_{OG}} + \frac{1}{k_{OG} \cdot K_{OG}} [OG] \quad \text{IV.8}$$

Cette dernière expression montre que $1/k_{app}$ doit varier linéairement avec $[OG]$. C'est effectivement ce qui a été obtenu. À partir de la régression linéaire, on peut de nouveau calculer les paramètres k_{OG} et K_{OG} à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine. Les résultats de ce calcul sont $k_{OG} = 1,54 \cdot 10^{-6} \text{ mol. L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ et $K_{OG} = 3 \cdot 10^5 \text{ L. mol}^{-1}$ et sont en excellent accord avec les données précédemment calculées en utilisant les vitesses initiales (Figure IV.10- (A) et (B)).

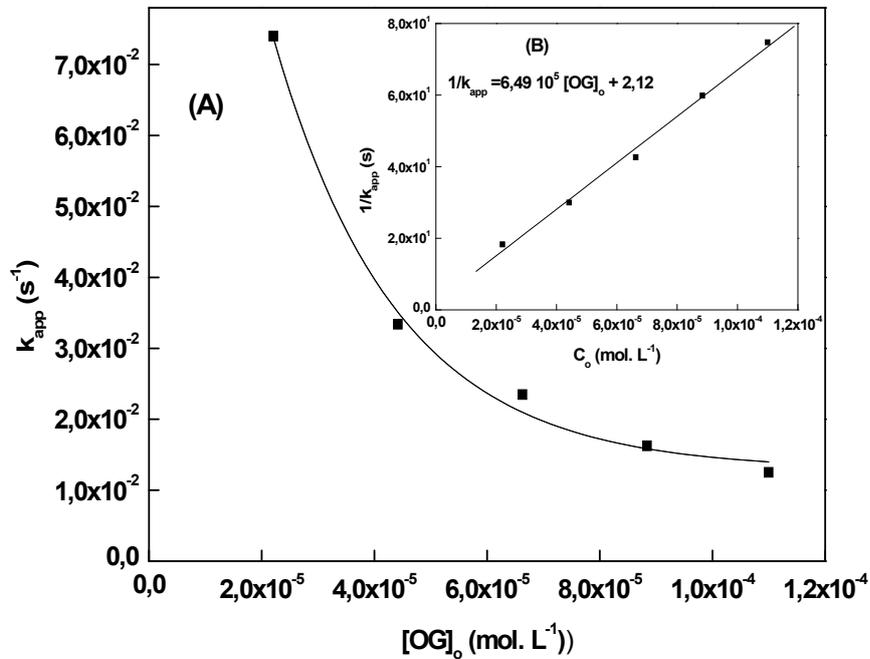


Figure IV. 10: (A)- Représentation graphique des variations de k_{app} en fonction de la concentration initiale de l'OG. (B)- Graphique de $1/k_{app}$ en fonction de $[OG]_o$.
($m_{TiO_2} = 1000 \text{ mg. L}^{-1}$, $[OG]_o$ variant entre 10 et 60 mg. L^{-1})

Ces résultats indiquent donc que :

- la constante de vitesse de disparition k_{OG} de l'OG obtenue en présence du photocatalyseur TiO_2 P25 n'est pas absolue car elle dépend des conditions opératoires.

- la constante d'adsorption K_{OG} de notre substrat permet d'estimer en bonne approximation le taux de recouvrement de colorant sur la surface du semi conducteur à l'instant initiale. Ainsi, pour une concentration de l'ordre de 50 mg. L^{-1} un calcul simple conduit respectivement a un taux de recouvrement de $96,22 \%$. Cependant la valeur élevée de ce taux de recouvrement atteste la faible diffusion des sous-produits dans le cas de l'OG.

c) Détermination du taux de recouvrement θ

Le taux de recouvrement (θ) de la surface peut être évalué par la relation suivante:

$$\theta = \frac{K_{OG} [OG]_o}{1 + K_{OG} [OG]_o} \quad \text{IV.9}$$

K_{OG} : est le coefficient d'équilibre d'adsorption.

Les résultats obtenus sont présentés dans la Figure IV.11. Ces résultats montrent que le taux de recouvrement de la surface augmente avec la concentration initiale, favorisant largement la dégradation du substrat par les espèces photogénérées [Azizi., 2008].

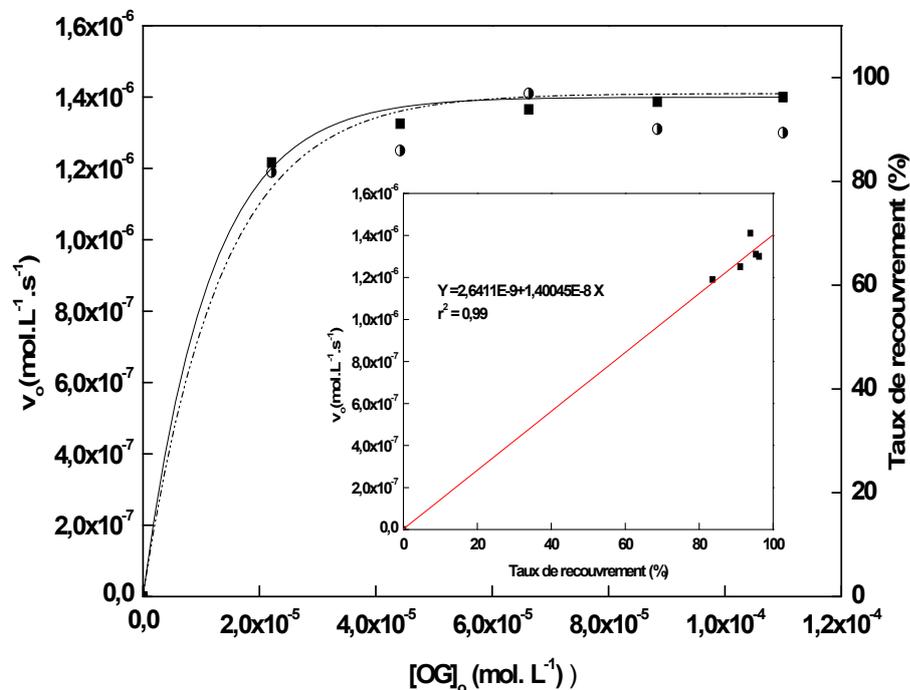


Figure IV. 11: Variation de la vitesse initiale de décoloration de l'OG en fonction du taux de recouvrement de la surface de TiO_2

L'examen de la Figure IV.11 montre que la vitesse initiale et le pourcentage de recouvrement sont pratiquement confondus. Ce qui démontre que cette vitesse initiale correspond bien à la saturation de la surface du photocatalyseur. Celle-ci pourrait être exprimée par la relation $v_o = k.\theta$ (ce qui signifie qu'un facteur de proportionnalité relie v_o et θ (Figure IV.11-en insertion).

IV.3.3. Effet de la nature de semi-conducteur

Dans cette étude, nous avons testé, en plus du Dégussa P25, quelques semi-conducteurs de différents types de TiO_2 Tiona PC (PC 50, 100, 105 et 500) afin de comparer leur activité photocatalytique vis-à-vis de la dégradation de l'OG.

La Figure IV. 12 présente la disparition de l'Orange G en présence de différents types de bioxyde de titane. Il ressort que le TiO_2 Degussa P25 possède une meilleure activité photocatalytique, comme cela a d'ailleurs été mentionné par d'autre auteurs (Amine-Khodja *et coll.*, 2005 ; Gumy *et coll.*, 2006 ; Haque et Muneer ., 2006).

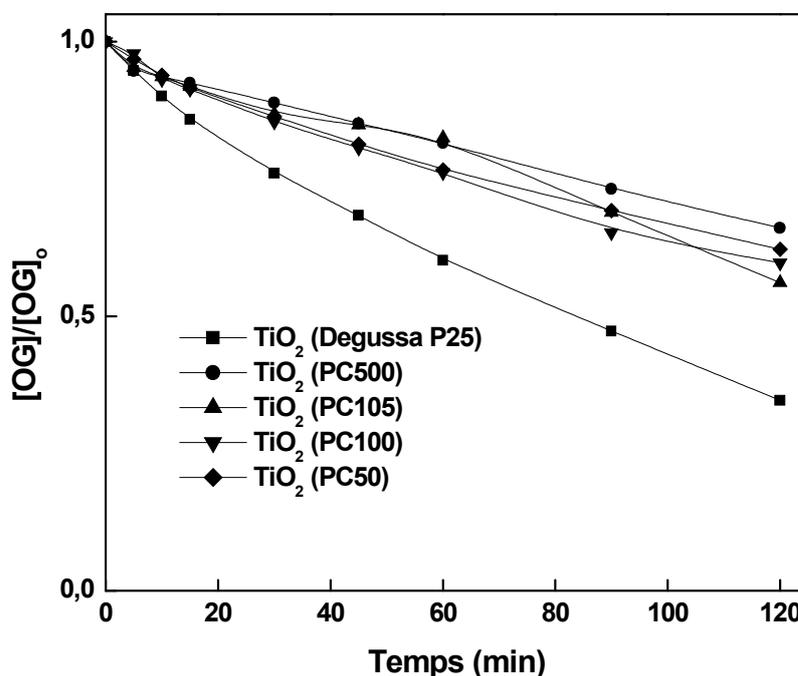


Figure IV. 12: Cinétique de la photodégradation de $[OG] = 50 \text{ mg. L}^{-1}$ par différents types de TiO_2 (1000 mg. L^{-1})

Cette meilleure efficacité du P25, pourrait être liée à sa composition. En effet, le TiO₂-P25 contient une proportion de 80 % anatase et 20 % rutile. L'énergie de la bande interdite du rutile est 3,05 eV et correspond à une longueur d'onde d'absorption maximale de 420 nm, tandis que pour l'anatase, l'énergie de cette bande est de 3,23 eV et correspond également à une longueur d'onde 387,5 nm. L'énergie nécessaire est donc plus faible pour la forme rutile [Nguyen., 2007].

