

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

**UNIVERSITE DES FRERES MENTOURI-CONSTANTINE1
FACULTE DES SCIENCES EXACTES
DEPARTEMENT DE CHIMIE**

N° d'ordre :

Série :

THESE

PRESENTEE POUR OBTENIR LE DIPLOME DE:

DOCTORAT EN SCIENCES EN CHIMIE

Option : CHIMIE ANALYTIQUE ET PHYSIQUE

Contribution à l'élimination de colorants (Vert de méthyle et Bromocrésol pourpre) par procédés photochimiques en phase homogène (séparés et mélangés), en phase hétérogène en milieu aqueux et par adsorption (Vert de méthyle) sur ZnO.

M^{me} BOUSNOUBRA Ibtissem

Devant le jury :

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

Thèse soutenue le : 09/03/2017

A mes parents

A mes sœurs et mes frères

A mon mari qui m'a toujours soutenu et aidé à réaliser mon rêve

A mon fils

A mes nièces et mes neveux

A tous ceux et celles qui me sont chers

Avec toute mon affection

REMERCIEMENTS

Le travail qui a fait l'objet de cette thèse a été réalisé au Laboratoire des Sciences et Technologie de l'Environnement **LSTE** de l'Université Mentouri de Constantine sous la direction scientifique du Monsieur Kamel DJEBBAR, Professeur à l'Université Mentouri de Constantine. Je saisis cette occasion pour remercier vivement le Pr. Kamel DJEBBAR pour sa disponibilité tout au long de ce travail, ses critiques précieuses, ses conseils et ses encouragements depuis mon magister jusqu'à la réalisation de cette thèse.

J'adresse mes plus vifs remerciements à Monsieur T. SEHILI, Professeur à l'Université Mentouri de Constantine et directeur du laboratoire des Sciences et Technologie de l'Environnement **LSTE**, d'abord pour la confiance qu'il m'a accordée en m'accueillant dans son laboratoire, et qui m'a fait l'honneur d'accepter de présider le jury de cette thèse. J'ai pu apprécier tout au long de mon magister et de mon doctorat, ses grandes qualités scientifiques, humaines et culturelles. Qu'il en soit vivement remercié.

J'adresse, de même, mes sincères remerciements à Mme. C. BOUKHALFA, Professeur à l'Université Mentouri de Constantine, d'avoir acceptée d'examiner cette thèse et de faire partie de ce jury. Je lui exprime toute ma gratitude et ma reconnaissance.

Je tiens à exprimer mes remerciements à Monsieur R. DELIMI, Professeur à l'université Badji Mokhtar de Annaba, d'avoir accepté de faire partie de ce jury.

Mes remerciements vont également à Monsieur F. GHORAB, professeur à l'université de Badji Mokhtar de Annaba. Qu'il veuille trouver ici, l'expression de ma sincère reconnaissance pour l'intérêt qu'il porte à ce travail en me faisant l'honneur de participer au jury.

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

Enfin, c'est avec beaucoup de plaisir qu'il m'est donné aujourd'hui d'exprimer mes remerciements à tous les membres du laboratoire **LSTE** pour leur gentillesse, leur aide, leur conseil et leur encouragement qui ont permis la réalisation de ce travail dans une ambiance agréable.

Abréviations et symboles

VM	Vert de méthyle
BCP	Bromocrésol pourpre
POAs	Procédé d'oxydation Avancée
pH	Potentiel d'hydrogène
ϵ_{\max}	Coefficient d'adsorption molaire (l/mol.cm)
[VM] _o	Concentration initiale du Vert de méthyle
[BCP] _o	Concentration initiale du Bromocrésol pourpre
DO	Densité optique
Λ	Longueur d'onde (nm)
BC	Bande de conduction
BV	Bande de valence
UV	Ultra violet
US	Ultrason
$t_{50\%}$	Temps de demi-réaction
K_{app}	Constante apparente de dégradation (min^{-1})
R^2	Coefficient de corrélation
v_o	Vitesse initiale de la réaction
K	Coefficient d'équilibre d'adsorption
E_a	Energie d'activation
E	Potentiel redox
C_o	Concentration initiale du colorant (mg L^{-1})
C_t	Concentration du colorant en solution à l'instant t (mg L^{-1})
DCO	Demande Chimique en Oxygène (mg. L^{-1})
I_o	Intensité lumineuse (mW cm^{-2})
Q_{ads}	Quantité adsorbée au temps t (mg g^{-1})
m	Masse d'adsorbant (g)
V	Volume de la solution (substrat) (litre).
C_e	Concentration du substrat à l'équilibre du processus d'adsorption (mg .L^{-1})
k_1	Constante cinétique d'adsorption du pseudo-premier ordre (min^{-1})
k_2	Constante cinétique d'adsorption du pseudo-second ordre ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$)
ΔH	Variation de l'enthalpie du système (KJ mol^{-1})

ΔS	Variation de l'entropie du système ($J \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)
ΔG	Energie libre molaire de réaction ($J \text{ mol}^{-1}$)
K_{id}	Constant d'équilibre ($K_{id} = q_e/c_e$)
R	Constante des gaz parfaits ($R=8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)
T	Température (K)
K_{Lan}	Constante d'équilibre d'adsorption de Langmuir
a	Coefficient d'adsorption de Langmuir (l/mg)
K_f	Constante de Freundlich ($L. \text{ kg}^{-1}$)
1/n	Coefficient de l'équation de Freundlich.
ΔQ	Variation d'énergie d'adsorption ($J. \text{ mol}^{-1}$)
K_{Tem}	Constante de Temkin ($L. \text{ mg}^{-1}$)
θ	Degré de recouvrement d'adsorption
q_{max}	Capacité maximale d'adsorption (mg. g^{-1})
q_e	Capacité d'adsorption à l'équilibre (mg. g^{-1}),
k_{D-B}	Constante d'équilibre d'adsorption d'Dubinin- Radushkevich.
k_{E-L}	Constante d'équilibre d'adsorption d'Elovitch (l/mol),
V_{ag}	Vitesse d'agitation (tours/min)

Sommaire

INTRODUCTION GENERALE.....	1
CHAPITRE I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE.....	3
Introduction.....	3
I- LA POLLUTION DE L'EAU.....	3
1- Pollution microbiologique.....	3
2 - Pollution chimique.....	3
I-1- GÉNÉRALITÉS SUR LES COLORANTS.....	4
I-2- DÉFINITION D'UN COLORANT	5
I-2-1-Origin de la couleur.....	6
I-3- CLASSIFICATION DES COLORANTS.....	7
I-3-1- Classification technologique ou (appellation usuelle).....	7
I -3-2- Classification technique.....	7
I-3-2-1- Les colorants synthétiques.....	8
I-3-3- Classification chimique.....	8
I -3-4- Classification tinctoriale.....	10
I-4-TOXICITÉ DES COLORANTS ETUDIÉS.....	12
I-5-MÉTHODES DE TRAITEMENT DES COLORANTS.....	13
I-5-1- Traitement biologique.....	14
I-5-2- Traitement physique.....	15
I-5-2-1 - Adsorption sur différents supports.....	15
I-5-2-2- Processus d'adsorption.....	16
I-5-3- Traitement chimique.....	24
I-5-3-1- Méthodes de récupération.....	24
I-5-3-2- Méthodes d'oxydation classiques.....	25
I-6- LA PHOTOCHEMIE : PHOTOLYSE ET PROCEDÉS D'OXYDATION AVANCÉS.....	25
I-6-1- Lois fondamentales de la photochimie.....	25
I-6-2- Principes de la photochimie.....	26

I-6-3- Procédés d'oxydation avancés.....	27
I-7- MÉTHODES DE TRAITEMENT PAR DES PROCÉDÉS EN MILIEU HOMOGENÈNE	31
I-7-1-Photolyse directe UV.....	31
I-7-2- Photooxydation : Mode de réactivité du radical $\cdot\text{OH}$	31
I-7-3- La photosensibilisation.....	33
I-7-4- Procédé $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$.....	34
I-7-4-1- Rendement quantique et mécanisme de la photodégradation du peroxyde d'hydrogène.....	35
I-7-4-2- Application du procédé $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ à la dégradation des composés organiques....	36
I-7-4-3- Influence de certains paramètres sur la dégradation des composés organiques par le couplage $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	38
I-7-5- Procédé $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{UV}$.....	39
I-7 -6- Peroxonation ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$).....	40
I-7-7-Procédé Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2+\text{Fe}^{2+}$).....	41
I-7-7-1- Introduction.....	41
I-7-7-2 - Principaux mécanismes de l'action du Fer (II) sur le H_2O_2	41
I-7-7-3 -Application du système Fenton.....	42
I-7-7-4- Facteurs influençant l'efficacité du procédé Fenton.....	42
I-7-7-5-Inconvénients du système Fenton.....	44
I-7-8- Procédé photo-Fenton (couplage $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{UV}$).....	44
I-7-8-1- Avantages.....	45
I-7-8-2- Inconvénients.....	45
I-7-9- Dégradation par les sels de FE(III).....	45
I-8- LA PHOTOCATALYSE HÉTÉROGÈNE.....	47
I-8-1- Etude du photocatalyseur TiO_2	48
I-8-2- L'absorption de l'énergie solaire par le TiO_2	49
I-8-3- Principe de la photocatalyse hétérogène.....	50
I-8-4- Cinétique hétérogène dans le procédé de photocatalyse.....	52
I-8-5- Paramètres influençant l'activité photocatalytique.....	53
I-8-5-1- Effet de la surface spécifique.....	54
I-8-5- 2- Influence de la concentration initiale du catalyseur.....	54

I-8-5- 3- Influence du pH de la solution.....	55
I-8-5- 4- Influence de la concentration initiale du colorant.....	56
I-8-5-5- Influence de la température.....	57
I-8-5- 6- Influence d'accepteurs d'électrons (O ₂ , H ₂ O ₂ , ...).	57
Conclusion.....	58
CHAPITRE II : TECHNIQUES EXPERIMENTALES.....	59
II-1- Produits chimiques.....	59
II-1-1- Substrats.....	59
II-1-2-Choix des composés.....	59
II-1-3-Semi conducteurs.....	60
II-1-4- Produits chimiques utilisés.....	61
II-2- Dispositifs d'irradiation	61
II-2-1-Irradiation monochromatique à 254 nm.....	61
II-2-2-Irradiation polychromatique (300 nm < λ_{irr} < 450 nm).....	62
II-2-3- Irradiation monochromatique à 365 nm.....	63
II-2-4-Agitation par ultrason.....	64
II-3-Procédure expérimentale.....	64
II-3-1-Préparation des solutions.....	64
II-3-2- Processus d'adsorption.....	65
II-3-3- Processus de photochimie.....	66
II-3-4- Désoxygénation des solutions.....	66
II-4-Méthodes d'analyses	66
II-4-1- pH-mètre.....	66
II-4-2- Analyse par spectrophotométrie UV/visible.....	67
II-4-3-Radiomètre.....	67
II-4-4- Caractérisation morphologique des catalyseurs solides (ZnO).....	67
II-4-4-1- Diffractométrie de rayons X (DRX).....	67
II-4-4-2- Spectroscopie d'absorption IR.....	67
II-4-5-Méthode de dosage du Fer (II) (Méthode à la 1,10-phénanthroline).....	68
II-4-6-Dosage du peroxyde d'hydrogène résiduel.....	69
II- 4-7- Demande chimique en oxygène (DCO).....	70
II-5- Etablissement des courbes d'étalonnages.....	72
II-6-Irradiation en lumière naturelle.....	73

CHAPITRE III : DEGRADATION DE DEUX COLORANTS SEPARES ET MELANGES EN PHASE HOMOGENE.....	74
Introduction.....	74
III- Dégradation de deux colorants séparés et mélangés en milieu homogène.....	74
III-1- Traitement de deux colorants séparés en phase homogène.....	74
III-1-1-Etude spectrale de deux colorants Vert de méthyle et le Bromocrésol pourpre et influence du pH.....	74
III-1-1-1-Spectre d'absorption UV-visible du Vert de méthyle et influence du pH	74
III-1-1-2- Spectre d'absorption UV-visible du Bromocrésol pourpre et influence du pH...	75
III-1-2- Photolyse directe UV du VM et du BCP à 254 nm.....	76
III-1-2-1- Influence de la concentration initiale du VM et BCP.....	76
III-1-2-2- Influence du flux lumineux.....	78
III-1-2-3-Influence de la longueur d'onde d'irradiation.....	79
Conclusion	80
III-1-3- Phototransformation par le Procédé acétone / UV.....	80
III-1-3-1- Etude spectrale de l'acétone.....	80
III-1-3-2- Etude thermique de système acétone / VM et acétone/ BCP.....	81
III-1-3-3- Décoloration du Vert du méthyle et le Bromocrésol pourpre par Le Système acétone / UV.....	82
Conclusion.....	84
III-1-4- Oxydation et Photo-oxydation des deux colorants par le procédé H₂O₂ à 254 nm.....	85
III-1-4-1-Oxydation du VM et du BCP par le peroxyde d'hydrogène à l'obscurité.....	85
III-1-4-2- Oxydation du VM et du BCP par couplage H ₂ O ₂ /UV.....	86
III-1-4-2-1- Influence de la concentration initiale du H ₂ O ₂ et traitement cinétique....	86
III-1-4-2-2- Optimisation de H ₂ O ₂ au cours de la photooxydation.....	89
III-1-4-2-3- Influence des alcools.....	90
III-1-4-2-4-Influence de l'oxygène	90
III-1-4-2-5- Comportement du H ₂ O ₂ en milieu acide et basique.....	91
III-1-4-2-6-Minéralisation des deux colorants par H ₂ O ₂ /UV.....	92
Conclusion.....	93
III-1-5-Oxydation et Photo-oxydation des deux colorants par le procédé S₂O₈²⁻ /UV	94
III-1-5-1-Oxydation du VM et du BCP par le persulfate en absence de lumière.....	94