Cependant, la forme anatase est plus intéressante en raison de sa plus grande activité photocatalytique, qui provient donc de la durée de vie plus longue de l'état excité et de l'adsorption de l'oxygène sur une surface plus élevée.

Toutefois, dans quelques études plus récentes, il a pu être relevé que l'activité photocatalytique de TiO₂ n'augmentait pas avec la proportion d'anatase. Cette efficacité optimale, pour une composition de 80/20 anatase/rutile, a déjà été observée [Litter., 1999]. En effet, l'énergie de la bande de conduction de l'anatase est à peu près 0,18 eV plus grande que celle du rutile tandis que les énergies de la bande de valence sont identiques [Nguyen., 2007].

L'électron (e⁻) sur la bande de conduction de l'anatase peut être promu sur le rutile qui a un niveau d'énergie inférieur, empêchant ainsi la recombinaison entre des électrons et trous (Figure IV.13).

Une autre explication pourrait être attribuée à la composition du P25 qui se trouve constitué de nano-cristallites de rutile dispersé dans une matrice d'anatase [Hurum *et coll.*, 2003 ; Qamar *et coll.*, 2005]. La bande interdite étant plus petite pour le rutile, elle capterait les photons produisant des paires d'électron-trou. Le transfert d'électron s'effectuerait à partir de la bande de conduction du rutile aux pièges d'électron dans la phase de l'anatase. La recombinaison serait ainsi inhibée, permettant au trou de se déplacer à la surface de la particule et de réagir.

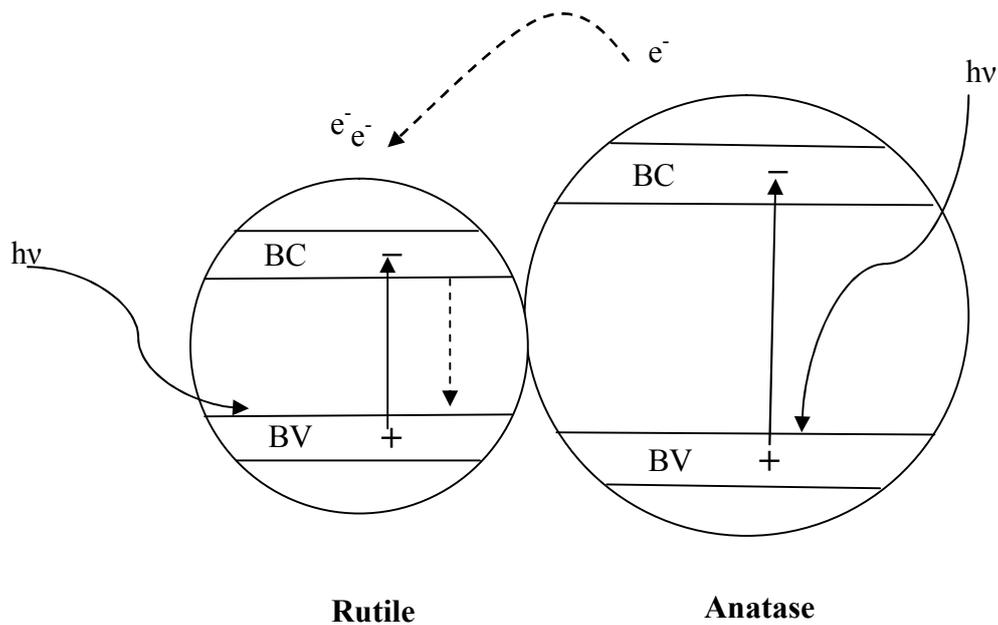


Figure IV. 13: Transfert d'électron du niveau de grande énergie dans la bande de conduction de l'anatase au niveau plus bas dans la bande de conduction du rutile

Il est également intéressant de comparer les réactivités des autres types de TiO_2 Tiona PC. En effet, au sein de la série "Tiona", les semi conducteurs PC500, PC105, PC100, PC50 ont sensiblement la même réactivité photocatalytique.

Ces résultats confirment que la surface spécifique n'est pas le seul facteur qui influe sur l'activité photocatalytique mais que la structure et l'état de la surface ont aussi un rôle fondamentale.

IV.3.4. Influence du pH initial

Le pH est une variable opérationnelle importante dans le traitement des eaux usées. Dans les systèmes de dégradation photocatalytique, la valeur du pH est aussi un des facteurs qui influence le taux de dégradation. D'une façon générale, lorsqu'un composé est partiellement ionisé ou porteur de charges, il faut considérer les interactions électrostatiques qui peuvent avoir lieu entre le TiO_2 et ce composé, où le support de TiO_2 et ce composé. Elles sont fonction du pH de la solution à traiter, du PCZ (point de charge zéro), du matériau adsorbant et du ou des pKa du composé à adsorber.

L'influence du pH sur les cinétiques de décoloration de l'Orange G par photocatalyse a été étudiée dans des milieux de pH différents : 2,75 à 9,5 unités. Le pH a été ajusté par

addition d'acide chlorhydrique pour les milieux acides et par addition de soude pour les milieux basiques. Les irradiations ont été réalisées pour des solutions de concentration initiale en OG de 50 mg. L^{-1} et en présence de 1000 mg. L^{-1} de TiO_2 (Degussa P25) à $T = 20 \pm 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$.

La Figure IV. 14 permet de comparer les taux de décoloration de l'OG pour différentes valeurs de pH.

D'après ces résultats on constate que le processus est rapide aux pH basiques, faible aux pH acides et pratiquement constant dans le domaine de pH compris entre 5,75 et 7.

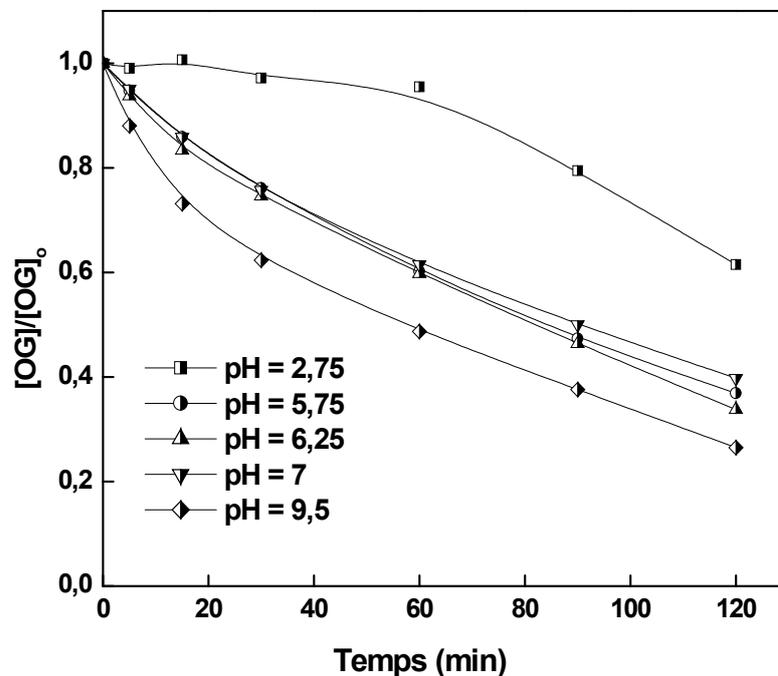


Figure IV. 14: Influence du pH sur la photocatalyse de $[\text{OG}] = 50 \text{ mg. L}^{-1}$ en présence de TiO_2 Degussa P25 (1000 mg. L^{-1}).

Par ailleurs, la Figure IV.15 représente l'évolution de la constante cinétique apparente (k_{app}) de décoloration en fonction du pH.

Cette courbe est en effet constituée de trois phases :

- la première caractérisée par un accroissement de k_{app} pour un pH compris entre 2,75 et 5,75.

- la seconde caractérisée par un court pseudo plateau et une constante apparente ne variant presque pas, pour un domaine de pH allant de 5,75 à 7.
- la troisième marquée par un accroissement sensible de cette constante pour un intervalle de pH allant de 7 à 9,5 ($7 < \text{pH} < 9,5$).