III-1-5-2- Oxydation du VM et du BCP par couplage $S_2O_8^{2-}/UV$	95
III-1-5-2-1- Aspect photochimique du persulfate	95
III-1-5-2-2-Influence de la concentration initiale du persulfate.....	95
III-1-5-2-3-Influence du pH dans le Système $S_2O_8^{2-}/UV$	97
III-1-5-3- Procédé $S_2O_8^{2-}$ /chaleur.....	98
Conclusion	101
III-1-6- Dégradation du VM et de BCP par le système de Fenton et photo-Fenton...	102
III-1-6-1-Procédé Fenton H_2O_2/Fe^{2+}	102
III-1-6-1-1-Formation du complexe colorant/ Fe^{2+}	102
III-1-6-1-2- Effet du pH sur le procédé Fenton.....	103
III-1-6-1-3- Influence du rapport $[H_2O_2]_0/[Fe^{2+}]_0$ sur la décoloration du VM et du BCP...	104
III-1-6-1-4-Minéralisation des deux colorants par le procédé Fenton.....	106
III-1-6-2-Procédé photo-Fenton ($H_2O_2/Fe^{2+}/UV$)	106
III-1-6-2-1-Influence du rapport $[H_2O_2]_0/[Fe^{2+}]_0$ sur le procédé Photo-Fenton à 254 nm..	107
III-1-6-2-2-Influence de la longueur d'onde (365 nm).....	108
III-1-6-2-3- Dosage de peroxyde d'hydrogène au cours de la décoloration des deux colorants par le procédé Photo-Fenton	109
III-1-6-2-4- Dosage du Fe (II) au cours de la décoloration du VM et du BCP par le procédé Photo-Fenton.....	111
III-1-6-2-5-Influence de l'oxygène.....	111
III-1-6-2-6- Effet de l'énergie solaire.....	112
III-1-6-2-7- Minéralisation des deux colorants par le procédé photo-Fenton.....	114
III-1-6-3- Comparaison des efficacités des procédés Fenton et Photo-Fenton.....	114
III-1-6-4- Comparaison entre la décoloration et la minéralisation des deux colorants par les procédés étudiés	115
Conclusion	116
III-1-7- Dégradation du VM et du BCP par les systèmes like-Fenton et photo-like-Fenton	117
III-1-7-1- Propriétés spectrales.....	117
III-1-7-2- Étude thermique des mélanges Fe(III)-colorant.....	118
III-1-7-3- Oxydation du VM et de BCP par le procédé like-Fenton ($[H_2O_2]/[Fe^{3+}]$)	118
III-1-7-3-1- Influence du rapport $[H_2O_2]_0/[Fe^{3+}]_0$ sur la décoloration du VM et du BCP par le système like-Fenton.....	119

III-1-7-4- Oxydation du VM et de BCP par le procédé Photo like-Fenton ([H₂O₂]/ [Fe³⁺]/UV).....	120
III-1-7-4-1-Influence du rapport [H ₂ O ₂] ₀ / [Fe ³⁺] ₀ sur la photo-oxydation de VM et de BCP à 254 nm.....	120
III-1-7-4-2- Influence de la longueur d'onde d'irradiation sur la photo-oxydation du VM et BCP par le procédé photo like- Fenton à 365 nm.....	122
III-1-7-5-Comparaison des efficacités des systèmes Like-Fenton et Photo-Like-Fenton.....	123
Conclusion.....	124
III-2-Traitement photochimique de mélange de deux colorants en milieu homogène....	125
III-2-1- Etude spectrale de mélange (VM – BCP).....	125
III-2-2- Photolyse directe de mélange (VM – BCP).....	125
III-2-2-3- Photosensibilisation du mélange (VM – BCP) par acétone/ UV.....	127
III-2-4- Photo-oxydation du mélange (VM-BCP) par H ₂ O ₂ / UV.....	129
III-2-5-Comparaison de l'efficacité des différents systèmes utilisés.....	132
Conclusion.....	133
CHAPITRE IV : DEGRADATION PHOTOCATALYTIQUE DE DEUX	
COLORANTS EN MILIEU HETEROGENE.....	
IV- Dégradation Photocatalytique de deux colorants en milieu hétérogène.....	135
IV-1- Dégradation de deux colorants (VM et BCP) par le système TiO₂.....	135
IV-1-1-Adsorption de deux colorants (VM et BCP) sur les TiO ₂ Tiona PC à l'obscurité.....	136
IV-1-2- Décoloration du VM et du BCP par le système TiO ₂ /UV.....	137
IV-1-2-1- Evolution spectrale UV-Visible des deux colorants par TiO ₂ /UV.....	137
IV-1-2-2- Part de la photolyse directe dans le processus photocatalytique des deux colorants par TiO ₂ PC500 à 365 nm	137
IV-1-2-3-Influence de quelques paramètres sur la photocatalyse des deux colorants par TiO ₂ PC500/UV.....	138
IV-1-2-3-1- Effet de la nature de semi-conducteur	139
IV-1-2-3-2- Influence de la concentration du catalyseur.....	140
IV-1-2-3-3- Influence de la concentration initiale du colorant	141
IV-1-2-3-4- Effet de la température.....	145
IV-1-2-3-5- Influence du pH initial.....	147

IV-1-2-3-6-Influence des anions inorganiques.....	149
IV-1-2-3-7-Effet de l'ajout d'accepteur d'électron (H ₂ O ₂).....	150
IV-1-2-3-8 -Effet d'un piège à radicaux.....	152
IV-1-2-3-9- Effet de l'énergie solaire.....	153
IV-1-2-3-10- Minéralisation des deux colorants.....	154
Conclusion.....	155
IV-2- Transformation des deux colorants (VM et BCP) par l'oxyde de Zinc (ZnO)	157
IV-2-1-Adsorption des deux colorants (VM et BCP) sur l'oxyde de Zinc (ZnO).....	157
IV-2-2-Etude de l'adsorption du VM sur ZnO.....	157
IV-2-2-1-Diffraction de rayons X (DRX).....	158
IV-2-2-2- Spectroscopie d'absorption infrarouge (IR).....	159
IV-2-2-3- Etude du temps de contact.....	159
IV-2-2-4- Influence de paramètres sur l'adsorption.....	161
IV-2-2-4-1-Influence de la concentration initiale.....	161
IV-2-2-4-2- Influence du rapport S/L.....	161
IV-2-2-4-3- Influence du pH.....	162
IV-2-2-4-4-Influence de la vitesse d'agitation (V _{ag}).....	163
IV-2-2-4-5-Influence des sels.....	164
IV-2-2-4-6- Influence de la température et l'évaluation des fonctions thermodynamiques.....	165
IV-2-2-5-Etude de la cinétique de rétention.....	166
IV-2-2-6- Coefficient de diffusion.....	169
IV-2-2-7-Système d'agrégation.....	171
IV-2-2-8-Etude des isothermes d'adsorption.....	171
IV-2-2-9-Reconstitution des isothermes d'adsorption de Langmuir, Freundlich, Temkin et Dubinin- Radushkevich.....	176
Conclusion.....	178
IV-2-3-Etude de la dégradation photocatalytique du BCP en présence de ZnO à 365 nm.....	179
IV-2-3-1-Optimisation de la masse de ZnO.....	179
IV-2-3-2- Part de la photolyse directe dans le processus photocatalytique par ZnO/UV _{365 nm}	180

IV-2-3-3-Influence des différents paramètres sur la transformation photocatalytique du BCP en présence de ZnO.....	181
IV-2-3-3-1- Influence de la concentration initiale de BCP.....	181
IV-2-3-3-2-Influence de l'ajout du peroxyde d'hydrogène.....	183
IV-2-3-4-Minéralisation de BCP par le système ZnO/UV.....	185
Conclusion.....	185
IV-3- Comparaison entre la décoloration et la minéralisation des deux colorants par les systèmes TiO₂/UV et ZnO/UV.....	186
IV-4- Comparaison de l'efficacité des différents procédés étudiés.....	186
Conclusion générale.....	189
Références bibliographiques.....	192

***INTRODUCTION
GÉNÉRALE***

La contamination des ressources en eau, principalement au niveau de la qualité, est un problème qui se pose de nos jours, avec acuité. Elle est le résultat de l'utilisation massive de polluants organiques et minéraux d'origine agricole, urbaine et industrielle. Ainsi, les colorants synthétiques employés dans l'industrie textile, représentent ce type de contaminants. Dans ces conditions, la contamination est essentiellement due à leurs rejets dans les rivières. Ces 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 rejetées dans les effluents au cours des différentes étapes d'application et de confection [Zollinger., 1987 ; Messina et Schulz., 2006]. Ces rejets composés de surfactants, de composés biocides, de suspensions solides, d'agents de dispersion et de mouillage, de colorants et de métaux à l'état de 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, qui sont insuffisantes pour être efficaces [Van Der Zee et al., 2001].

Depuis toujours, le traitement des eaux usées s'est fait de manière biologique. Se basant sur l'autoépuration naturelle des eaux, l'homme a alors construit des systèmes de traitements biologiques de plus en plus perfectionnés. Cependant, les stations de traitement biologiques ne peuvent pas traiter les substances difficilement biodégradables ou toxiques [Damodar et al., 2007].

Durant les dernières décennies, beaucoup de recherches ont porté sur une nouvelle classe de techniques d'oxydation. On peut citer par exemple, les procédés les plus récents dans le traitement de l'eau : les procédés d'oxydation avancée (POAs). Ces technologies ont déjà montré leur potentiel dans l'élimination de polluants organiques toxiques et "biologiquement récalcitrants". Ces procédés reposent sur la formation *in situ* des radicaux hydroxyles $\cdot\text{OH}$ qui possèdent un pouvoir oxydant supérieur à celui des oxydants traditionnels tels que H_2O_2 , Cl_2 , ClO_2 ou O_3 . Ces radicaux sont capables de minéraliser partiellement ou en totalité la plupart des composés organiques et organométalliques. Les POAs en phase homogène, incluent d'une part ceux en absence de lumière: Fenton($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$), Like-Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{3+}$), ozonation (O_3/OH), peroxydation ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$) et ceux en présence de lumière : photolyse par UV, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, O_3/UV , photo-Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{UV}$), photo-Like-Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{3+}/\text{UV}$) et d'autre part en phase hétérogène : TiO_2/UV , ZnO/UV . Par ailleurs, des procédés électrochimiques directes et indirectes (oxydation anodique, électro-Fenton), des procédés électriques (sonolyse, faisceau

d'électron, etc.) et des procédés de décharge électrique, ont été développés ces dernières décennies (décharge couronne, plasma d'air humide) [M.C., Edelahi et al., 2004].

La photocatalyse hétérogène est un procédé parmi les procédés étudiés ces vingt dernières années. Son application à grande échelle, n'a cessé de se développer rapidement dans l'ingénierie environnementale. Cette technique de dépollution mise au point dans plusieurs laboratoires, a fait son entrée dans divers secteurs d'activité industrielle y compris les systèmes de purification d'eau. Les principaux avantages de cette méthode sont: un faible coût, une facilité d'initiation et d'arrêt de la réaction, une faible consommation d'énergie, la variété de polluants dégradables et la forte efficacité de la dégradation des polluants [Sarantopoulos., 2007].

Lors de cette étude, nous nous sommes intéressés à la décoloration de deux colorants de structure différente : le vert de méthyle (VM) et le Bromocrésol pourpre (BCP) par différentes techniques d'oxydation en absence de lumière : ($S_2O_8^{2-}$ / chaleur, adsorption sur ZnO, Fe^{2+}/H_2O_2 et Fe^{3+}/H_2O_2) et en présence de lumière (H_2O_2/UV , $S_2O_8^{2-}/UV$, $Fe^{2+}/H_2O_2/UV$ et $Fe^{3+}/H_2O_2/UV$). Ces expériences se sont déroulées en phase homogène où les deux colorants ont été étudiés d'abord séparément, et mélangés puis en phase hétérogène (photocatalyse par TiO_2/UV et ZnO/UV et adsorption du Vert de méthyle sur ZnO). Nous nous sommes intéressés également à l'étude de la minéralisation de ces deux colorants en employant une technique basée sur la 'DCO' (demande chimique en oxygène). Elle nous permettra de bien situer le degré de minéralisation de chaque colorant.

Donc le travail sera structuré en quatre grands chapitres :

- un premier chapitre qui couvre l'essentiel des données bibliographiques concernant différentes sortes de colorants utilisés dans le domaine alimentaire et textile. Un aspect théorique de la photochimie et l'application des POAs dans le traitement des différentes substances toxiques (colorant, pesticide...) est également présenté.
 - un deuxième chapitre consacré à la mise en œuvre des moyens expérimentaux nécessaires à cette recherche.
 - un troisième chapitre relevant des résultats et discussion, traite le processus de décoloration de deux substrats en phase homogène lesquels sont séparés et mélangés.
 - un quatrième chapitre relevant également des résultats et discussions, porte sur la dégradation photocatalytique de deux colorants mais séparés en phase hétérogène. De plus, notons que l'adsorption du VM seul sur ZnO, est incluse dans ce chapitre.
- A l'issu de ces travaux, une conclusion générale est dégagée.

***SYNTHÈSE
BIBLIOGRAPHIQUE***

INTRODUCTION

Ce chapitre couvre l'essentiel des données bibliographiques concernant différentes sortes des colorants utilisés dans le domaine alimentaire et textile comme l'aspect théorique de la photochimie et l'application des POAs dans le traitement des différentes substances toxiques (colorant, pesticide...). Une étude bibliographique détaillée sur les techniques d'élimination des colorants utilisés dans cette étude, est présentée dans cette partie. Les méthodes chimiques en milieu homogène (UV et $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{UV}$, $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) et les méthodes photocatalytiques en milieu hétérogène (UV/ TiO_2) ont été détaillées. Aussi, des données essentielles sur le phénomène de l'adsorption sont également présentées, étant donné que l'adsorption du substrat sur le catalyseur est la première étape de la photocatalyse.