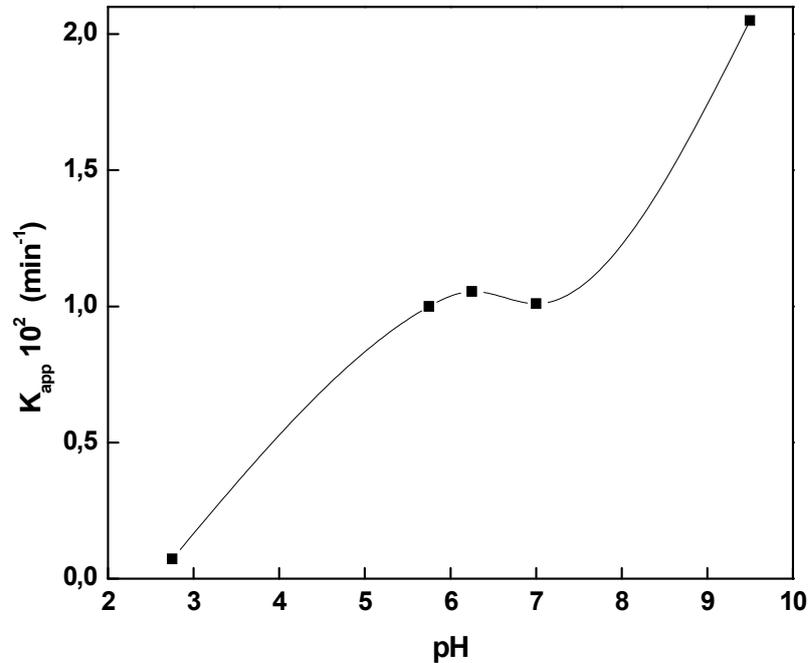


Figure IV. 15: Effet du pH sur la constante apparente de dégradation de l'OG.

Un tel résultat ne peut être expliqué qu'en tenant compte de deux sources principales de l'oxydation photocatalytique de l'OG : les trous positifs et les radicaux HO[•]. D'ailleurs, ces radicaux contribuent pour une large part au processus de dégradation de l'OG.

Plusieurs voies de formation de ces radicaux ont été rapportées :

- ❖ dans le domaine de pH compris entre 5,75 et 7, ni les HO[•] ni les H⁺ ne sont en concentrations importantes. Ce qui pourrait être attribué au "pH_{pcz}" du TiO₂ (pH = 6,3). (Figure IV. 16). Néanmoins, il y a toujours production de radicaux HO[•] via la réaction suivante :



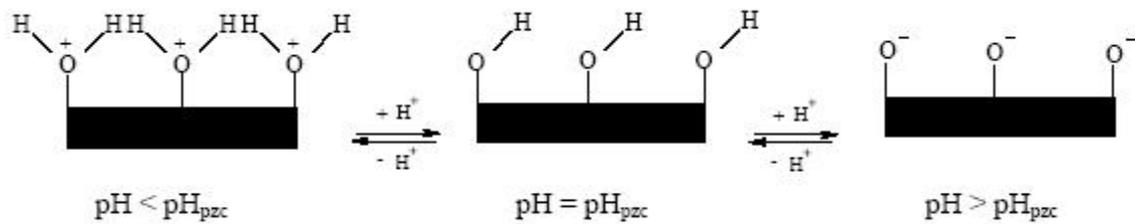


Figure IV.16 : Modification de la charge de surface du TiO_2 en fonction du pH.

- ❖ dans le domaine très acide, la surface du semi conducteur est chargée positivement [Jaffrezic *et coll.*, 1986] en raison de la fixation de H_3O^+ du milieu. Le mécanisme de formation des HO^\bullet est ralenti quelque peu et conduit à une baisse de leur efficacité dans le processus de décoloration. Celle-ci reprend dès lors que le pH augmente.
- ❖ dans le domaine basique, on observe qu'un autre mécanisme de formation des HO^\bullet intervient et contribue sensiblement à la photodécoloration de l'OG. En effet ces ions sont adsorbés en concentrations plus élevées à la surface. Etant négatifs, ils sont fortement attirés par les trous positifs avec lesquels ils réagissent en cédant un électron suivant la réaction :



Donc, l'alcalinisation du milieu réactionnel conduit à la génération d'une source supplémentaire de radicaux hydroxyles, probablement plus efficaces que ceux produits en milieu naturel et entraînant finalement l'effet accélérateur voulu [Terzian *et coll.*, 1991].

Nos résultats indiquent que la cinétique de la phototransformation catalytique de l'OG est basée sur le rendement de production des radicaux HO^\bullet et non pas par la nature du substrat ainsi que la nature électrostatique des particules de TiO_2 . Ces résultats corroborent donc bien avec ceux présentés dans la littérature [D'Oliveira *et coll.*, 1990 ; D'Oliveira *et coll.*, 1993 ; Terzian *et coll.*, 1995].

IV.3.5. Influence des anions inorganiques

Les analyses physicochimiques des eaux ont souvent révélé la présence des ions Cl^- , NO_3^- et HCO_3^- , avec des teneurs dépendant de la nature de l'effluent, ainsi que du site où sont effectués les prélèvements [Chen *et coll.*, 1997].

Le présent paragraphe est consacré à l'étude de l'influence des chlorures, carbonates et nitrates sur la cinétique de disparition de l'OG initiée par photoexcitation du TiO_2 .

Pour évaluer l'effet de leur présence dans le milieu, un mélange de l'Orange G et de bioxyde de titane en présence des sels inorganiques, est irradié à température ambiante et au pH naturel du mélange.

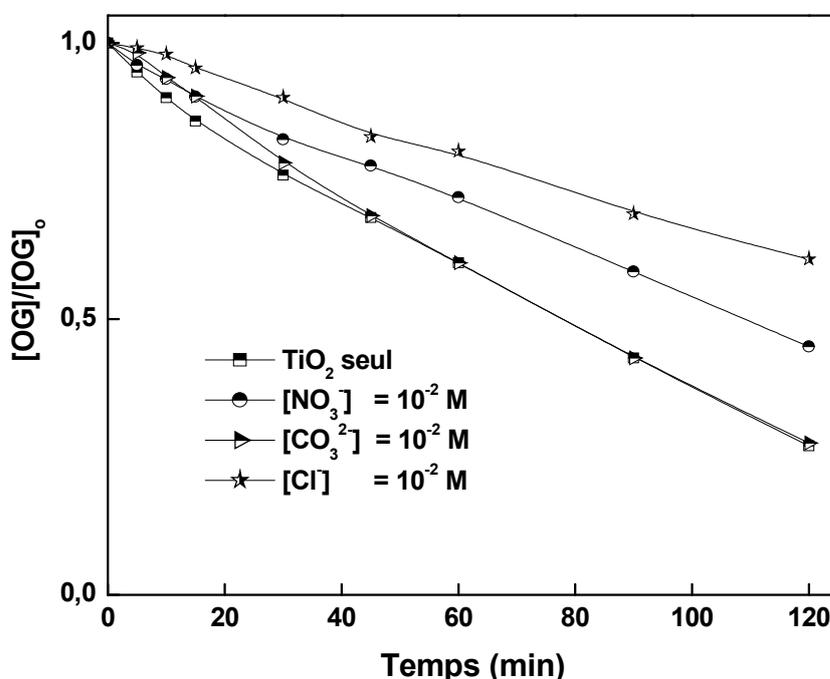


Figure IV. 17: Influence des anions NO_3^- , CO_3^{2-} , Cl^- sur la disparition de l'Orange G (50 mg. L^{-1}) en présence de TiO_2 (1000 mg. L^{-1}).

La Figure IV.17 montre l'effet des ions chlorures, carbonates et nitrates sur la photocatalyse de l'Orange G.

Il ressort de cette étude que la présence des ions précités, ralentissent le processus de décoloration de l'OG, particulièrement pour les chlorures et les nitrates, ce qui se traduit par une baisse du taux de décoloration à 39 % et 47,7 % respectivement. Tandis qu'un taux égal à 63,13 % à été noté en présence de TiO_2 seul et pour un temps de 120 min.

Cette effet peut être expliqué par :

- une compétition pour l'adsorption entre le substrat et les ions.
- par un blocage complet ou partiel des sites actifs du photocatalyseur [Low *et coll.*, 1991 ; Lucas Vaz *et coll.*, 1998).

De plus il convient de mentionner que dans le cas des chlorures, ils peuvent piéger les radicaux hydroxyles selon la réaction suivante [Assabbane *et coll.*, 2000] :



Il a été montré également que les radicaux Cl^\bullet peuvent jouer un rôle positif dans le processus de dégradation et également un rôle négatif dans la formation des composés organiques chlorés, lesquels sont connus comme des substances très nuisibles [Kiwi *et coll.*, 2000].

IV.3.6. Influence des accepteurs d'électron

Dans les réactions de transformation photocatalytique en présence de TiO_2 , l'étape limitante principale est la recombinaison "électron-trou" (e^- / h^+) qui va conduire à une perte d'énergie et par conséquent à l'obtention d'un rendement quantique faible. La prévention de la recombinaison "électron-trou" devient donc très importante.

Depuis quelques années, de nombreux chercheurs on constaté que l'ajout d'accepteurs d'électrons permet de réduire ce phénomène [D'Oliveira., 1993 ; Muneer *et coll.*, 2001 ; San *et coll.*, 2001 ; Muneer *et coll.*, 2002 ; Amine-khodja *et coll.*, 2006 ; Murughandham et Swaminathan., 2006 ; Qamar *et coll.*, 2006 ; Chen *et coll.*, 2007]. En effet, la recombinaison "électron-trou" peut être réduite par l'addition d'accepteurs d'électrons, tels que H_2O_2 et $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$. L'addition de ces accepteurs d'électron augmente le taux de dégradation de la molécule organique par :

- ✓ réduction de la recombinaison "électron-trou", en captant l'électron de la bande de conduction selon l'équation :



- ✓ augmentation de la concentration des radicaux hydroxyles dans le milieu réactionnel selon aussi l'équation :



✓ production d'autres espèces oxydantes ($\text{SO}_4^{\bullet-}$) dans le cas de l'utilisation des persulfates [Wardman *et coll.*, 1989].



Nous avons donc jugé utile d'examiner l'influence de deux accepteurs comme H_2O_2 et $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ sur la décoloration photocatalytique de l'Orange G.

IV.3.6.1. Influence du peroxyde d'hydrogène

La Figure IV.18 montre l'effet de H_2O_2 sur la cinétique de dégradation de l'Orange G photocatalysée par le TiO_2 .

L'expérience montre que l'addition de peroxyde d'hydrogène en photocatalyse hétérogène accélère le processus de décoloration de l'OG où le taux de dégradation et le temps de demi-réaction sont respectivement multipliés par les facteurs 1,5 et 2 ($[\text{H}_2\text{O}_2] = 10^{-2} \text{ mol. L}^{-1}$).

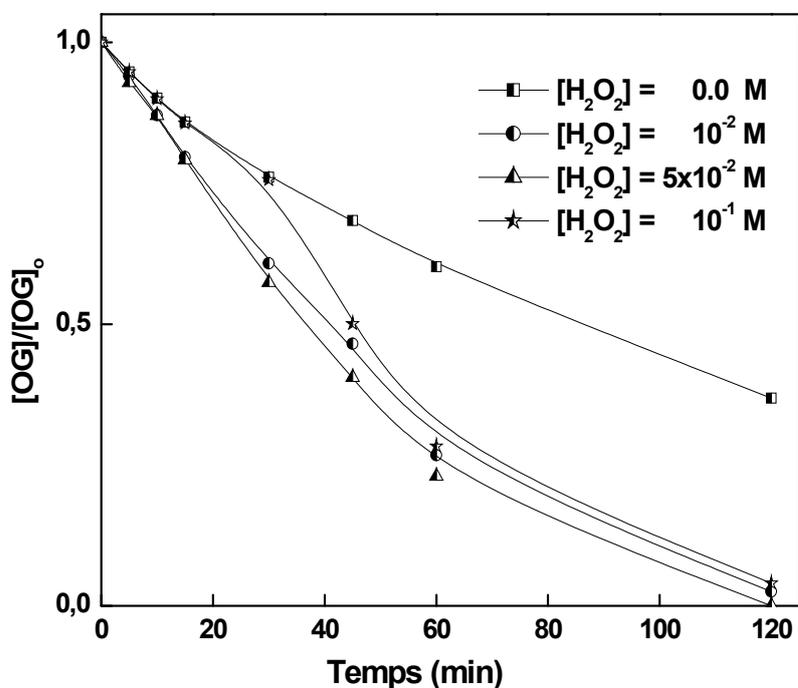
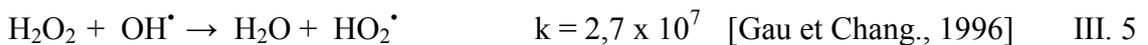


Figure IV.18 : Influence de l'ajout de H_2O_2 sur la cinétique de décoloration de $[\text{OG}] = 50 \text{ mg L}^{-1}$ en présence de TiO_2 Degussa P25 (1000 mg. L^{-1}).

Les vitesses de dégradation par TiO₂/UV augmentent en présence de faible concentration en peroxyde d'hydrogène en accord avec les réactions (IV.16) et (IV.13). Toutes ces réactions indiquent le mode de réaction des radicaux HO[•] avec l'OG selon:



Cependant, Les vitesses de dégradation de l'OG diminuent pour des concentrations en H₂O₂ plus importantes, comme prévues par les réactions suivantes :



Cette inhibition a donc deux origine : (i) la consommation en phase liquide de radicaux hydroxyles, aux dépens de leur réaction avec le polluant organique (III. 5), (ii) l'adsorption de H₂O₂ qui réagit avec les trous (VI.17 et VI.18)

Ces données indiquent que le peroxyde d'hydrogène peut avoir deux effets antagonistes : le premier serait de promouvoir la dégradation des polluants organiques et le second serait d'inhiber cette même dégradation par effet de piège des radicaux hydroxyle. Par conséquent, le peroxyde d'hydrogène devrait être ajouté à une concentration optimale pour obtenir la dégradation la plus efficace. Les résultats obtenus par d'autres équipes ont confirmé ce phénomène [Muruganandham *et coll.*, 2006 ; Dionysiou *et coll.*, 2004].

IV.3.6.2. Influence des persulfates

Comme illustré dans la Figure IV.19, l'introduction de S₂O₈²⁻ dans le milieu réactionnel accélère la dégradation photocatalytique de l'OG. Ce résultat est conforme aux prévisions et confirme une fois de plus les propriétés accélératrices du S₂O₈²⁻.

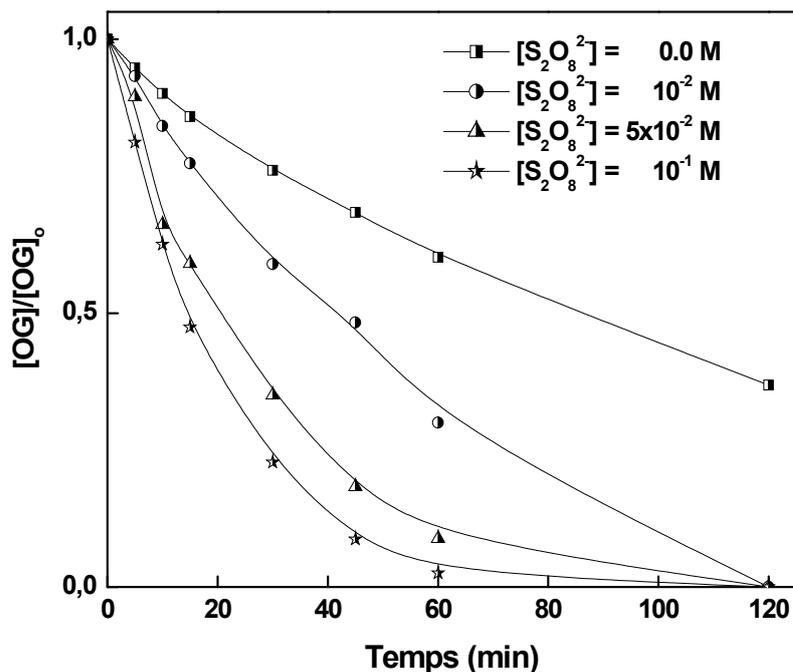


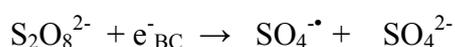
Figure IV. 19: Influence de l'ajout des persulfates sur la cinétique de décoloration de $[OG] = 50 \text{ mg. L}^{-1}$ en présence de TiO_2 Degussa P25 (1000 mg. L^{-1}).

En se référant sur cette même figure, on observe que l'allure des deux courbes pour les concentrations 10^{-1} et $5 \times 10^{-2} \text{ M}$ est exponentielle, laissant prévoir que ce processus pourrait être bien représenté par une cinétique apparente d'ordre 1 dont les constantes apparentes et les temps de demi-réactions ($t_{1/2}$) augmentent et diminuent respectivement (Tableau IV.3).

Tableau IV. 3: La constante de vitesse apparente et le temps de demi-réaction de photodégradation de l'OG (50 mg. L^{-1}) en présence de $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$

$[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]$ (mol. L^{-1})	$k_{\text{app}} 10^2$	$t_{1/2}$ (min)
5×10^{-2}	3,7	20,73
10^{-1}	5	14,72

Ce résultat peut être dû à l'inhibition de la recombinaison "électron-trou" par l'addition des persulfates d'une part et d'autre part à la production d'autres espèces oxydantes $\text{SO}_4^{\bullet-}$ et HO^{\bullet} :





L'anion radical sulfate ($\text{SO}_4^{\bullet-}$) formé est un oxydant fort ($E_0 = 2,6 \text{ eV}$). Ce dernier, prend part aux réactions possibles avec les composés organiques. (i) en arrachant un atome d'hydrogène du carbone saturé. (ii) en l'ajoutant à un carbone non saturé ou aromatique et (iii) en enlevant un électron de l'anion carboxylate et de certaines molécules neutres [Low *et coll.*, 1991 ; Nasr *et coll.*, 1997 ; Sanchez., 2008]. Cependant, il peut réduire le processus de dégradation photocatalytique en éliminant le radical $\text{SO}_4^{\bullet-}$ selon la réaction [Kositzki *et coll.*, 2004].



IV.4. Conclusion

L'ensemble de ces résultats montre que :

- la cinétique de disparition de l'OG est correctement décrite par le modèle de Langmuir-Hinshelwood.
- la vitesse de disparition augmente avec la dose de TiO_2 dans le milieu, mais le surdosage n'est pas nécessaire pour l'amélioration du procédé car l'activité du photocatalyseur est limitée par son absorbance photonique et l'aggrégation de ces particules.
- l'acidification du milieu réactionnel ralentit considérablement la disparition de l'OG alors que son alcalinisation l'accélère.
- la présence des anions Cl^- , CO_3^{2-} et NO_3^- conduit à une inhibition partielle de la dégradation de l'OG. Ce résultat serait attribué soit à une compétition de réaction de l'OG et de l'ion vis-à-vis des radicaux hydroxyles ou autre espèce oxydante, soit à une concurrence d'adsorption du polluant et de ces ions ;
- l'addition de H_2O_2 et $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ améliore les performances de dépollution de la technique de photocatalyse. L'excès de H_2O_2 crée un effet d'autoinhibition qui annule l'effet accélérateur.
- les capacités photocatalytiques des TiO_2 Tiona PC sont moins bonnes que celles du Degussa P25, même s'ils présentent des surfaces spécifiques plus élevées.