I - LA POLLUTION DE L'EAU

La pollution de l'eau est une altération qui rend son utilisation dangereuse et/ou perturbe la vie aquatique. Elle peut concerner les eaux superficielles (rivières, plans d'eau) et les eaux souterraines. Les origines de la pollution des eaux sont variées et intimement liées aux activités humaines : pollutions domestiques, urbaines, industrielles et agricoles. Les principales manifestations de la pollution des eaux de surface sont de nature chimique ou biologique et peuvent être pathogènes pour l'homme [Fassi., 2014].

1-Pollution microbiologique

L'eau peut contenir des micro-organismes pathogènes tels que les bactéries (comme *Salmonella*), les virus (hépatite A) et les protozoaires (*Toxoplasma*, *Cryptosporidium*) [Hartemann., 2004]. On observe une pollution bactériologique par exemple par le taux élevé de coliformes fécaux. Le taux des bactéries cordiformes est utilisé pour mesurer la qualité de l'eau. Cette pollution peut provenir des effluents d'élevage dans ce cas où l'on observe un taux élevé de nitrates. Ces rejets domestiques peuvent avoir un impact négatif car ils contiennent des germes bactériens d'origine intestinale. À l'échelle mondiale, la pollution bactériologique (choléra, typhoïdes, diarrhées) est une des principales causes de décès.

2 - Pollution chimique

La pollution chimique peut être chronique, accidentelle ou diffuse. Le risque chimique est lié à la présence de constituants géologiques ou de contaminants issus des activités humaines (aménagement, industrie, agriculture). L'utilisation excessive d'engrais pour l'agriculture et l'élevage apporte une présence d'azote et de phosphore en quantité importante dans les cours d'eau. Par ailleurs, les algues

de surface prolifèrent rapidement entraînant une diminution de la luminosité et surtout une consommation importante d'oxygène dissous dans l'eau ; c'est le phénomène d'eutrophisation. L'oxygène n'est alors plus en quantité suffisante pour les organismes supérieurs [Fassi., 2014].

Les métaux lourds, métaux ayant une densité supérieure à 5 g/cm³ (plomb, mercure, cadmium...) ne sont pas dégradables par voies chimique et biologique. Ils forment une famille de polluants très dangereux : absorbés par les plantes ou les animaux, ils s'accumulent et se concentrent tout au long de la chaîne alimentaire [Begum *et al.*, 2009]. L'évolution des connaissances toxicologiques et l'abaissement des seuils de détection des méthodes analytiques amènent de nouvelles questions quant à la présence de polluants, tels que les médicaments ou les perturbateurs endocriniens. Cependant, ces substances n'étant souvent pas recherchées dans les analyses de routine, les connaissances relatives à leur présence dans l'eau, leur aptitude à persister dans l'environnement, à migrer dans les ressources en eau ou à traverser les filières de potabilisation, restent limitées. Par ailleurs, les effets de ces substances et ceux de leurs produits de décomposition, aux doses retrouvées dans l'eau, sont souvent mal connus. Les données épidémiologiques et toxicologiques les concernant restent souvent insuffisantes [Poirier et Hospitalier-Rivillon., 2008]. L'évaluation des risques liés à la présence de ces substances est donc l'un des enjeux majeurs pour l'amélioration de la qualité de l'eau destinée à la consommation humaine. Conscientes de cet état de fait, les instances européennes ont établi une liste prioritaire de molécules qui doivent faire l'objet d'évaluation.

Les colorants constituent un problème majeur pour l'environnement. On inclut dans les colorants toutes les substances avec lesquelles on combat les animaux et végétaux nuisibles à l'homme et aux êtres vivants supérieurs. Sur le plan chimique, on distingue plusieurs types où les principes de classification des colorants se sont basés sur les structures chimiques des colorants synthétiques et sur les méthodes d'application aux différents substrats (textiles, papier, cuir, matières plastiques... etc.) [Fassi., 2014].

I-1- GÉNÉRALITÉS SUR LES COLORANTS

Depuis le début de l'humanité, les colorants ont été appliqués dans pratiquement toutes les sphères de notre vie quotidienne pour la peinture et la teinture du papier, de la peau et des vêtements, etc. Jusqu'à la moitié du 19^{ème} siècle, les colorants appliqués étaient d'origine naturelle. Des pigments inorganiques tels que l'oxyde de manganèse, l'hématite et l'ancre étaient utilisées. Par ailleurs, des colorants naturels organiques ont été appliqués, surtout dans l'industrie de textile. Ces colorants sont tous des composés aromatiques qui proviennent essentiellement des

plantes, tel que l'alizarine et l'indigo [Hammami., 2008]. Les colorants constituent un groupe très diversifié de composés ayant en commun la propriété de colorer d'une manière permanente les tissus, cuirs ou papiers. Tous ces colorants sont des composés aromatiques dont les électrons très délocalisés peuvent absorber la lumière pour certaines longueurs d'ondes. Les propriétés colorantes des composés organiques dépendent de leur structure et de leur composition chimique. En général, les produits utilisés comme colorants sont des composés organiques insaturés et aromatiques. Les colorants rejetés par les industries textiles et les officines de nettoyage des vêtements, sont peu ou pas biodégradables et résistent bien aux traitements classiques d'épuration. Ils créent surtout une nuisance visuelle dans les eaux contaminées bien qu'un certain nombre d'entre eux est mutagène et cancérigène [Ramade., 2000].

Exemples de structures de colorants :

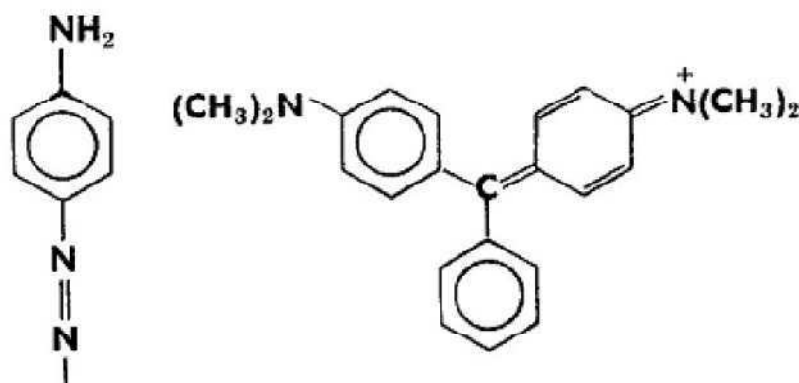


Figure I-1 : Structure chimique de quelques colorants

I-2- DÉFINITION D'UN COLORANT :

Un colorant est une matière colorée par elle-même, capable de se fixer sur un support. La coloration plus ou moins intense des différentes substances est liée à leur constitution chimique [Majault., 1961]. 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.

I-2-1-Origine de la couleur

C'est en 1876 que **Witt** remarqua que les substances colorées renfermaient tout un groupement caractéristique qu'il appela chromophore (je porte la couleur). Il constata qu'en introduisant un chromophore dans un hydrocarbure (composé non coloré) celui-ci se colorait. Il devient donc un chromogène ; c'est à dire une molécule plus ou moins fortement colorée. Les chromophores sont des groupes portant des doubles liaisons. Le Tableau I-1 répertorie quelques chromophores identifiés par **Witt**. La présence d'un groupe chromophore (avec une double liaison chromophorique) est donc responsable de la coloration de la molécule.

De plus si le chromogène possède un deuxième groupe appelé auxochrome (j'augmente) alors il devient un colorant. Les groupes auxochromes permettent la fixation des colorants sur les substrats. En effet, l'auxochrome a la propriété d'augmenter sa coloration. Les groupes amine (-NH₂) et hydroxyle (-OH) sont deux exemples d'auxochrome (Tableau I-1). Cette liste a été complétée car d'autres éléments sont capables de donner de la couleur à une molécule. Les chromophores sont donc des groupes aromatiques (systèmes π), conjugués (liaison π), comportant des liaisons non liantes (électron n) ou des complexes de métaux de transition [Capon., 1999 ; Chebli., 2012]. Les chromophores et auxochromes habituels sont résumés dans le tableau I-1 [Guivarch., 2004].

Tableau I-1 : Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante [Guivarch., 2004].

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)	Alkoxy (-OR)
Sulphure (>C=S)	Donneurs d'électrons (-Cl)

La relation entre la longueur d'onde et la couleur transmise est donnée dans le Tableau I-2

Tableau I-2 : Relation entre la fréquence absorbée et la couleur transmise [Juster., 1962].

λ longueur d'onde absorbée (Å)	Couleur observé (transmise)
4000 (violet)	Jaune-verdâtre
4250 (bleu nuit)	Jaune
4500 (bleu)	Orange
4900 (bleu-vert)	Rouge
5100 (vert)	Pourpre
5300 (jaune-vert)	Violet
5500 (jaune)	bleu nuit
5900 (orange)	bleu
6400 (rouge)	bleu-vert
7300 (pourpre)	vert

I-3- CLASSIFICATION DES COLORANTS

La classification des colorants la plus utilisée est celle du **Colour Index** qui répertorie la majorité des colorants mis sur le marché. Elle comprend deux systèmes de classification complémentaires : l'un utilise l'appellation usuelle (ou référence number) basé sur le mode d'utilisation et d'application du colorant, l'autre la structure chimique (numéros du color index).

I-3-1- Classification technologique ou (appellation usuelle) :

La classification technologique permet à l'utilisateur de connaître le mode d'application du colorant, et donc ses domaines d'utilisation, ses propriétés (solubilité, affinité pour tel type de fibres ou matériaux, nature de la fixation ...). Il est souvent difficile de connaître la composition chimique des colorants car la confidentialité sur la composition chimique est généralement préservée. Cette classification comprend trois éléments [Chaguer., 2007] :

- Le nom générique de la classe d'application ;
- La couleur ;
- Le numéro d'ordre chronologique d'inscription au " colore index "

I-3-2- Classification technique :

Les colorants utilisés dans l'industrie textile contiennent habituellement des groupes acides sulfoniques qui leur confèrent une hydrosolubilité appropriée et qui permettent à la molécule du colorant de se lier ioniquement aux sites chargés du réseau polymérique du tissu [Dore., 1989].

On peut classer les colorants organiques en deux catégories suivant leur synthèse :

- Colorants naturels
- Colorants synthétiques.

I-3-2-1- Les colorants synthétiques :

Les colorants synthétiques dominent aujourd'hui le marché surtout que leurs propriétés peuvent être précisément adaptées à leur utilisation. Tous ces colorants sont synthétisés principalement à partir des produits pétroliers, notamment du benzène et de ses dérivés (toluène, naphthalène, xylène et anthracène) [Simont., 1982]. Ils sont de plus en plus utilisés dans les industries de coloration et des textiles grâce à leur synthèse assez facile, à leur production rapide et à la variété de leurs couleurs comparées aux colorants naturels [Griffiths., 1984]. La dénomination des colorants commerciaux est loin de présenter la rigueur de celle des composés chimiques parce que, d'une part ce ne sont généralement pas des produits purs et que, d'autre part, les fabricants préfèrent très souvent ne pas en divulguer la composition exacte. Cela a conduit, sous une inspiration poétique, à baptiser les premiers colorants de noms de plantes (mauveine, fushine, garance, etc.) puis de noms de minerais (vert malachite, auramine, etc.). Par la suite, ils furent désignés selon la constitution chimique du composé de base (bleu de méthylène, noir d'aniline, vert naphthalène, etc.).

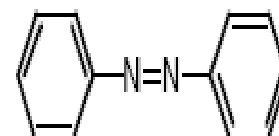
Actuellement, les fabricants de matières colorantes déposent des marques protégées qui ne donnent aucune indication sur la structure, mais caractérisent la nuance et les procédés d'application. Ainsi, chaque colorant est désigné par sa couleur, sa marque commerciale et un code qui permet d'insister sur une nuance (par exemple : R = red ; Y = Yellow ou G = green ; B = Blue ; 2B = more Blue, etc.) ou une qualité (L = résistant à la lumière) [Zollinger., 1991].

I-3-3- Classification chimique

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupe chromophore [Guivarch., 2004] (tableau I-1).

➤ Les colorants azoïques

Les colorants "azoïques" sont caractérisés par le groupe fonctionnel azo (-N=N-) unissant deux groupements alkyles ou aryles identiques ou non (azoïque symétrique et dissymétrique).

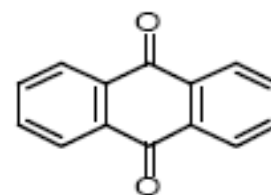


Ces structures qui reposent généralement sur le squelette de l'azobenzène, sont des systèmes aromatiques ou pseudo-aromatiques

liés par un groupe chromophore azo.

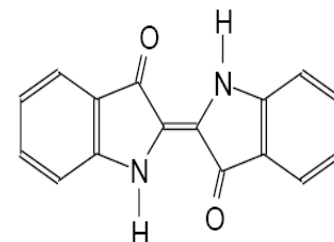
➤ Les colorants anthraquinoniques

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



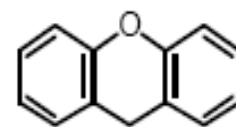
➤ Les colorants indigoïdes

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



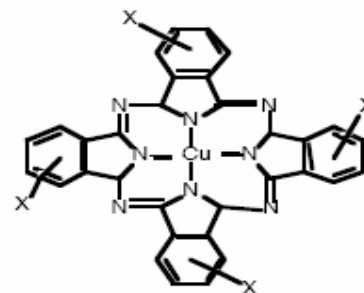
➤ Les colorants xanthènes

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



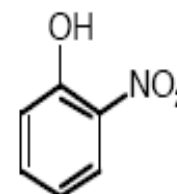
➤ Les phtalocyanines

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



➤ Les colorants nitrés et nitrosés

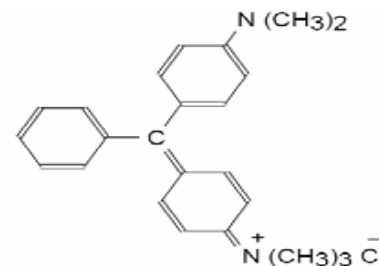
Ces colorants forment une classe très limitée en nombre et relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés, du fait de leur prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro (-NO₂) en position ortho d'un groupement électrodonneur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



➤ Les colorants triphénylméthanés

Les triphénylméthanés sont des dérivés du méthane pour lesquels les atomes d'hydrogène sont remplacés par des groupes phényles substitués dont au moins un est porteur d'un atome d'oxygène ou d'azote en para vis-à-vis du carbone méthanique.

Le triphénylméthane et ses homologues constituent les hydrocarbures fondamentaux d'où dérivent toute une série de matières colorantes.



I-3-4- Classification tinctoriale

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

➤ Les colorants acides ou anioniques

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

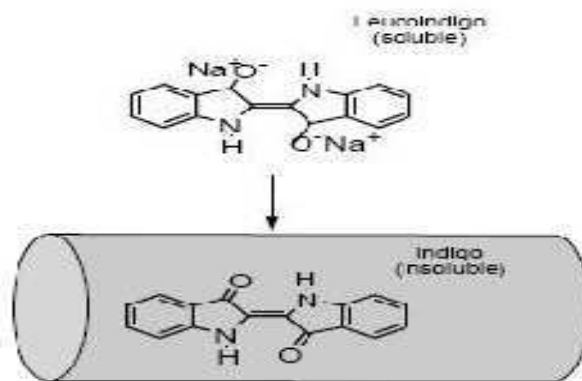
➤ Les colorants basiques ou cationiques

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

➤ Les colorants de cuve

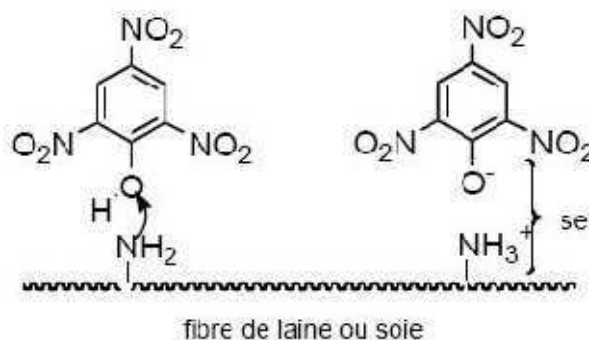
Ils sont insolubles et doivent être transformés en leuco-dérivés par réduction alcaline. La teinture se termine par la réoxydation, in situ, du colorant sous sa forme insoluble initiale. De plus,

réputés pour leur bonne résistance aux agents de dégradation, ils sont encore utilisés, à l'image de l'indigo, pour la teinture des articles jean ou daim.



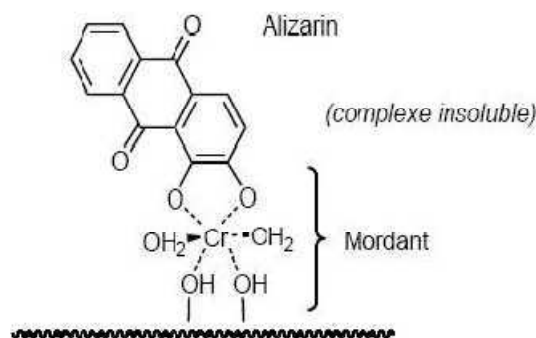
➤ Les colorants directs

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



➤ Les colorants à mordants

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

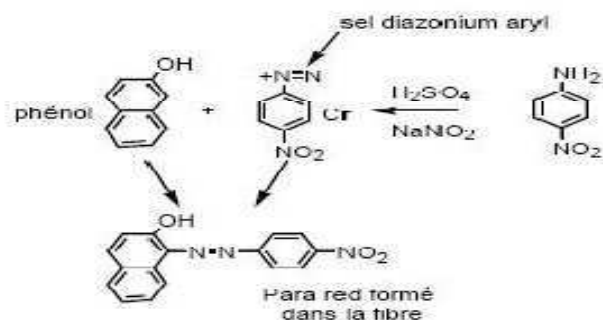


➤ **Les colorants réactifs**

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

➤ **Les colorants développés ou azoïques insolubles**

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



➤ **Les colorants dispersés**

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

I-4-TOXICITÉ DES COLORANTS ÉTUDIÉS

Les composés de la famille des triphénylméthanes sont des composés reconnus comme étant génotoxiques pour les cellules bactériennes et mammifères [Mollah et Robinson., 1996 ; Ahmad *et al.*, 1995; Namasivayam *et al.*, 1994; Bhattachary et Venkobacharc., 1982 ; Singh *et al.*, 1988]. Fernandes et al [Yang *et al.*, 2005], Rao [Giles *et al.*, 1960] et Culp et al [Bouzaida *et al.*,

2004] ont établi que le vert malachite, colorant couramment utilisé en industrie et comme antifongique, est un composé fortement cytotoxique pour les mammifères.

La nature cancérigène des triphénylméthanés se manifeste principalement par leurs métabolites leuco dont les dérivés N-déméthylés sont obtenus par voie bactérienne [Chun *et al.*, 2000] ou levure [Hu *et al.*, 2003 ; Bandara *et al.*, 1999]. Ces composés peuvent subir une activation métabolique semblable à celle observée avec les amines aromatiques, avant de réagir directement sur l'ADN [Singh *et al.*, 1988]. Dans le cas du vert malachite, c'est suite à l'exposition à son métabolite, le leuco-(vert malachite), que le nombre de cancer chez les rats et les souris augmente [Bouzaida *et al.*, 2004]. Son homologue, le cristal violet, est dégradé par digestion bactérienne en une cétone de Michler et p-diméthylaminophenol [Yoshida *et al.*, 1993]. Or ces composés sont facilement convertis par biodégradation en amines cancérigènes et mutagènes [Venkat *et al.*, 2007]. Par conséquent, le traitement par voie biologique de tels composés, est susceptible de rendre la solution plus toxique que celle de départ [Barka., 2008].

I-5-MÉTHODES DE TRAITEMENT DES COLORANTS

Des quantités plus ou moins importantes de colorants sont rejetées dans l'environnement. Ceci est dû en grande partie au degré de fixation des colorants aux fibres cellulosiques. Le tableau I-3 résume l'estimation des degrés de fixation des différents colorants aux fibres de textile.

Tableau I-3 : Taux de fixation sur textile pour les différentes classes de colorants [U.S. EPA., 1996 ; Azbar *et al.*, 2003].

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

Des systèmes technologiques pour l'élimination des polluants organiques tels que les colorants sont actuellement bien maîtrisés à l'échelle du laboratoire et appliqués à grande échelle incluant les traitements physiques (adsorption, les technologies membranaires et les procédés de séparation solide-liquide: précipitation, coagulation, floculation et décantation), chimiques (résine échangeuse d'ions, oxydation par: oxygène, ozone, oxydants tels que NaOCl, H₂O₂, réduction (Na₂S₂O₄), ...) et biologiques (traitement aérobie et anaérobie). Les techniques de dépollution intervenant le plus couramment en deuxième étape dans les industries textiles d'après [Barclay et Buckley., 2000 ; kurbus *et al.*, 2002] se divisent en trois catégories :

Traitement Physique qui comprend :

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

Traitement Biologique et qui compte :

- le traitement aérobie,
- le traitement anaérobie.

Seuls les procédés d'oxydation avancée (POAs) et de l'adsorption seront abordés.

Traitement Chimique et qui inclue :

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

I-5-1 -Traitement biologique

Basé sur les micros organismes en milieu aérobie (présence d'oxygène) ou anaérobie (absence d'oxygène), le traitement biologique est une méthode qui pourrait être nécessaire à la dégradation de composés organiques synthétiques tels que les colorants. Ce procédé peut conduire soit à une biodégradation totale avec formation de CO₂ et de H₂O, soit à une biodégradation incomplète, pouvant aboutir à un composé ayant une structure différente du parent produit [Farhadian *et al.*,

2008]. Cependant, les colorants synthétiques utilisés dans le textile se sont avérés résistants à la biodégradation [Kebiche., 1996]. Une décoloration de l'ordre de 22% a été obtenue par traitement biologique pour des colorants employés dans la teinture des fibres polyester et du coton [Kebiche., 1996]. Le traitement in situ présente de nombreux avantages en terme de simplicité, de coût et d'efficacité [Dott *et al.*, 1995]. Au sein d'une station d'épuration, il est souvent utilisé en aval des procédés physiques. Un bioréacteur est un système dans lequel la dégradation biologique des contaminants est effectuée ex-situ selon des paramètres (température, pH, aération, agitation) bien définis et contrôlés. Par ce procédé, il a été rapporté dans la littérature de nombreux cas réussis de traitement d'eau contaminée par divers polluants chimiques (perchlorates [Min *et al.*, 2004], bromates [Butler *et al.*, 2006], hydrocarbures chlorés [Ohlen *et al.*, 2005] ou encore des hydrocarbures aromatiques polycycliques [Guieysse *et al.*, 2000]. Toutefois, il convient de signaler, qu'une élimination totale de certains colorants a pu être obtenue, en utilisant une bactérie du type "Aeromonashydrophila Var.24B". Cependant, ce microorganisme est sensible vis-à-vis des colorants contenant les groupements COOH [Kebiche., 1996 ; Walsh *et al.*, 1980; Meink *et al.*, 1977 ; Balakina et Baktueva., 1987]. Les principaux inconvénients des bioréacteurs sont l'apport d'énergie nécessaire et le pompage de l'eau à traiter. Ces procédés ne sont pas toujours applicables sur les effluents industriels en raison des fortes concentrations de polluants, de la toxicité ou de la très faible biodégradabilité.

I-5-2 -Traitement physique

I-5-2-1-Adsorption sur différents supports

Lors de l'adsorption, le polluant est transféré de la phase liquide vers la phase solide. Le charbon actif est l'adsorbant le plus communément utilisée pour la réduction de la couleur, mais cette technique n'est efficace que dans les cas des 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 al.*, 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.

I-5-2-2-Processus d'adsorption

I-5-2-2-1- Définition générale de l'adsorption

L'adsorption est le processus où des molécules d'une espèce appelée adsorbat (gaz ou liquide) viennent se fixer sur la surface d'un solide, appelé adsorbant. Comme il a été montré précédemment, l'étape d'adsorption du micropolluant sur le semi-conducteur est une étape déterminante dans le processus photocatalytique. La conception et l'étude des processus d'adsorption nécessitent d'avoir des données sur les constantes d'équilibre qui pourraient être utilisées dans les modèles cinétique et de transfert de masse du colorant sur le TiO₂[Boulinguez *et al.*, 2008]. L'adsorption est dans la grande majorité des cas, la première étape nécessaire à toute réaction catalytique en phase hétérogène. Quelques notions théoriques sur l'adsorption sont présentées dans le paragraphe suivant.

L'adsorption est un phénomène physico-chimique interfacial et réversible provoquant l'accumulation des molécules de soluté dans l'interface solide-liquide (ou solide-gaz) [Montgomery., 1985]. Très souvent l'adsorption de molécules organiques par les sols est caractérisée au laboratoire à l'aide de la technique appelée en "batch" qui consiste à agiter des suspensions d'adsorbants dans des solutions aqueuses contenant l'adsorbât dans des récipients fermés jusqu'à atteindre l'équilibre d'adsorption. Les quantités adsorbées sont classiquement calculées par la différence des concentrations entre la solution initiale et celle à l'équilibre [Robert., 1989]. Cette technique permet de mesurer une disparition des molécules de la phase liquide, mais elle ne permet pas d'identifier les phénomènes mis en jeu. L'adsorption est certainement impliquée, mais on ne peut pas écarter les autres phénomènes de rétention.

L'adsorption peut être physique ou chimique selon la nature des interactions qui se produisent entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant.

- **L'adsorption chimique (chimisorption)** : est essentiellement irréversible et lente. Très spécifique, elle met en jeu une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes ou ioniques entre l'adsorbât et l'adsorbant où la chimisorption produit une modification des molécules adsorbées. Ces dernières ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une monocouche. Seules sont concernées par ce type d'adsorption, les molécules directement liées au solide [Calvet *et al.*, 1980]. La chaleur d'adsorption, relativement élevée, est comprise entre 20 et 200 Kcal/mol [Montgomery., 1985 ; Weber *et al.*, 1991 ; Ferro-Garcia *et al.*, 1998 ; Calvet *et al.*, 1980 ;

Barka., 2008]. La distance entre la surface et la molécule adsorbée est plus courte que dans le cas de la physisorption.

- **L'adsorption physique (physisorption)** : Contrairement à la chimisorption, elle est réversible et peu spécifique, rapide et généralement limitée par les phénomènes de diffusion et n'entraînant pas de modification des molécules adsorbées. L'adsorption physique se produit à des températures basses. Les molécules s'adsorbent sur plusieurs couches (multicouches) avec des chaleurs d'adsorption souvent inférieures à 20 Kcal/mole [Montgomery., 1985 ; Weber *et al.*, 1991 ; Ferro-Garcia *et al.*, 1998 ; Calvet *et al.*, 1980]. Les interactions entre les molécules du soluté (adsorbât) et la surface du solide (adsorbant) sont assurées par des forces électrostatiques type dipôles, liaison hydrogène ou Van der Waals [Khan., 1980 ; Morel., 1989 ; Senesi et Chen., 1989 ., Barka., 2008].