Conclusion générale

Les études réalisées au cours de ce travail montrent que les procédés d'oxydation avancées sont efficaces pour le traitement des eaux polluées par des colorants de textile. Ces procédés ont été appliqués à la dégradation, en milieu aqueux, d'un colorant textile de la famille des azoïques, en l'occurrence l'Orange G (OG). Cette dégradation de colorant est effectuée par l'action oxydante des radicaux hydroxyles produits dans le milieu à traiter et par le radical sulfate formé par photolyse de solutions aqueuses en présence d'ions persulfate. Nos objectifs étaient de démontrer l'efficacité de ces procédés pour l'élimination de ce colorant et d'optimiser les paramètres expérimentaux affectant la vitesse de décoloration.

La photolyse UV ne permet de dégrader que les faibles concentrations de l'OG, elle peut être accélérée par l'augmentation de l'intensité du flux photonique et par l'ajout d'un photosensibilisateur qui est Acétone (10^{-1} mol. L⁻¹).

Le couplage H₂O₂/UV permet d'oxyder l'OG avec une dose optimale en oxydant pour obtenir une dégradation maximale de colorant ($[H_2O_2] = 10^{-2}$ mol. L⁻¹). Au delà de cette valeur on n'observe aucune amélioration de la vitesse de réaction en raison de l'ampleur prise par les réactions d'autoinhibition. La photolyse UV_{254nm} du persulfate permet la production du radical sulfate. Les expériences réalisées en présence de colorant ont montré que le procédé persulfate/UV a des capacités similaires à celles du procédé de photolyse du peroxyde d'hydrogène pour la dégradation de l'OG. Pour des concentrations initiales identiques en oxydant (10^{-2} mol. L⁻¹) les vitesses de décoloration de l'OG dans les systèmes H₂O₂/UV et S₂O₈²⁻/UV sont proches et que l'élimination est quasi-totale après 30 minutes. Cependant, les profils d'élimination du carbone organique sont différents où la minéralisation par les radicaux sulfate est de 31,6 %, alors qu'en présence de peroxyde d'hydrogène la minéralisation est de 16,7 %.

L'étude de dépollution des solutions de l'Orange G par le procédé de Fenton (système Fe²⁺/ H₂O₂) montre la capacité de ce système à décolorer l'OG. La fixation du pH à 3 a permis la stabilisation du peroxyde d'hydrogène dans le milieu et améliore la décoloration de l'OG par le procédé Fenton. Les capacités du réactif de Fenton sont renforcées par

L'augmentation de la concentration de Fe^{2+} ou de H_2O_2 où les concentrations optimales en Fe^{2+} et H_2O_2 , dans les systèmes de Fenton et Photo-Fenton sont respectivement 10^{-4} mol. L^{-1} et 10^{-2} mol. L^{-1} pour une concentration de l'OG égale à 50 mg. L^{-1} . Le procédé de Photo-Fenton conduit à une amélioration significative des performances sur procédé de Fenton. Ainsi, la décoloration est complète en 15 minutes, temps qui correspond à une décoloration de 91 % et 93 % pour les concentrations en Fe^{2+} égales à 10^{-5} mol. L^{-1} et 2×10^{-5} mol. L^{-1} respectivement.

Le persulfate agit sur l'OG dans le système $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{Fe}^{2+}/\text{UV}$ de manière semblable au H_2O_2 dans le système de Photo-Fenton.

L'étude du système OG-Fe(III) montre que le taux de disparition de l'OG augmente lorsque la concentration de Fe(III) augmente et que le pourcentage de l'espèce monomère est plus élevé. L'ajout de H_2O_2 (Système Fe(III)/ H_2O_2 /UV) améliore sensiblement la vitesse de décoloration de l'OG et donc l'efficacité du procédé Fe(III)/ H_2O_2 /UV vis-à-vis de notre substrat augmente en même temps que la concentration en H_2O_2 .

La photocatalyse s'est avéré également un procédé efficace d'élimination de l'OG. Cette dégradation photocatalytique est influencée par différents facteurs (concentration initiale, type et masse du catalyseur, pH, ajout des accepteurs d'électrons, la présence des anions inorganique) et peut être expliquée par le modèle cinétique de Langmuir-Hinshelwood. Les constantes du modèle, k_{OG} et K_{OG} ont été déterminées pour nos conditions opératoires. La concentration optimale se situe à 1000 mg de TiO_2 par litre de solution. Concernant la nature de catalyseur, le TiO_2 -P25 en poudre présente de meilleures performances. Les valeurs de pH élevées (notamment supérieures au pH_{pcz}) augmentent la vitesse de l'OG. L'addition de H_2O_2 et $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ améliore les performances de dépollution de la technique photocatalytique. Cependant, l'excès de H_2O_2 crée un effet d'autoinhibition qui annule l'effet accélérateur. Par ailleurs, La présence des anions Cl^- , CO_3^{2-} et NO_3^- conduit à une inhibition partielle de la dégradation de l'OG.

Pour les perspectives, des études complémentaires seront axées sur l'identification approfondie des sous-produits de dégradation obtenues, en comparant l'évolution de leur nature et de leur concentration en fonction de l'influence de certains paramètres. Elles doivent également porter sur :

- La qualité finale des eaux traitées, en particulier le degré de minéralisation. La capacité d'un procédé à minéraliser un polluant organique ou à le décomposer en produits facilement biodégradables, permettant d'éviter l'accumulation des produits intermédiaires de dégradation du substrat et qui pourraient s'avérer plus toxiques que le produit parent.
- L'estimation du coût global de chaque traitement. En effet, ce coût correspond à la somme des coûts de l'investissement initial (construction et équipement de la station), du fonctionnement (réactifs et énergie) et de la maintenance des équipements (en particulier, les lampes UV).

- Abdullah M., Low G. K. C., Matthews R. W. *Journal of Physical Chemistry*, **94** (17) (1990) 6820-6825.
- Aleboye A., Moussa Y., Aleboye H., *J. Separation and Purification Technology*, **43** (2005) 143-148.
- Aliouche S. *Mémoire, Université Mentouri – Constantine*, (2007).
- Alvares A.B.C., Dlaper C., Parsons S.A. *a review. Env. Techn*, **22** (2001) 409-427.
- Amine-Khodja A., Boulkamh A., Richard C. *Applied Catalysis B : Environmental*, **59** (2005) 147-154.
- Amine-Khodja A., Boulkamh A., Richard C., *Applied Catalysis B : Environmental*, **59** (2005) 147-154.
- Amine-khodja A., Trubetskaya O., Trubetskoj O., Cavani L., Ciavatta C., Guyot G., Richard C. *J Chemosphere*. **62** (2006) 1021-1027.
- Andreozzi R., Caprio V., Insola A., Marotta R. *Catalysis Today*, **53** (1) (1999) 51.
- Andrianirinaharivel S.L., Pilichowski J. F et Bolte M. *Transition Met. Chem*, **18** (1993) 37.
- Anselme C., Jacobs E.P. *New York: McGraw Hill Mallevalle*, (1996) 401-1087.
- Aris R. 1 et 2, *Clarendon Press, Oxford*, (1975) 95-96
- Asli Y., Mitsuru S., Motonobu G. *Journal of Hazardous Materials*, **190** (1-3) (2011) 1058-1062.
- Assabbane A., Ait-Ichou Y., Tahiri H., Guillard C., Herrmann J-M. *Applied Catalysis B : Environmental*, **24** (2000) 71.
- Assabbane A., Albourine A., Ait-Ichou Y., Petit-Ramel M. *Ann, Chim, Sci, Mater*. **25** (2000) 143.
- Azbar N., Yonar T., Kestioglu K. *Chemosphere*, **55**, 1, (2004) 35-43.
- Azizi S. *Thèse, Université Mentouri – Constantine*, (2008).
- Baerends E. J., Ellis D.E., Ros P. *Chem. Phys*. **2** (1973) 41-51.

- Bandara J., Morrison C., Kiwi J., et al. *J. Photochem. Photobiol. A: chem*, 99 (1996) 57-66.
- Barb W.G., Baxendale J.H., George P., Hargrave K.R. *Nature*, 16, 3, (1949) 692-694.
- Barb W.G., Baxendale J.H., George P., Hargrave K.R. *Trans Faraday Soc*, 47 (1951) 591-616.
- Barclay S., Buckley C. The pollution research group, University of Natal Durban, South Africa, For the south African. *Water Research Commission*, Janvier (2000) Volume 1.
- Bartlett P.D et Cotman J.D. *Journal of the American Chemical Society*, 71 (1949) 1419-1422.
- Bauer C., Jacques P., Kalt A. *J. Photochem. Photobiol. A: chem*, 140 (2001) 87-92.
- Baxendale J.H et Magee J, *Trans. Faraday Soc*, 51 (1955) 205.
- Becke A. D. *J. Chem. Phys*, 84 (1986) 4524 - 4529
- Behnajady M. A., Modirshahla N., Shokri M. *J. Chemosphere*, 55 (2004) 129.
- Belattar S. *Mémoire, Université Mentouri – Constantine*, (2009).
- Belhadj H. *Mémoire, Université Mentouri – Constantine*, (2011).
- Bessekhouad Y., Robert D., Weber J.V. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem*, 157 (2003) 47-53.
- Bickley R. I., Gonzalez-Carreno T., Lees J. S., Palmisano L., Tilley R. J. D. *Journal of Solid State Chemistry*, 92 (1) (1991) 178.
- Bielski B.H.J., Cabelli D.E., Arudi R.J., Ross A.B. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 14 (1985) 1041-1100.
- Brahmia O., Boulkamh A., Sehili T., Aguer J. P., Richard C., *International Journal of Photoenergy*, 4 (2) (2002) 84.
- Brina R et de Battisti A. *J. Chem. Educ*, 64 (1987) 175-176.
- Brown M.A., Devito S.C. *Critical review in Environ. Sc. And Techn*, 12, 3 (1993) 405-414.

- Buxton G. V., Greenstock C. L., Helman W. P., Ross A. B. *Journal of physical and chemical reference data*, 17 (2) (1988) 513-886.
- Buxton G.V et Salmon G.A. *Progress in Reaction Kinetics and Mechanism* 28 (2003) 257-297.
- Calabro V., Pantano G., Kang R., Molinari R., Drioli E. *Desalination*, 78, 2 (1990) 257-277.
- Calvert J.G., Pitts J.M. *Photochemistry*. Wiley New York, (1966) 783.
- Capon M., Courilleu V., Valette C. *Chimie des couleurs et des odeurs*, Nantes, (1999), Culture et technique.
- Carey J.H. et Langford C.H. *Can.J.Chem*, 51 (1973) 2517.
- Carliell C.M., Barclay S.J., Naidoo n., et al. *Water SA*, 21, 1, (1995) 61-69.
- Carp O., Huisman C. L., Reller A. *Progress in Solid State Chemistry*, 32 (1-2) (2004) 33.
- Chawla O.P et Fessenden R.W. *Journal of Physical Chemistry* 79 (1975) 2693-2700.
- Chen H Y., Zahraa O., Bouchy M., J. *Photochem. Photobiol. A : Chem.* 108 (1997) 37.
- Chen H.Y., Zahraa O., Bouchy M., *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 108 (1) (1997) 37-44.
- Chen R et Pignatello J.J. *Environ. Sci. Technol*, 31, 8, (1997) 2399-2406.
- Chen S., Lui Y. *J Chemosphere*. 67 (2007) 1010-1017.
- Chiron S., Fernandez-Alba A., Rodriguez A., Garcia-Calvo E. *Wat. Res*, 34, 2 (2000) 366-377.
- Chitose N., Katsumura Y., Domae M., Zuo Z et Murakami T. *Radiation Physics and Chemistry*, 54 (1999) 385-391.
- Clifton C. L et Huie R.E. *International Journal of Chemical Kinetics* 21 (1989) 677-687.
- Combes R.D., Haveland-Smith R.B. *Mutation Research/Reviews in genetic toxicology*, 98, 2 (1982) 101-243.

- Cooper P. *The society of dyers and colourists*, Oxford: Aden Press, (1995).
- Criquet J. *Thèse, Université de Poitiers*, (2009).
- Culp S.J., Beland F.A., Heflich R.H., et al. *Mutation research*, 506-507 (2002) 55-63.
- Cunningham J et Sedlak P. *J. Photochem. Photobiol A: Chem*; 77 (1994) 255-263.
- Cunningham J., Al-Sayyed G., Seldak P et Caffrey J. *Catalysis Today*. 53 (1999) 145-158.
- D'Oliveira J-C., Al-Sayyed G., Pichat P. *Environ. Sci. Technol.* 24 (1990) 990-994.
- D'Oliveira, J.-C., Guillard C., Maillard C., Pichat P. *J. Environ. Sci. Health*, 28 (1993) 941-947.
- Davies M. J., Gilbert B.C et Norman R.O.C. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2* (1984) 503-509.
- De laet J., Gallard H. *Environ. Sci. Technol*, 33, 16 (1999) 2726-2732.
- DEPA (*Danish Environmental Protection Agency*), Survey of azo-colorants in denmark, Toxicity and fate of azo dyes, (2000).
- Devipriya S., Yesodharan S. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 86 (3) (2005) 309.
- Di Paola A., Addamo M., Augugliaro V., García-López E., Loddo V., Marci G., Palmisano L., *Fresenius Environ. Bull.* 13 (2004) 1275.
- Eckenfelder W.W. *Chemical oxidation, Lancaster : Eckenfelre, Bowers, Roth, , Technomic Publishinf Company Inc*, (1992) 1-10
- Eisenhauer H R. *J. Wat. Poll. Control. Fed.*, 36, 9 (1964) 1116-1128.
- EPA, Integrated Risk Information System, *Azobenzene CASRN 103-33-3*, may (1998).
- Faust B.C et Hoigné J. *Atmospheric Environment*, 24A (1990) 79-89.
- Faust B.C et Zepp R.G. *Environ. Sci. Technol*, 27 (1993) 2517.
- Fordham J.W.L et Leverne Williams H. *Journal of the American Chemical Society* 73 (1951) 4856-4860.
- Frank R et Kloppfer W. *Chemosphere*, 17 (1988) 985.

- Galindo C., Jacques P., Kalt A. *J. Photochem. Photobiol, A : Chem*, 141 (2001) 47-56.
- Gall J.F., Church G.L et Brown R.L. (1943). 645-649.
- Gallard H., De Laat J., Legube B. *New. J. Chem*, (1998) 263-168.
- Gallard H., De Laat J., Legube B. *Wat. Res*, 33, 13 (1999) 2929-2936.
- Ganesh R. *Th : Chim. : Virginia polytechnic institute and state university*: (1992) 193 p.
- Gau S.H., Chang F.S. *Wat. Sci. Tech*. 34, 7-8 (1996) 455-462.
- Giang Truong L.E. *Thèse, Université de Poitiers*, (2003).
- Glaze W. H., Kang J. W., Chapin D. H., *Ozone: Science and Engineering*, 9 (4) (1987) 335-352.
- Glaze W. H., Kenneke J. F., Ferry J. L. *Environmental Science & Technology*, 27 (1) (1993) 177-184.
- Gozzo F. *J. mol.catalysis A : Chem*, 171 (2001) 1-22.
- Guillard C., Lachheb H., Houas A., Ksibi M., Elaloui E., Herrmann J.M., *J. Photochem. Photobiol. A: Chem*. 158 (2003) 27-36.
- Guillard C., Puzenat E., Lachheb H., Houas A., Herrmann J.-M. *International Journal of Photoenergy*, 7 (1) (2005) 1.
- Gumy D., Rincon A. G., Hajdu R., Pulgarin C. *Solar Energy*. 80 (2006) 1376-1381
- Gumya D.H. R., Giraldoa S., Pulgarina C., Moraisb C., Bowenb P., Kiwic J., *présentation de EPFL, adapté du site d'internet* <http://www.cnea.gov.ar/ssw/Simposio/Dia%2019/3.%20Damien%20Gumy.ppt>. (2005) consultée le 5 mai 2006.
- Gupta S.S. et Gupta Y.K. *Inorganic Chemistry* 20 (1981) 454-457.
- Haber F., Weiss J. *Proc. Roy. Soc. A*, 134 (1934) 332-351.
- Hamada K., Nishizawa M., Yoshida D., Mitsuishi M. *Dyes and Pigments*, 36 (1998) 313-322.

- Hao O.J., Kim H, Chiang P.C. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol*, 30, 4 (2000) 449-505.
- Haque M M., Muneer M. *Dyes and Pigments* (2006).
- Hernandez R., Zappi M., Colucci J., Jones R. *J. Hazard. Mat*, 92 (2002) 33-50.
- Herrmann H. *Physical Chemistry Chemical Physics* 9 (2007) 3935-3964.
- Herrmann J. M. *Catalysis Today*, 53 (1) (1999) 115.
- Hickey W.J., Arnold S.M., Harris R.F, *Environ. Sci. Technol*, 29 (8) (1995) 2083-2089.
- Hitz H.R., Huber W., Reed R.H. *J. Soc. Dyers and colorists*, 94, 2 (1978) 71-76.
- House D. A. *Chemical Reviews*, 62 (1962) 185-203.
- Huie R. E., Clifton C. L et Neta P. *Radiation Physics and Chemistry* 38 (1991b) 477-481.
- Huie R.E., Clifton C.L et Altstein N. *Radiation Physics and Chemistry* 33 (1989) 361-371.
- Hurum D C., Agrios A G., Gray K A., Rajh T., Thurnauer M. C. *Journal of Physical Chemistry B*, 107 (2003) 4545-4549.
- IARC, *World Health Organization International Agency for research on cancer, "Some industrial chemicals and dyestuffs"*, Lyon, France (1982) Vol 29.
- Ince N.H, Tezcanli G. *Dyes and pigments*, 49, 1 (2001) 145-153.
- Jaffrezic-Renault N, Pichat P, Foissy A et Mercier R. *J. Phys. Chem*, 80 (1986) 2733-2788.
- Jianhui S, Xiaolei W, Jingyu S, Ruixia S, Shengpeng S, Liping Q. *Journal of Molecular Catalysis A : Chemical* 260 (2006) 241-246.
- Joseph J.M., Destailats H., Hung H., Hoffman M.R. *J. Phys Chem.A*, 104 (2000) 8930-8935.
- Kang S.F., Liao C.H., Hung H.P. *J. Hazardous Mat. B*, 65 (2000) 317-333.
- Kari F.G., Hilger S., Canonica S. *Environ.Sci.Technol*, 29 (1995) 1008.
- Karunakaran C., Anilkumar P. *J. Molecular Catal. A: Chem*, 265 (2007) 153-158.
- Kiwi J., Lopez A., Nadtochenko V. *Env. Sci. Techn*, 34 (2000) 2162-2168.