I-5-2-2-2- Capacité d'adsorption

La capacité d'adsorption est la courbe liant, à une température fixée, la quantité de produit adsorbée par masse initiale d'adsorbant à la concentration restant en phase fluide après équilibre d'adsorption, Elle nécessite la prise en compte de nombreux paramètres aussi bien pour l'adsorbât (taille des molécules, solubilité dans l'eau,...etc.) que pour l'adsorbant (surface spécifique, structure et type de particules,... etc. Elle peut être généralement exprimée par la relation suivante [Bellir., 2002 ; Monarrez., 2004] :

$$q_t = \frac{(C_o - C_t)}{m_{adsorbant}} V$$

I-1

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

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

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

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

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

I-5-2-2-3-Isothermes d'adsorption

Tous les systèmes adsorbant/adsorbât ne se comportent pas de la même manière. Les phénomènes d'adsorption sont souvent abordés par leur comportement isotherme. Les courbes isothermes décrivent la relation existante à l'équilibre d'adsorption entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant donné à une température constante.

I-5-2-2-4- Classification des isothermes d'adsorption

Expérimentalement, on distingue quatre classes principales nommées : **S** (Sigmoide), **L** (Langmuir), **H** (Haute affinité) et **C** (partition Constante). La **Figure (I-2)** illustre la forme de chaque type d'isothermes.

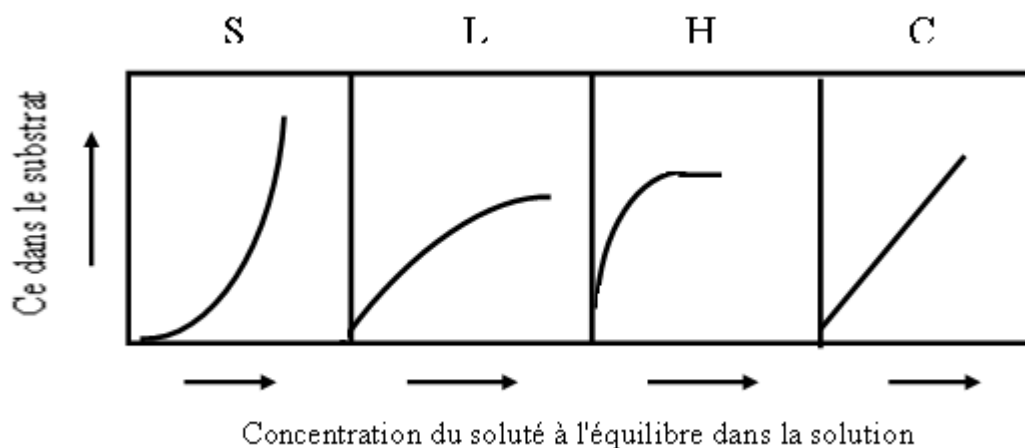


Figure I-2 : Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et al [Giles et Smith., 1974].

Cette classification tient compte entre autre d'un certain nombre d'hypothèses [Giles et Smith., 1974] :

- Le solvant s'adsorbe sur les mêmes sites que le soluté. Ceci implique l'existence d'une compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté.
- Le nombre de sites susceptibles d'accueillir les molécules de soluté à la surface du solide diminue quand la quantité adsorbée augmente.
- L'orientation des molécules à la surface. On peut citer le cas où les molécules sont adsorbées verticalement ou horizontalement sur la surface.
- Enfin, les interactions attractives ou répulsives entre les molécules adsorbées se manifestent d'une façon notable dans le phénomène d'adsorption.

a- Classe L

Les isothermes de classe L présentent, à faible concentration en solution, une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption. Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles. Elle est souvent observée quand les molécules sont adsorbées horizontalement, ce qui minimise leur attraction latérale. Elle peut également apparaître quand les molécules sont adsorbées verticalement et lorsque la compétition d'adsorption entre le solvant

et le soluté est faible. Dans ce cas, l'adsorption des molécules isolées est assez forte pour rendre négligeable les interactions latérales [Barka., 2008].

b- Classe S

Les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut. Les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules (adsorption coopérative). Ceci est dû aux molécules qui s'attirent par des forces de Van Der Waals, et se regroupent en îlots dans lesquels elles se tassent les unes contre les autres. Ce comportement est favorisé, d'une part, quand les molécules de soluté sont adsorbées verticalement comme c'est le cas des molécules possédant un seul groupe fonctionnel et d'autre part, quand les molécules se trouvent en compétition d'adsorption forte avec le solvant [Barka., 2008].

c- Classe H

La partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution. Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes. L'isotherme de classe H est aussi observée lors de l'adsorption de micelles ou de polymères formées à partir des molécules de soluté [Belmouden., 2000].

d- Classe C

Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à un palier. La linéarité montre que le nombre de sites libres reste constant au cours de l'adsorption. Ceci signifie que les sites sont créés au cours de l'adsorption. Ce qui implique que les isothermes de cette classe sont obtenues quand les molécules de soluté sont capables de modifier la texture du substrat en ouvrant des pores qui n'avaient pas été ouverts préalablement par le solvant [Belmouden., 2000 ; Barka., 2008].

I-5-2-2-5-Modèles mathématiques d'isotherme d'adsorption

Les intérêts de l'isotherme d'adsorption pour un système adsorbant/adsorbat sont multiples. Outre son rôle indispensable dans le dimensionnement d'un lit fixe, elle permet aussi d'avancer des hypothèses sur le mode d'adsorption. En effet, son allure est représentative de certains phénomènes mis en jeu : adsorption monocouche ou multicouches, interactions latérales entre molécules ou non... etc.

a- modèle de Langmuir

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

- les sites d'adsorption sur la surface solide sont homogènes d'un point de vue énergétique : on parle de « surface d'adsorption homogène »
- chacun de ces sites peut adsorber une seule molécule, et une seule couche de molécules peut se former ;
- chacun des sites a la même affinité pour les molécules en solution ;
- il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées.

À l'équilibre on a la relation suivante :

$$q_e = \frac{q_m a C_e}{1 + a C_e} \quad \text{I-2}$$

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

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m a C_e} + \frac{1}{q_m} \quad \text{I-3}$$

Où :

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

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

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

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

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

b-modèle de Freundlich

La relation de Freundlich (1906), a été reliée par Halsey (1952) dans le cas des gaz à un modèle thermodynamique tenant compte d'une distribution exponentielle des énergies des sites d'adsorption à la surface du solide. Ce modèle a été transporté aux équilibres liquide-solide en remplaçant la pression partielle par la concentration, terme par lequel s'exprime l'activité d'un soluté en solution diluée, on obtient [Limousin *et al.*, 2007]:

$$q_e = k_f \cdot C_e^{1/n} \quad \text{I-4}$$

Linéarisable en :

$$\text{Ln} q_e = \text{Ln} k_f + \frac{1}{n} \text{Ln} C_e \quad \text{I-5}$$

k_f : Constante de la relation de Freundlich.

n : Coefficient de l'équation de Freundlich.

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

R : constante des gaz parfaits.

T : température en degrés Kelvin.

b- modèle d'Elovich

La relation [Elovich., 1962] diffère de celle de Langmuir par l'évolution du recouvrement des sites d'adsorption : le nombre de sites disponibles varie exponentiellement au cours de l'adsorption ; ce qui implique une adsorption en plusieurs couches, à l'équilibre et on arrive à :

$$k_{elov} C_e e^{-(q_e/q_m)} = \frac{q_e}{q_m} \quad \text{I-6}$$

Linéarisable en

$$\text{Ln} \frac{q_e}{C_e} = \text{Ln}(k_{elov} q_m) - q_e \left(\frac{1}{q_m} \right) \quad \text{I-7}$$

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

d- modèle de Dubinin et radushkevich

En 1947, Dubinin et Radushkevich ont proposé une relation permettant de décrire l'adsorption de molécules organiques sur les charbons actifs [Dubinin et Radushkevich., 1947]. Ce modèle est basé sur la corrélation entre la quantité adsorbée et le potentiel d'adsorption, Ce potentiel représente le changement d'énergie libre entre la phase d'adsorbat et la phase adsorbée.

L'équation de Dubinin-Radushkevich (DR) s'écrit :

$$\text{Ln} q_e = \text{Ln} q_m - k_{D-B} \epsilon^2 \quad \text{I-8}$$

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

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

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

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

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

R : constante des gaz parfaits.

T : température en degrés Kelvin.

e- modèle de Temkin

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

On a :

$$\frac{q_e}{q_m} = \left(\frac{RT}{\Delta Q}\right) \ln(C_e) + \left(\frac{RT}{\Delta Q}\right) \ln(k_{Tem}) \quad \text{I-9}$$

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

I-5-2-2-6-Paramètres influençant l'adsorption

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

- la température qui définit la nature de l'adsorption,
- la structure de l'adsorbant qui joue un rôle déterminant dans la fixation du substrat, par la taille de ses particules. En effet plus la taille est petite, plus la surface de contact sera grande; ce qui va donc augmenter son pouvoir de rétention. En outre, cette surface s'accroît lorsque le support est poreux,
- la taille des molécules de l'adsorbat qui peut influencer grandement le processus d'adsorption par leur disposition sur la surface du matériau. Nous citons en exemple, la fixation sur un support et à la verticale, des acides et des alcools à longue chaîne carbonée par l'intermédiaire de leur groupement carboxylique (-COOH) et hydroxyle (-OH) respectivement dans le cas d'un recouvrement élevé (forte concentration du substrat). Ceci conduit à une fixation forte du substrat dans ces conditions [Bekouche., 2003 ; Damel., 1951].

I-5-2-2-7- Cinétique d'adsorption

La connaissance des paramètres de l'équilibre d'adsorption permet de déduire les capacités d'adsorption d'un support. La détermination des paramètres cinétique doit, en plus, être réalisée pour la prévision de l'allure des courbes. Le transfert d'un adsorbant de la phase liquide vers un site d'adsorption, représenté par la **Figure (I-3)**, fait intervenir les étapes suivantes :

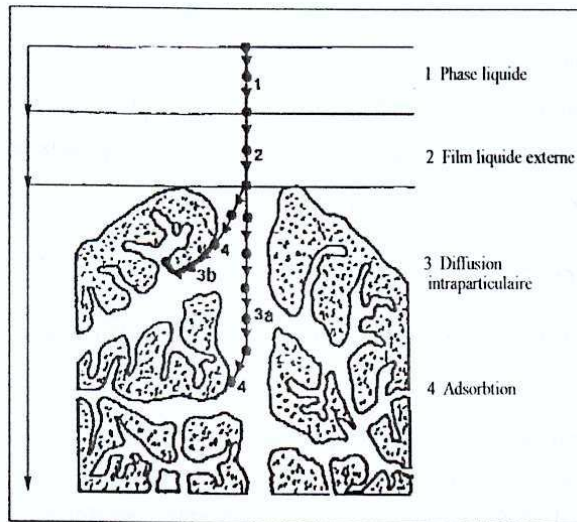


Figure I-3 : Différentes étapes de transfert d'un soluté lors de son adsorption sur un matériau microporeux, d'après Weber et Smith [in De Laat, (1988)].

1^{ère} étape (la diffusion externe) : le transfert des molécules de soluté de la phase liquide externe vers la phase liquide liée à la particule solide (par diffusion et par convection).

2^{ème} étape (la diffusion interne) : le transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface externe de l'adsorbant (caractérisé par le coefficient de transfert k_f).

3^{ème} étape : la diffusion de l'adsorbant à l'intérieur de la particule de l'adsorbant sous l'effet du gradient de concentration. La molécule adsorbant peut diffuser d'un site d'adsorption à un autre soit à l'état libre (après désorption) dans la phase liquide intraparticulaire (migration caractérisée par un coefficient de diffusion D_f), soit à l'état adsorbé, d'un site d'adsorption vers un site adjacent (migration de surface caractérisée par un coefficient de diffusion D_s).

4^{ème} étape : Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile.

Le calcul de la constante d'adsorption (k_{ad}) est obtenu à partir d'un modèle cinétique simple :

$$\frac{dq}{dt} = k.(q_e - q_t)^n$$

q_e : Capacité d'adsorption à l'équilibre.

q_t : Capacité d'adsorption au temps t .

n : Ordre de la réaction.

k : représente la constante de vitesse.

I-5-2-2-8- Différents types d'adsorbants

On distingue cinq grands types d'adsorbants : Les charbons actifs, les zéolithes, les alumines, les gels de silice et les argiles.

Grâce à leur structure cristalline en feuillets, les argiles et les zéolites sont de bons adsorbants naturels. Le charbon actif est un excellent adsorbant : sa capacité d'adsorption des molécules organiques et des gaz est remarquable, d'où son utilisation dans des domaines très variables.

Tous les adsorbants sont caractérisés par un certain nombre de propriétés physiques:

- Porosité interne,
- Fraction de vide externe correspondant à un garnissage en vrac,
- Masse volumique de la particule,
- Masse volumique réelle,
- Surface spécifique des pores,
- Rayon moyen des pores.

I-5-3- Traitement chimique

Les techniques d'oxydation chimiques sont généralement appliquées quand les procédés biologiques sont inefficaces. Elles peuvent être ainsi utilisées en étape de prétraitement pour les procédés biologiques. Les techniques chimiques peuvent être classées selon 2 groupes : i) les méthodes de récupération qui consistent à précipiter, complexer ou coaguler et ii) les méthodes d'oxydation.

I-5-3-1- Méthodes de récupération

La clarification par «coagulation-floculation-décantation » est un des procédés les plus utilisés. Il permet l'élimination des matières en suspension. Les matières colloïdales sont coagulées par un apport en sels minéraux (de fer ou d'aluminium). Il y a formation de floccs qui entraînent les particules coagulées. Le mode d'action des coagulants a fait l'objet d'un grand nombre de recherches destinées à améliorer le rendement d'élimination des composés organiques [Lefebvre et Legube., 1990; Franceschi *et al.*, 2002].

La précipitation par ajout d'un agent chimique permet de rendre insoluble l'espèce chimique à traiter que l'on peut ensuite récupérer par filtration. Par exemple, le phosphore difficilement dégradable par voie biologique, est précipité sous forme de phosphate (PO_4^{3-}) à l'aide de sels de fer (III) ou d'aluminium (III) [Metcalf et Eddy., 2003]. Il peut aussi être adsorbé par les hydroxydes d'aluminium [Ratnaweena *et al.*, 1992].

I-5-3-2- Méthodes d'oxydation classiques

La chloration et l'ozonation constituent les 2 voies majeures d'oxydation classique. Elles sont surtout appliquées à la désinfection, étape commune à tous les traitements de l'eau. Le chlore et l'ozone agissent sur les métaux, les matières organiques et inactivent les bactéries.

Il a été observé que l'oxydation chimique avec l'un de ces oxydants n'est pas toujours efficace pour le traitement des polluants organiques persistants. Dans ce cas, on fait appel aux procédés d'oxydation avancés

I-6- LA PHOTOCHEMIE : PHOTOLYSE ET PROCÉDÉS D'OXYDATION AVANCÉS.

La réaction photochimique a lieu à la suite de l'absorption, par une molécule, d'une radiation électromagnétique de longueur d'onde appropriée. Ceci conduit à la création d'un état excité de la molécule qui va alors subir des transformations chimiques ou physiques. Le domaine de longueurs d'ondes utilisé pour une telle excitation se situe entre 200 nm et 700 nm (ultraviolet et visible) correspondant à des énergies entre 600 et 170 kJ/mol [Bouziane., 2007].

I-6- 1- Lois fondamentales de la photochimie

- **Première loi :**

Énoncée en 1817 par Grotthus et confirmée par Draper en 1843 : Seule la lumière absorbée par une molécule peut produire des changements photochimiques dans la molécule. En d'autres termes, les molécules qui n'absorbent pas la lumière à une fréquence donnée ne subissent aucune réaction photochimique lorsqu'elles sont irradiées à cette fréquence.

- **Deuxième loi :**

Cette loi, énoncée en 1913 par Stark-Bodenstein, considère que l'absorption de la lumière par une molécule est un processus à quantum, de sorte que la somme des rendements quantiques primaires doit être égale à l'unité.

I-6-2-Principes de la photochimie

I-6-2-1-Spectre lumineux

La lumière est une onde correspondant à la vibration d'un champ électromagnétique et émettant des particules d'énergie lumineuse appelées photons. Cette vibration, en se propageant, décrit une courbe présentant un maximum et un minimum. La longueur d'onde caractéristique de l'onde électromagnétique est définie par la distance séparant deux maximums ou deux minimums successifs. On distingue ainsi :

- les rayons γ (de 0,005 à 0,025 nm)
- les rayons X (de 0,025 à 100 nm)
- les rayons UV (de 100 à 400 nm)
- la lumière visible (de 400 à 800 nm)
- les rayons IR (de 800 à 30000 nm)

Le spectre de la lumière UV se divise en trois parties comme illustré à la **Figure (I-4)**

Rayons X	UV	UV-C	UV-B	UV-A	Visible
	Lointain				
	Formation D'ozone	Destruction des bactéries	Antirachitique	Brunissant	
	100 nm	200 nm	280 nm	315 nm	400 nm

Figure I-4: Spectre des rayons Ultraviolet et leurs effets [Fenere., 1986].

I-6-2-2- Energie transportée par les photons (Relation de Planck)

La valeur de l'énergie transportée par un photon (ou par un quantum de radiation) est donnée par la relation de Planck [Braun *et al.*, 1986]:

$$E = h \nu = hc / \lambda = h c \nu' \quad (\text{Joule.photon}^{-1})$$

I-11

h : Constante de Planck = $6,6256 \cdot 10^{-34}$ (J. s. photon⁻¹)

c : Vitesse de la lumière = $2,9979 \cdot 10^8$ (m. s⁻¹)

ν : Fréquence de la radiation (s⁻¹)

ν' : Nombre d'onde (m⁻¹)

λ : Longueur d'onde de la radiation (m).

La valeur de l'énergie transportée par N photons ($N = 6,023 \cdot 10^{23}$) est alors égale à :

$E = N hc / \lambda$ en Joule. Einstein⁻¹ (1 Einstein = 1 mole de photons)

En remplaçant h , C et N par leurs valeurs respectives, l'énergie transportée par N photons est égale à $E = 1,197 \cdot 10^{-4} / \lambda$ (kJ. Einstein⁻¹).

L'énergie des photons diminue lorsque la longueur d'onde augmente. Dans l'intervalle 200-800 nm, l'énergie passe de 598 kJ. Einstein⁻¹ (à 200 nm) à 149,6 kJ. Einstein⁻¹ (à 800 nm).

À 253,7 nm (raie principale des lampes basse pression à vapeur d'Hg), l'énergie est égale à 471,9 kJ. Einstein⁻¹. Ainsi les photons possèdent suffisamment d'énergie pour rompre quelques types de liaisons chimiques, notamment dans la lumière UV [Belaidi., 2015].

I-6-3- Procédés d'oxydation avancés

Des méthodes chimiques, et plus récemment électrochimiques, ont été proposées pour, soit transformer les polluants organiques en composés moins toxiques qui pourront par la suite subir un traitement biologique, soit minéraliser totalement ces polluants. Il s'agit, la plupart du temps, des procédés d'oxydation avancés (AOPs pour Advanced Oxydation Process). La particularité de ces procédés tient à la génération dans le milieu aqueux d'entités très réactives et très oxydantes, les radicaux hydroxyles $\cdot\text{OH}$ [Glaze *et al.*, 1987]. De par leur très forte réactivité, les radicaux hydroxyles sont des oxydants peu sélectifs, qui sont capables de dégrader toutes sortes de polluants. Les constantes de réaction des radicaux hydroxyles avec la plupart des composés organiques connus, sont comprises entre 10^6 et 10^{10} mol. L⁻¹.s⁻¹ [Andreozzi *et al.*, 1999]. En effet, le radical $\cdot\text{OH}$ ($E^\circ = 2,8$ V/ESH à 25°C) est un oxydant plus puissant que le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 ($E^\circ = 1,77$ V/ESH à 25 °C) ou l'ozone O_3 ($E^\circ = 2,07$ V/ESH à 25 °C). Elles ont pour but, la minéralisation totale des polluants en CO_2 , H_2O et composés inorganiques.

Comme le radical hydroxyle est formé par tous les procédés d'oxydation avancés 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 hydroxyles, d'autres espèces actives peuvent aussi être libérées dans le milieu comme les radicaux hydroperoxydes ($\text{HO}_2\cdot / \text{O}_2\cdot^-$) ou les espèces

réductrices comme les électrons solvates et les atomes d'hydrogène. Ces espèces autres que les radicaux hydroxyles 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 O_3/H_2O_2 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 CO_2 .

Certains POAs, comme la photocatalyse hétérogène, la radiolyse et d'autres techniques avancées utilisent des réducteurs chimiques qui permettent de transformer des polluants toxiques très stables et peu sensibles à l'oxydation (ions métalliques ou composés halogénés).

Les POAs peuvent être regroupés en six grandes catégories :

- 1- Les procédés d'oxydation homogènes: Les radicaux sont générés par une réaction chimique ; Fenton, ozone à pH élevé ou O_3/H_2O_2 .
- 2- La photolyse homogène UV: ces procédés emploient la photolyse UV de H_2O_2 et/ou O_3 en solution homogène pour générer les radicaux $\cdot OH$.
- 3- La photocatalyse hétérogène: Une source lumineuse induit des réactions photoélectrochimiques à la surface d'un photocatalyseur semi-conducteur tel que TiO_2 , ZnO ...
- 4- La radiolyse: Des espèces $\cdot OH$, $H\cdot$, sont produites par irradiation de forte énergie (rayon- γ) des solutions à traiter.
- 5- Les procédés électrochimiques d'oxydation: les radicaux sont générés dans le milieu à partir de réactifs formés par électrochimie (Electro-Fenton), à partir du solvant aqueux (oxydation anodique de l'eau).
- 6- Procédés électriques et sonochimiques : ce sont des procédés basés sur une alimentation électrique en forte différence de potentielle, les radicaux sont formés à partir d'une décharge électrique (plasma) ou une irradiation ultrasonique.

L'efficacité de ces procédés dépend de nombreux paramètres tels que la concentration en oxydant, l'intensité de la lumière UV, le pH, la température, ainsi que la composition du milieu, l'efficacité de l'oxydation pouvant être réduite en raison de la consommation des $\cdot OH$ par des composés organiques et/ou inorganique [Flotron., 2004 ; Huchon., 2006; Kuo., 2004].

Le Tableau I-4 présente une classification possible des POAs en distinguant les procédés photochimiques des autres.

Tableau I-4 : Différents procédés d'oxydation avancés.

Procédés non photochimiques	Procédés photochimiques
Peroxonation (O_3/H_2O_2)	UV/ H_2O_2
Procédé Fenton (Fe^{+2}/H_2O_2)	UV/ H_2O_2/O_3
Sonochimie	Photo-Fenton
Radiolyse	Photocatalyse hétérogène
Electro-Fenton	Sonophotocatalyse
Oxydation électrochimique	Photolyse de l'eau (UV/ H_2O)

I-6-3-1- Procédés radicalaires (radicaux $\cdot OH$) et réactivité

Les procédés d'oxydation avancés 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 avancés sont des procédés qui conduisent à la génération *in situ* de radicaux hydroxyle ($\cdot OH$) [Glaze *et al.*, 1987] extrêmement réactives vis-à-vis de la plupart des composés organiques.

Les radicaux $\cdot OH$ peuvent être régénérés par de nombreuses technologies ou par plusieurs combinaisons, de l'ozone, H_2O_2 , irradiation UV [Legrini *et al.*, 1993; Bolton et Cater., 1994; Beltran *et al.*, 1997; Beltran-Heredia *et al.*, 2001], par un semi-conducteur comme TiO_2 [Ollis *et al.*, 1989; Pichat., 1994; Fox et Dulay., 1993 ; Serpone., 1993; Barka., 2008 ; Prado et Costa., 2009] et aussi par les procédés dont on combine l'ion ferreux et le H_2O_2 connus sous le nom de réactif de Fenton [Ramirez *et al.*, 2007].

La combinaison du réactif de Fenton et de l'UV est connue sous le nom photo-Fenton, $Fe^{2+}/H_2O_2/UV$ [kajitvichyanukul et Suntronvipart., 2006 ; Ballesteros Martin *et al.*, 2008]. Lorsque le peroxyde d'hydrogène et/ou les ions ferreux sont produits électrochimiquement, on parlera de procédé électro-Fenton [Oppenlander., 2003; Guivarch., 2004].

Les radicaux hydroxyles $\cdot OH$ ont été choisis par beaucoup de chercheurs puisqu'ils répondent à un ensemble de critères d'exigences [Guivarch., 2004]:

- ne pas être corrosifs pour l'équipement.
- ne pas être toxiques.
- ne pas induire de pollution secondaire.
- être relativement simples à manipuler.

- être le plus rentable possible.

La **Figure (I-5)** illustre les procédés producteurs des radicaux hydroxyles pour le traitement de l'eau [Sarria., 2003].

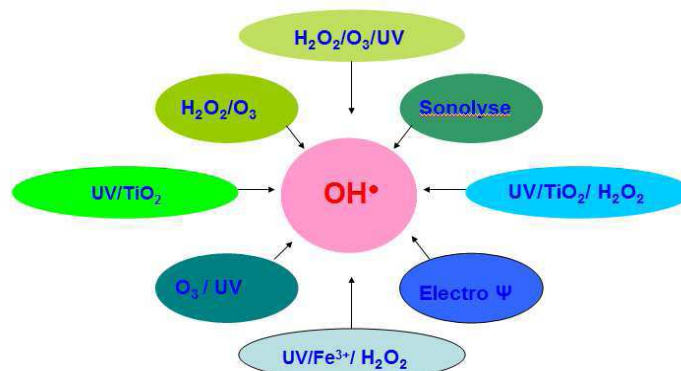


Figure I-5: Procédés d'oxydation producteurs des radicaux hydroxyle OH^\bullet [Sarria., 2003].

Le Tableau I-5 présente les principaux POA étudiés dans la littérature.

Tableau I-5: Les différents procédés d'oxydation avancés et leurs entités réactives [Chenini., 2012]

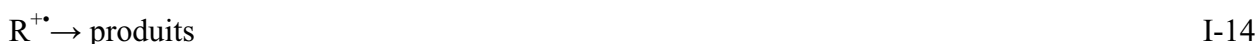
Procédés d'oxydation	Procédé	Entités réactives
Activation de O_3	$\text{O}_3 + \text{OH}^-$ $\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ $\text{O}_3 + \text{UV}$ $\text{O}_3 + \text{Catalyseur solide}$	$\text{O}_3, \text{HO}^\bullet, \text{HO}_2^\bullet / \text{O}_2^{\bullet-}$ $\text{O}_3, \text{HO}^\bullet, \text{HO}_2^\bullet / \text{O}_2^{\bullet-}$ $\text{O}_3, \text{HO}^\bullet, h\nu, \text{HO}_2^\bullet / \text{O}_2^{\bullet-}$ $\text{O}_3, \text{autres espèces} \dots$
Activation de H_2O_2	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{UV}$ $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{\text{II}}$ $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{\text{III}}$ $\text{Fe}^{\text{III}} + \text{chélates} + \text{H}_2\text{O}_2$ $\text{Fe}^{\text{II}} \text{ ou } \text{Fe}^{\text{III}} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{UV}$	$\text{HO}^\bullet, h\nu, \text{HO}_2^\bullet / \text{O}_2^{\bullet-}$ $\text{HO}^\bullet, \text{Fe [IV]}, \text{HO}_2^\bullet / \text{O}_2^{\bullet-} \dots$ $\text{HO}^\bullet, \text{Fe [IV]}, \text{HO}_2^\bullet / \text{O}_2^{\bullet-} \dots$ $\text{Fe [IV]}, \text{HO}_2^\bullet / \text{O}_2^{\bullet-} \dots$ $\text{HO}^\bullet, \text{Fe[IV]}, \text{HO}_2^\bullet / \text{O}_2^{\bullet-} \dots h\nu$
Autres procédés	$\text{O}_2 + \text{catalyseur} + T \text{ élevée}$ $\text{TiO}_2 + \text{UV}$ $\text{TiO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{UV}$ $\text{TiO}_2 + \text{catalyseur} + \text{UV}$ Faisceau d'électrons Ultrasons	$\text{R}^\bullet, \text{RO}_2^\bullet, \text{HO}_2^\bullet / \text{O}_2^{\bullet-}$ $e^-, h^+, \text{HO}^\bullet, \text{HO}_2^\bullet / \text{O}_2^{\bullet-}$ $e^-, h^+, \text{HO}^\bullet, \text{HO}_2^\bullet / \text{O}_2^{\bullet-}$ $e^-, h^+, \text{HO}^\bullet, \text{HO}_2^\bullet / \text{O}_2^{\bullet-}$ $\text{HO}^\bullet, \text{H}^\bullet, \text{HO}_2^\bullet / \text{O}_2^{\bullet-}$ $\text{HO}^\bullet, \text{H}^\bullet, e^-$

I-7- MÉTHODES DE TRAITEMENT PAR DES PROCÉDÉS EN MILIEU HOMOGENÈ

Les rayonnements ultraviolets sont très utilisés dans le traitement des eaux, soit seuls, soit combinés avec des systèmes oxydants, principalement le peroxyde d'hydrogène, l'ozone, ou le réactif de Fenton et photo Fenton.