- Knight R.J., Sylva R.N. *J. Inorg. Nucl. Chem*, 37 (1975) 779- 783.
- Kolthoff I.M et Miller I.K. *Journal of the American Chemical Society*, 73 (1951) 3055-3059.
- Kolthoff I.M., Medalia A.I et Raaen H.P. *Journal of the American Chemical Society*, 73 (1951) 1733-1739.
- Kormann C., Bahnemann D. W., Hoffmann M. R. *Environmental Science and Technology*, 25 (3) (1991) 494.
- Kositzi A. Antoniadis I. Poulis I. Kiridis S. Malato. *Sol. Energy* 77 (2004) 591-600.
- Koyama O., Kamagata Y., Nakamura K. *Wat. Res.*, 28, 4 (1994) 895-899.
- Kumar A., Mathur N. *Journal of Colloid and Interface Science*, 300 (1) (2006) 244-252.
- Kuo W.G. *Wat. Res*, 26, 7 (1992) 881-886.
- Kurbus T., Slokar Y.M., Le Marechal A.M. *Dyes Pigments*, 54 (2002) 67-78.
- Laidler K. J. *A glossary of terms used in chemical kinetics, including reaction, International Union of Pure and Applied Chemistry*, 68 (1996) 149-192.
- Langford C.H., Carey J.H. *Canadian journal of chemistry*, 53, 16 (1975) 2430-2435.
- Legrini O., Oliveros E., Braun A.M., *Chem. Rev.* 93 (1993) 671-698.
- Levey G et Hart E. J. *Journal of Physical Chemistry* 79 (1975) 1642-1646.
- Lhomme L., Brosillon S., Wolbert D., Dussaud J. *Applied Catalysis B: Environmental*, 61 (3-4) (2005)227-235.
- Liang C., Wang Z.S et Bruell C.J. *Chemosphere* (2007) 106-113.
- Lide D.R. *Hanbook of chemistry and physics*, 79e Ed, Cleveland (OH): Chemical Rubber Co (1999) p. 8-86.
- Lin S.H., Lo C.C. *Wat. Res*, 31, 8 (1997) 2050-2056.
- Low G.K.C., McEvoy S.R., Matthews R.W. *Environ. Sci. Technol.* 25 (1991) 460-467.
- Lucas Vaz J.L., Boussaoud A., Ait-Ichou Y., Petit-Ramel M. *Analisis* 26 (1998) 83.

- Madani M. E., Guillard C., Pérol N., Chovelon J. M., Azzouzi M. E., Zrineh A., Herrmann J. M. *Applied Catalysis B: Environmental*, **65**, (1-2) (2006) 70.
- Madhavan V., Levanon H et Neta P. *Radiation Research* 76 (1978) 15-22.
- Malato S., Blanco J., Richter C., Curcò D., Gimenez J. *water Science and Technology*, 35 (1997) 157-164.
- Manahan S.E., *Environmental chemistry*, 6e Ed, U.S.A. : Lewis publisher, (1994).
- Mark G., Schuchmann M.N., Schuchmann H.P et Von Sonntag C. *Journal of Photochemistry and Photobiology A*. 55 (1990) 157-168.
- Matthijs E., De oude N.T., Bolte M et Lemaire J. *Wat.Res*, 23 (1989) 845.
- McElroy W.J et Waygood S.J. *Journal of the Chemical Society*, Faraday Transactions 86 (1990) 2557-2564.
- Milburn R.M., Vosburgh W.C. *J Am. Chem Soc*, 77 (1955) 1352-1355.
- Mills A et Valenzuela M.A. *Journal of Photochemistry and Photobiology A*, 165 (2004) 25-34.
- Mills C., Bull R.J., Cantor K.P., et al. *Maladie chronique au canada*,19 (1998) 3.
- Mills G., Hoffmann M.R., *Environ. Sci. Technol*, 27, (8) (1993) 1681-1689.
- Muneer M., Singh H K., Bahnemann D. *J Chem*. 49 (2002) 193.
- Muneer M., Theurich J., Bahnemann D. *J Photochem Photobiol. A : Chem*. 143 (2001) 213-219.
- Muruganandham M., Swaminathan M. *Dyes Pigments* 63 (2004) 315–21.
- Muruganandham M., Swaminathan M. *Dyes Pigments* 68 (2006) 133–142.
- Muruganandham M., Swaminathan M. *J. Separation and Purification Technology*, 48 (2006) 297–303.
- Nasr C., Vinodgopal K., Kotchandani S., Chattopadhyay AK and Kamat PK. *Chem.Intermed*, 23 (1997) 219.

- Neamtu M., Yediler A., Siminicanu I., et al. *Dyes and Pigment*, 60 (2004) 61-68.
- Neppolian B., Kanel S.R., Choi H.C., Shankar M.V., Arabindoo B., Murugesan V., *Int. J. Photoenergy*, 5 (2003) 45.
- Neta P., Madhavan V., Zemel H et Fessenden R.W. *Journal of the American Chemical Society* 99 (1977) 163-164.
- Neyens E., Baeyens J., Weemaes M., De Heyder B. *J. Hazard. Mat. B*, 1998 (2003) 91-106.
- Nguyen Q., *Thèse, Université de Poitiers*, (2007).
- Nguyen V., Nu Hoai., Amal R., Beydoun D. *Chemical Engineering Science*, 60 (21) (2005) 5759-5769.
- Nuttal.R.H et Stalker D.M. *Talanta*, 24 (1977) 355.
- Pagga U., Brown D. *Chemosphere*, 15, 4 (1986) 479-491.
- Pagga U., Taeger K. *Wat. Res*, 28, 5 (1994) 1051-1057.
- Panajkar M.S., Mohan H. *Indian J. Chem Sect A*, 32 (1993) 25-27.
- Parra S., Olivero J., Pulgarin C., *Applied Catalysis B: Environmental*, 36, (1) (2002) 75.
- 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*, (2006), 1754-1762.
- Pera-Titus M., García-Molina V., Baños M. A., Giménez J., Esplugas S., *Applied Catalysis B: Environmental*, 47 (4) (2004) 219.
- Perdew J. P. *Phys. Rev. B*, 33 (1986) 8822-8824
- Piscopo A. *Thèse de l'Université de Metz*, (2002).
- Posner A et Bowden J. *Journal of Soil Science*, 31 (1980) 1-10.
- Price G.J et Clifton C.L. *Polymer communication* 37 (1996) 3971-3973.
- Qamar M., Muneer M. *Journal of Hazardous Materials B*, 120 (2005) 219-227.
- Qamar M., Saquib and Muneer M. *J Desalination*. 186 (2006) 255-271.

- Rabani J., Matheson M. S. *Journal of the American Chemical Society*, **86** (15) (1964) 3175.
- Raghavacharya C. *Chem. Eng. World*, 32 (1997) 53-54.
- Rehn L. *Blasengeschwulste bei Fuschin arbeiten. Arch. Klin Chir.*, 50 (1895) 588.
- Rivas F. J., Navarrete V., Beltrán F. J., García-Araya J.F. *Applied Catalysis B: Environmental, Volume 48, Issue 4, 8* (2004) 249-258.
- Robert D., Parra S., Pulgarin C., Krzton A., Weber J.V. *Appl. Surf. Sci.* 167 (2000) 51-58.
- Robinson T., McMullan G., Marchant R et Nigam P. *Biores. Technol*, 77 (2001) 247-255
- Runge E., *Gross E.K.U. Phys.Rev.Lett*, 52 (1994) 997-1000.
- Rush J.D., Bielski B.H.J. *J. phys Chem*, 89, **23** (1985) 5062-5066.
- Sahel K., Perol N., Chermette H., Bordes C., Derriche Z., Guillard C. *Appl. Catal. B : Environ* 77 (2007) 100-109.
- San N., Hatipoglu A., Kocturk G., et al. *J Photochem Photobiol A: Chem.* 139 (2001) 225-232.
- Sani R.K., Banerjee U.C. *Enzyme and microbial Tech*, 24 (1999) 433-437.
- Santé Canada, *Chloration de l'eau, votre santé et vous*, mars (1999^a).
- Santé Canada, *Sous produits de désinfection (SPCD)*, texte préparé par le groupe de travail sur les SPCD, Nov (1999^b).
- Sauleda R., Brillas E. *App. Cat. B: Env*, 29 (2001) 135-145.
- Schindler K. M., Kunst M. *Journal of Physical Chemistry*, 94 (21) (1990) 8222.
- Schirman J.P., Delavarenne S.Y. *Paris : Edition et documentation industrielle*, (1979)
- Schuchmann H.P et von Sonntag C. *Radiation Physics and Chemistry*, 32 (1988) 149-156.
- Sehested K., Rasmussen O.L., Fricke H. *J.Phys Chem.*, 72, 2 (1968) 626-631.
- Servais P. *Presse de l'école nationale des ponts et chaussées*, octobre (1999) p. 49.