I-7-1-Photolyse directe UV

Les polluants organiques peuvent être dissociés par excitation UV directe. Pour ce faire, les polluants doivent avoir une forte absorption pour la lumière d'excitation et un rendement quantique suffisant. Généralement, le composé oxydé par la photo-excitation initiale (Eq. I-12) réagit avec le dioxygène dissous dans l'eau avant d'être transformé en sous-produits (réaction I-13 et I-14). Cependant, certains produits d'oxydation formés sont parfois plus toxiques que les composés parents [Mallakin *et al.*, 2000].



La vitesse de photodégradation des composés organiques dépend principalement de l'intensité de la lumière absorbée, du coefficient d'absorption molaire à la longueur d'onde d'irradiation, du rendement quantique de la réaction et des conditions opératoires utilisées (pH, solvants...).

Le traitement des polluants organiques par photolyse directe est limité par les difficultés auxquelles est confrontée cette technique, comme les coûts très élevés de fonctionnement, la faible fiabilité du matériel et les problèmes de maintenance. Mais le principal facteur de ce déclin est dû à l'arrivée de la chloration jugée plus efficace et plus rentable.

I-7-2- Photooxydation : Mode de réactivité du radical $\cdot\text{OH}$

Une fois produit en milieu homogène (photolyse de H_2O_2 à 254 nm), le radical hydroxyde $\cdot\text{OH}$ est très instable en milieu aqueux et réagit très rapidement et non sélectivement sur la plupart des composés organiques et minéraux. C'est donc une espèce chimique très oxydante qui se caractérise par un potentiel d'oxydation élevé : $E^0 [\cdot\text{OH}/\text{H}_2\text{O}_2] = 2,8$ [Buxton *et al.*, 1988]. Toutefois dans le cadre de notre travail, nous nous limiterons à exposer seulement le mode de réactivité de ce radical vis-à-vis des composés aromatiques et aliphatiques.

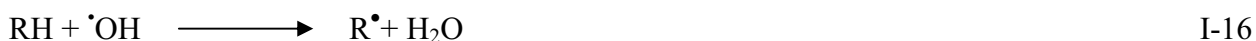
Il convient de noter qu'en milieu très basique le radical $\cdot\text{OH}$ se dissocie pour donner $\text{O}^{\bullet-}$ [Buxton *et al.*, 1988] :



Ces radicaux sont susceptibles de réagir sur les composés organiques, organométalliques et minéraux, essentiellement par trois types de réaction [Bossmann *et al.*, 1998]

- **Par arrachement d'un atome d'hydrogène (déshydrogénation)**

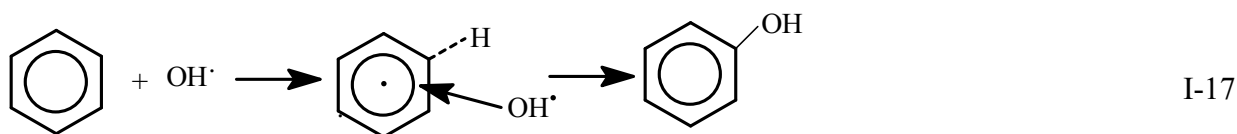
Le radical $\cdot\text{OH}$ réagit sur ces substances par arrachement d'un atome d'hydrogène. Cette réaction conduit à la formation d'un radical R^{\bullet} et d'une molécule



La réactivité de ces composés est liée à certains facteurs comme l'effet inducteur et l'effet de résonance, donc à la position de l'atome d'hydrogène par rapport à un groupement actif comme (-OH, -COOH, -NH₂ etc...). A ce titre ANBAR *et al.* [Anbar *et al.*, 1996] ont observé que les alcools ont une vitesse de réaction avec les radicaux $\cdot\text{OH}$ plus élevée qu'avec les ions carboxylates.

- **Par addition électrophile sur une liaison non saturée (hydroxylation)**

Dans ce cas, le radical $\cdot\text{OH}$ réagit sur le cycle aromatique comme un substituant électrophile en s'additionnant sur les doubles liaisons ; ce qui conduit donc à la formation du radical [Cerneck *et Ebert.*, 1968])



Cette réaction conduit à la formation d'un composé hydroxylé. C'est aussi une substitution électrophile aromatique [Anbar *et al.*, 1996]. En présence de substituent, l'attaque des radicaux $\cdot\text{OH}$ se produit de préférence sur les sites ortho ou para et faiblement sur les sites méta [Cerneck *et Ebert.*, 1968]. De plus, cette réactivité varie selon le caractère donneur de ces substituant. Ainsi, en présence de groupements donneurs d'électrons, l'attaque des radicaux $\cdot\text{OH}$ se produit en grande majorité sur le site para.

- Par transfert d'électrons (oxydoréduction)



En outre, l'oxydation se déroule suivant un processus assez complexe impliquant plusieurs types de réactions (Tableau I-6):

- Des réactions d'initiation au cours desquelles se forment des espèces radicalaires R^{\cdot} .
- Des réactions de propagation faisant intervenir les espèces radicalaires R^{\cdot} qui vont réagir avec d'autres molécules organiques ou avec l'oxygène dissous dans la solution.
- Des réactions de terminaison où les radicaux vont se recombiner entre eux.

Tableau I-6 : Les principales réactions d'oxydation des composés organiques par les radicaux $\cdot OH$ [Hammami., 2008]

Réactions	Eq
<i>Initiation:</i>	
$RH + \cdot OH \rightarrow R^{\cdot} + H_2O$	I-16
<i>Propagation :</i>	
$R^{\cdot} + RH \rightarrow RH + R^{\cdot}$	I-19
$R^{\cdot} + O_2 \rightarrow ROO^{\cdot}$	I-20
<i>Terminaison :</i>	
$R^{\cdot} + R^{\cdot} \rightarrow R-R$	I-21
$R^{\cdot} + \cdot OH \rightarrow R-OH$	I-22
$\cdot OH + \cdot OH \rightarrow H_2O_2$	I-23

I-7-3- La photosensibilisation

La photosensibilisation peut être définie comme un processus au cours duquel l'activation par la lumière d'un chromophore (le photosensibilisateur) va modifier chimiquement une molécule différente (le substrat). Idéalement, le photosensibilisateur devrait jouer un rôle de catalyseur : il devrait se régénérer suite à son interaction avec le substrat et ne devrait pas interférer avec l'issue de la réaction. En photobiologie et en photomédecine, la terminologie « action photodynamiques » est réservée aux réactions de photosensibilisation consommant de l'oxygène moléculaire [Von Tappeiner., 1904].

Plusieurs composés organiques, ou inorganiques peuvent jouer le rôle de photosensibilisateur. Le composé sensibilisateur peut être une cétone, un colorant, un pigment, ou des combinaisons de ceux-ci, les colorants xanthéniques (par exemple le Rose Bengale et la Rhodamine, la fluorescéine, l'éosine,), les colorants acridiniques, les colorants thiaziniques (par exemple le Bleu de méthylène et le Violet de Méthylène), les colorants oxaziniques (par exemple le Bleu basique et le Chlorure de Bleu de Nil), les colorants aziniques (par exemple l'Orange de méthyle) et des porphyrines (hématoporphyrine) et les phthalocyanines Halsey., 1952 ; Fassi., 2014] .

➤ *Phototransformation par le procédé acétone / UV*

L'une des techniques prometteuses qui apparaît être compétitif avec les autres procédés d'oxydation est la photo-oxydation sensibilisée. La photosensibilisation est un processus dans lequel l'énergie lumineuse est reprise par un composé organique et transférée à d'autres composés qui sont plus réactive.

L'acétone a une haute énergie à l'état triplet (79-82 kcal / mol), qui rend le processus de photosensibilisation possible [Kagan., 1993 ; Horspool et Armesto., 1992; Fassi., 2014].

➤ *Mécanisme*

Un matériau photosensibilisé dans son état fondamental (¹A) absorbe l'énergie UV et par la suite il la transfère au colorant dans son état fondamental (¹D).

Lors de l'absorption d'énergie par l'acétone, un nouvel état de la configuration électroniquement excité est formé (³A). Un Transfert d'énergie aura lieu et la molécule de colorant se trouve alors dans un état électroniquement instable (³D).

Le nouveau colorant à l'état excité, est plus réactif qu'à l'état fondamental (¹D) et la possibilité de la photolyse du colorant pourrait être atteinte dans ce cas :



L'acétone (ACE) agit non seulement comme un solvant pour augmenter la solubilité du colorant, mais aussi comme un agent photosensibilisateur pour améliorer le taux de photodégradation des colorants [Fassi., 2014].

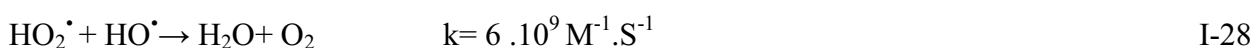
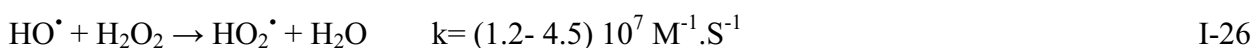
I-7-4-Procédé H₂O₂/UV

Comme il est mentionné au paragraphe I-7-1, l'utilisation du rayonnement UV seul n'est pas toujours très efficace pour la dégradation des composés organiques. Un des moyens pour

dégrader plus efficacement ces composés, est de combiner le rayonnement UV et le peroxyde d'hydrogène. Cette combinaison facilite la décomposition de H₂O₂ pour donner deux radicaux hydroxyles. Des longueurs d'onde UV de 200 à 280 nm provoquent cette décomposition, ce qui va génère des radicaux hydroxyles, avec un rendement quantique de deux $\cdot\text{OH}$ formés par photon absorbé [Legrini *et al.*, 1993; Venkatadri et Peters., 1993] :



Cette production efficace et rapide de radicaux $\cdot\text{OH}$ permet d'initier des mécanismes radicalaires. Les principales réactions qui s'ensuivent sont les suivantes [Haber et Willstater., 1931] :



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 réaliser 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 \cdot 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-26. Behnajady et al (2004), ont montré que la combinaison des rayonnements UV avec H₂O₂ améliore la dégradation de l'Acide Orange 7.

I-7-4-1- Rendement quantique et mécanisme de la photodégradation du peroxyde d'hydrogène

La détermination du rendement quantique de H₂O₂ repose essentiellement sur l'étude cinétique de ce composé ; ce qui nécessite donc la connaissance du flux photonique incident et par conséquent, celle du flux photonique absorbé.

Plusieurs auteurs ont déterminé la valeur de ce rendement ; on peut citer LEA [Lea., 1949], qui a calculé la valeur du rendement quantique à partir d'une loi cinétique du premier ordre d'équation :

$$\frac{-d[H_2O_2]}{dt} = KI_a \quad \text{I-30}$$

I_a est le flux photonique absorbé.

Pour $I_a > 5.10^{-7}$ Einstein ($l^{-1} s^{-1}$) la valeur du rendement quantique a été de l'ordre de $1,39 \pm 0,11$). Egalement, HUNT et TAUBE [Hunt et Taube., 1952], ont calculé le rendement quantique en faisant varier la température et en utilisant une lampe à vapeur de mercure à basse pression dont l'émission principale est à 253,7 nm. Ainsi, ils ont obtenu à 25°C, $0,98 \pm 0,05$ et $0,76 \pm 0,05$ à 0°C pour $I_0 > 410^{-7}$ ($[H_2O_2]$: $0,017.10^{-2}$ à 0,186 M dans l'eau ou dans une solution perchlorique 10^{-2} M Einstein $l^{-1} s^{-1}$). Cette variation du rendement quantique a amené ces deux auteurs à considérer que la valeur 1 à 25°C n'est pas celle qui correspond au rendement quantique de la réaction primaire de photolyse de H_2O_2 [Aliouche., 2007].

I-7-4-2- Application du procédé H_2O_2/UV à la dégradation des composés organiques

Le procédé H_2O_2/UV a été très utilisé dans le processus d'oxydation de plusieurs composés organiques (aromatiques et aliphatiques). En faisant intervenir les radicaux $\cdot OH$, les résultats obtenus avec ce type de système, ont permis d'élucider les divers mécanismes réactionnels se produisant lors de la dégradation de ces composés organiques et de définir en même temps les conditions optimales (dose de H_2O_2) pour les utiliser dans le traitement des effluents industriels et des eaux potables.

➤ Dégradation des composés aliphatiques.