- Sheng-Peng S., Cheng-Jie L., Jian-Hui S., Shao-Hui S., Mao-Hong F., Qi Z. *Journal of Hazardous Materials*, 161 (2009) 1052-1057.
- Smith R.M., Martell A.E. *New York : Plenum Press, (1976)*.
- Snehalatha M., Ravikumara I.C., Hubert Joes I., Sekar N., Jayakumara V.S. *Spectrochimica Acta; Part A* 72 (2009) : 654–662.
- Solozhenko E.G., Soboleva N.M., Goncharuk V.V. *Wat. Res.*, 29, 9 (1995) 2206-2210.
- Spadaro J.T., Isabelle L., Renganathan V. *Envir. Sci. Technol.*, 26 (1994) 1389-1383.
- Staelin J et Hoigné J. *Environmental Science & Technology* 16 (1982) 676-681.
- Standbury D. M. *Advances in Inorganic Chemistry* 33 (1989) 69-138.
- Steenken S., O'Neill P et Schulte-Frohlinde D. *Journal of Physical Chemistry* 81 (1977) 26-30.
- Sunada F., Heller A. *Environ. Sci. Technol.* 32 (1998) 282-286.
- Szpyrkowicz L., Juzzolino C., Kaul S.N. *Wat. Res.*, 35, 9 (2001) 2129-2136.
- Tafer R. *Mémoire, Université Mentouri – Constantine, (2007)*.
- Takeda N., Iwata N., Torimoto T., Yoneyama H. *J. Catal.* 177 (1998) 240-246.
- Tang W.Z et Huang C.P. *Environ. Technol.*, 17 (1996) 1371-1378.
- Tang W.Z et Tassos S. *Wat. Res.*, 31, 5 (1997) 1117-1125.
- Tang W.Z., Huren A. *Chemosphere*, 31 (9), (1995) 4171.
- Taylor J.S., Jacobs E.P. *New York: McGraw-Hill, (1996)* p. 9.1-9.70.
- Terzian R., Serpone N., Minero C et Pelizzetti E. *J. Catal.*, 128 (1991) 99,
- Terzian R., Serpone., N. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 89, (1995) 163-175
- Thevenet F., Guaitella O., Herrmann J. M., Rousseau A., Guillard C. *Applied Catalysis B: Environmental*, 61 (1-2) (2005) 58-68.
- Thomas O. Thèse, *Université de Savoie – Chambéry, (1986)*.

- Toor A.P., Verma A., Jotshi C.K., Bajpai P.K., Singh V., *Dyes Pigments* 68 (2006) 53–60.
- Tsao M.S et Wilmarth W.K. *Journal of Physical Chemistry* 63 (1959) 346-353.
- Tsuda S., Matsusaka N., Madarame H., et al. *Mutation Research*, 465 (2000) 11-26.
- Turner D.R., Whitfield M., Dickson A.G. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 45 (1981) 855-881.
- Tzitzzi M., Vayenas D.V., Lyberatos G. *Wat. Sci. Tech*, 28, 9 (1994) 151-160.
- U.S. Environmental Protection Agency, *Manual Best management practices for pollution prevention in the textile industry*, EPA/625/R-96/004, Septembre (1996).
- Ulansky P et von Sonntag C. *Journal of the Chemical Society*, Perkin Transactions 2 (1999) 165-168.
- Van Der Bruggen B., Lejon L., Vandecasteele C. *Environ. Sci. Techn*, 37, 17 (2003) 3733-3738.
- Venceslau M.C., Tom S., Simon J.J. *a review. Environ. Technol*, 15 (1994) 917-929.
- Vendevivere P.C., Bianchi R., Verstraete W. *J. Chem. Techn. Biotechn*, 72 (1998) 289-302.
- Venkatadri R., Peters R.W. Hazard. *Waste Hazard. Mater.* 10 (1993) 107-131.
- Verluis L., Ziegler T. *J. Chem. Phys*, 88 (1988) 322-328
- Vidal A., Dinya Z., Mogyorodi Jr F., Mogyorodi F. *Applied Catalysis B: Environmental*, 21 (4) (1999) 259.
- Von Sonntag C. *Water Science and Technology* 58 (2008) 1015-1021.
- Vosko S.D., Wilk L., Nusair M. *Can. J. Chem.*, 58 (1980) 1200-1211.
- Wagner I., Strehlow H et Busse G. *Z. Phys. Chem. Neue Folge*, 123 (1980) 1.
- Walling C., Camaioni D.M et Kim S.S. *Journal of the American Chemical Society*, 100 (1978) 4814-4818.
- Wang K., Zhang J., Lou L., Yang S., Chen Y. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 165 (1-3) (2004) 201.

- Wang Y., Hong C.S., *Water Res.* 33 (1999) 2031.
- Wardman P., *J. Phys. Chem.*, 18 (1989) 1637-1755.
- Weber E., Wolfe N.L. *Environ. Toxicol. Techn.*, 6 (1987) 911-920.
- Weith J. *Soil Science Society of America Journal.* 41 (1977) 697-702.
- Willmott N.J., Guthrie J.T., Nelson G. *JSDC*, 114 (1998) 38-41.
- Xiang-Rong X., Xiang-Zhong L. *Separation and Purification Technology*, 72 (2010) 105-111
- Xu Y et Langford H, *J. Photochem. Photobiol A: Chem*, 37 (2003) 2310-2316.
- Yediler A., Lienert D., Koch M., Kettrup A., et al. *Final report. Submitted to Volkswagen-Foundation, Germany, (2000).*
- Zawlotzki Guivarch E. *Thèse, Université de Marne-La-Vallée, (2004).*
- Zhan H., Chen K., Tian H. *Dyes Pigments*, 37, 3 (1998) 241-247.
- Zhang F., Yediler A., Liang X., Kettrup A. *Dyes and pigments*, 60 (2004) 1-7.
- Zhenwang L., Zhenlu C., Jianyan L. *15th World Conference on Non-Destructive Testing*, 15-21 October 2000, Rome.
- Zollinger H. *VCH, (1987).*

RESUME

Cette étude a porté sur l'élimination de l'Orange G par plusieurs procédés d'oxydation avancées en milieu homogène et hétérogène ainsi que par photolyse directe à 254 et 365 nm. Dans la plus part des cas étudiés, une loi cinétique de pseudo-premier ordre s'applique correctement sur une grande partie des réactions.

- La dégradation de l'OG se produit par photolyse directe, mais d'une manière très lente pour les faibles concentrations. Elle peut être accélérée par l'augmentation de l'intensité du flux photonique et par l'ajout d'un photosensibilisateur qui est l'Acétone (10^{-1} mol. L^{-1}). Auparavant, la méthode DT-DFT a permis de recalculer le spectre théorique de l'OG qui est comparable à celui obtenu expérimentalement.

- Pour les fortes concentrations, l'OG n'est dégradé que par les procédés qui génèrent les radicaux $HO\cdot$ et $SO_4^{\cdot-}$. Dans un premiers temps, il a été montré que l'efficacité de l'oxydation de l'OG par H_2O_2/UV , dépend de la dose d'oxydant (dose optimale de $H_2O_2 = 10^{-2}$ mol. L^{-1}), du pH et diminue en présence de piège à radicaux hydroxyle. De plus, la comparaison avec le système $S_2O_8^{2-}/UV$, montre que le taux de minéralisation des solutions de l'OG par $S_2O_8^{2-}/UV$ est meilleur que celui obtenu par H_2O_2/UV .

- La dégradation de l'OG est plus efficace dans le système Photo-Fenton que le système Fenton, où les performances de ces deux systèmes pouvaient être optimisées par variation des paramètres expérimentaux tels que : pH, les concentrations en Fe^{2+} et H_2O_2 .

Le persulfate agit sur l'OG dans le système $Fe^{2+}/S_2O_8^{2-}/UV$ de manière semblable à peroxyde d'hydrogène dans le cas du système de photo-Fenton.

- Dans les conditions expérimentales de cette étude, l'addition de sels de Fe (III) en solution améliore la cinétique de dégradation de l'OG. Le taux de disparition de ce dernier augmente lorsque la concentration de Fe^{3+} augmente et le pourcentage de l'espèce monomère est plus élevé. Cette amélioration devient encore plus sensible en présence d'un accepteur d'électron : H_2O_2 ($Fe^{3+}/H_2O_2/UV$).

- La photocatalyse hétérogène est influencée par différents facteurs (concentration initiale de substrat, type et masse du catalyseur, pH, ajout de peroxyde d'hydrogène et persulfate). Les résultats ont montré que le rendement de dégradation de l'OG est très élevé lors de l'utilisation de TiO_2 -P25. Le modèle Langmuir-Hinshelwood a décrit correctement les processus de photocatalyse du substrat.

Mots clés : Photodégradation, Procédés d'Oxydations Avancées, Fenton, H_2O_2 , $S_2O_8^{2-}$, Photocatalyse.