Une série de composés organochlorés volatils du type, CH_3Cl , CH_2Cl_2 , $CHCl_3$ a été dégradée par H_2O_2/UV . Cela a conduit à une minéralisation totale du chlore organique en chlorures. Cependant, il n'a été constaté aucune formation de sous produits chlorés durant le processus [Sundstrom *et al.*, 1986].

Les composés ne possédant pas d'atomes d'hydrogène comme CCl_4 ou C_2Cl_6 ne sont pas dégradés par H_2O_2/UV [Guittonneau *et al.*, 1988a ; Aliouche., 2007].

➤ Dégradation des composés aromatiques

Le système H₂O₂/UV a été efficace dans la dégradation des composés aromatiques et leurs dérivés tels que :

- Benzène, Toluène et Phénol [Mansour., 1985]
- Chlorophénols [Moza *et al.*, 1988]
- Chlorobenzène, chloronitrobenzène et nitrobenzène [Guittouneau *et al.*, 1988b ; McKay *et al.*, 1987].

De plus, ces auteurs ont remarqué que :

- l'oxydation est plus rapide avec H₂O₂/UV qu'en photolyse UV seule.
- la minéralisation est totale pour le chlore organique (ce dernier est transformé en chlorures)
- la minéralisation est incomplète pour l'azote organique (ce dernier devrait être transformé en NO₃⁻)
- la dégradation du parent produit conduit à la formation des sous produits aromatiques hydroxylés.

➤ Dégradation des colorants

Comparativement à la photolyse directe UV à 253,7 nm, les procédés H₂O₂/UV ont été plus efficaces dans l'élimination d'une classe de colorants, particulièrement, ceux employés dans le textile. Pour mesurer l'efficacité de ces procédés, il est utile de présenter quelques résultats de récentes études menées sur la dégradation de quelques colorants cationiques et non cationiques (azoïque). Il a été constaté, cependant, par les différents auteurs, que l'élimination du parent produit a conduit à la formation de plusieurs photo-produits plus toxiques et difficilement dégradables. Divers facteurs comme le pH, la température, la dose de H₂O₂ peuvent influencer l'efficacité de ce système.

- La photolyse du Cristal violet (3 ppm) qui est un colorant de la famille des cationiques conduit en présence de H₂O₂ à la minéralisation totale de ce dernier après 48 minutes d'irradiations [Alshamsi et Albadwawi., 2006] alors que la photolyse directe pour le même temps d'irradiation conduit à la disparition de 18% seulement de ce colorant.
- La photolyse de colorant Bleu de Méthylène (10 ppm) qui est un colorant cationique en présence de H₂O₂ conduit à la minéralisation totale de ce dernier après 90 minutes d'irradiation [Banat *et al.*, 2005] alors que la photolyse directe pour le même temps d'irradiation conduit à sa disparition soit : 10%.

- La photolyse de l'acide orange 7 en présence de H_2O_2 , conduit à la disparition de 93% après à peine 10 minutes d'irradiation [Alboyeh *et al.*, 2005].

- L'oxydation du Jaune Réactif 14 (5.10^{-4} M) par H_2O_2 (10^{-2} M) à l'obscurité conduit à une décoloration de 8.5% au bout de 150 minutes, alors que l'exposition du même mélange au rayonnement UV conduit à une décoloration de 88.6% [Myruganandham et Swaminathan., 2006]. Les auteurs de cette étude ont également établi que ce colorant n'est pas photolysable. Le système H_2O_2 /UV s'est avéré plus performant que l'irradiation UV pour dégrader le colorant Noir Réactif 5 (colorant azoïque), selon une étude menée par Lucas et Peres [Lucas et Peres., 2006]. Ces auteurs ont observé une décoloration de 60% après 180 minutes d'irradiation seule d'une solution (10^{-4} M), alors que l'action combinée de H_2O_2 et UV conduit à sa disparition totale. Il a été montré que H_2O_2 seul, n'a pas d'action sur ce colorant.

Les résultats obtenus indiquent globalement que le procédé H_2O_2 /UV pourrait s'appliquer avec succès pour la décoloration des colorants acides, basiques et directs. Par contre, le procédé s'est avéré peu efficace sur les colorants de cuve et les colorants dispersés, en raison probablement de leur faible solubilité.

I-7-4-3- Influence de certains paramètres sur la dégradation des composés organiques par le couplage H_2O_2 /UV

Le procédé H_2O_2 /UV est intéressant car il est relativement peu coûteux comme le montrent les nombreuses expériences de ce procédé menées à grande échelle. En effet, le surcoût engendré par l'utilisation de H_2O_2 , reste inférieur au coût généré par la consommation électrique lui permettant d'assurer le même niveau d'oxydation avec une simple irradiation UV. De plus, ce système offre l'avantage d'une grande mobilité et permet de l'installer pour une courte période sur un site donné. Cependant plusieurs paramètres influent sur l'efficacité de ce procédé [Belaidi., 2015] :

- Le pH joue un rôle important et complexe dans le système de couplage H_2O_2 /UV [Guittonneau *et al.*, 1988b ; Tace *et al.*, 1992]. En effet, le pKa de H_2O_2 est de 11,7 et à partir de pH 8,5-8,7, l'effet de la présence de HO_2^- est significatif. Il y a donc deux effets antagonistes :
 - l'augmentation de la vitesse d'oxydation du composé organique due à l'accélération de la réaction de photolyse de HO_2^- ($\epsilon(HO_2^-) = 240 \text{ l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ et $(\epsilon H_2O_2) = 18,6 \text{ l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$), donc à l'augmentation de la production de radicaux $\cdot OH$;

- la diminution de la vitesse d'oxydation du composé organique et compte tenu de la compétition élevée de la réaction des radicaux $\cdot\text{OH}$ avec HO_2^- , montre que la constante de vitesse du radical $\cdot\text{OH}$ avec l'ion HO_2^- est 100 fois plus grande qu'avec la molécule de peroxyde d'hydrogène.
- La concentration en peroxyde d'hydrogène est évidemment importante. Par exemple, pour un pH et une concentration en composé organique donnés, la vitesse d'oxydation du 4-chlorophénol augmente avec les concentrations initiales en H_2O_2 [Pera-Titus *et al.*, 2004 ; Hugul *et al.*, 2000].
- L'oxygène dissous joue également un rôle essentiel dans le mécanisme. Les travaux de Leiner et al [Leiner et Dore., 1997] sur la photolyse de quatre acides organiques aliphatiques en présence du peroxyde d'hydrogène, montrent ce rôle essentiel de l'oxygène dissous.
- Parmi les problèmes rencontrés lors de l'application de ce procédé, ainsi que les autres procédés d'oxydation avancés sur la production des radicaux hydroxyles in situ, on peut citer le piégeage des radicaux par les ions hydrogénocarbonates (HCO_3^-) et carbonate (CO_3^{2-}) pour former l'anion-radical carbonate ($\text{CO}_3^{\cdot-}$). Par cette réaction, le HCO_3^- et le CO_3^{2-} inhibent l'action de $\cdot\text{OH}$ sur les polluants organiques. Et bien que l'anion-radical soit lui-même un oxydant, son potentiel d'oxydation est inférieur à celui du radical hydroxyle. C'est donc un oxydant peu efficace mais qui peut être utile pour la dégradation sélective de mélanges de polluants.
- A forte concentration, le H_2O_2 lui-même peut jouer le rôle d'un inhibiteur en réagissant avec les radicaux hydroxyles pour donner le radical $\text{HO}_2\cdot$ qui peut à son tour réagir avec $\cdot\text{OH}$ pour donner H_2O et O_2 [Buxton *et al.*, 1988].

I-7-5- Procédé $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{UV}$

Il apparaît ainsi que les procédés d'oxydation basés sur l'ion persulfate ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) constituent une technologie émergente pour l'oxydation des composés les plus récalcitrants tels que les solvants chlorés ou étheriques, le 1-4 dioxane et les PCB [Foil *et al.*, 2003; Fassi., 2014].

Le persulfate est l'oxydant le plus fort de la famille des peroxydes. Le potentiel standard d'oxydoréduction du couple ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SO}_4^{2-}$) est de 2,01 V. Ce potentiel est plus grand que celui de H_2O_2 (1,77 V), mais il est comparable à celui de l'ozone (2,07 V). Malgré ce potentiel élevé, les réactions d'oxydation des contaminants les plus récalcitrants tels que le trichloroéthylène sont lentes. Cependant, ces réactions peuvent être accélérées en chauffant la solution, en ajoutant un

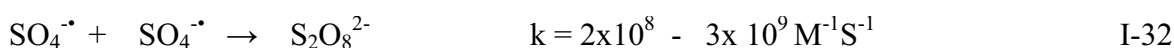
métal de transition ou en irradiant le système avec une lumière UV. Ces trois catalyseurs agissent de manière analogue sur l'ion persulfate : ils induisent la scission de la liaison peroxyde qui conduit alors à la formation d'une paire de radicaux-ions sulfates [Tsao et Wilmarth., 1959] :



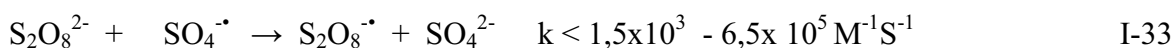
Le radical $\text{SO}_4^{\cdot-}$ est un oxydant qui conduit à la dégradation de nombreux composés organiques et inorganiques ; son potentiel d'oxydoréduction est élevé parmi les espèces les plus oxydantes et possède un pouvoir oxydant proche de celui du radical hydroxyle HO^{\cdot} .

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-32-I-33 [McElroy et Waygood., 1990; Chitose *et al.*, 1999].

Réaction bimoléculaire:



Réaction avec le persulfate:

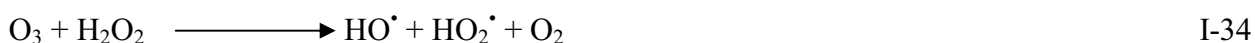


Comme le radical hydroxyle, le radical sulfate peut réagir de trois façons [Fassi., 2014] :

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

I-7-6- Peroxonation ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$)

Dans ce système, les radicaux hydroxyles, principaux oxydants de la peroxonation, sont formés par réaction entre l'ozone et le peroxyde d'hydrogène (Eq. I-34) [Staehelin et Hoigné., 1982]. Ce procédé est plus efficace que l'ozonation grâce aux radicaux hydroxyles. Ce système est affecté par les mêmes contraintes que l'ozonation à savoir la faible solubilité de O_3 et dépend de nombreux paramètres tels que : le pH, la température, les réactions parasites consommant les HO^{\cdot} et le type de polluant [Hernandez *et al.*, 2002].



I-7-7-Procédé Fenton ($H_2O_2+Fe^{2+}$)

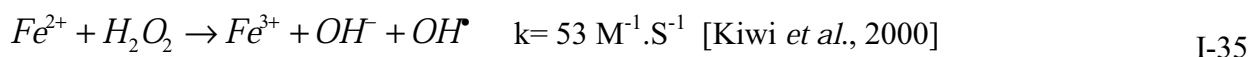
I-7-7-1- Introduction

Le fer est le métal le plus abondant dans l'environnement. Il est présent dans beaucoup de roches, dans les sols, dans le compartiment aquatique (complexes solubles ou bien suspensions d'oxydes insolubles) et dans l'atmosphère (nuages, brouillard, pluie).

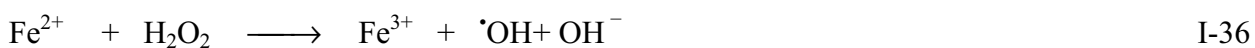
Il est nécessaire à la vie de nombreuses espèces et joue un rôle important dans la biosphère vis-à-vis de l'activité des protéines et des enzymes [Pehkonen *et al.*, 1992]. Dans le compartiment aquatique, sa concentration peut varier de 0,2 nmol. l⁻¹ dans les eaux de surface des océans [Martin *et al.*, 1990] à 400 μ mol. l⁻¹ dans les nuages urbains pollués [Conklin et Hoffmann., 1988 ; Aliouche., 2007]. Dans certaines eaux de ruissellement, particulièrement acides, la concentration peut être plus importante si le sol considéré a une teneur en fer élevée.

I-7-7-2 - Principaux mécanismes de l'action du Fer (II) sur le H_2O_2

En 1894, Fenton est arrivé à décrire l'action du système fer- H_2O_2 comme un oxydant puissant de l'acide tartrique [Buxton et Wilmarth., 1963]. La réaction principale proposée par Haber et Weiss [Hochnadel., 1962; Aliouche., 2007], permettant la génération dans le milieu de radicaux hydroxyles et des réactions radicalaires en chaîne, est la suivante :



Pour mieux expliquer ce mécanisme, Barb et al ont proposé une séquence de réactions [Guittouneau *et al.*, 1988a] :



I-7-7-3-Application du système Fenton

De nos jours, le réactif de Fenton est souvent utilisé pour traiter des eaux usées provenant d'industries diverses (colorants, pesticides, additifs du plastique, préservation du bois et du caoutchouc, etc.). En effet, ce réactif a montré des résultats prometteurs pour la dégradation d'une grande variété de contaminants en solutions aqueuses [Sedlak et Andren., 1991; Pignatello., 1992 ; Murphy *et al.*, 1989]. Il permet en règle générale, de dégrader les polluants organiques en composés moins toxiques (et dans certains cas de les minéraliser) et d'augmenter la biodégradabilité. Par conséquent, il peut être considéré, soit comme un traitement unique, soit comme un prétraitement avant une étape de biodégradation.

En outre, il peut être appliqué non seulement au traitement des eaux usées, mais aussi à la réhabilitation de matrices solides contaminées, tels que des boues ou des sols [Watts *et al.*, 1990]. Concernant la réhabilitation de sols contaminés, le réactif de Fenton est probablement plus efficace pour des traitements sur place (par exemple un réacteur ou des unités de traitement) que pour des traitements *insitu* car la réaction nécessite une agitation vigoureuse des contaminants et des réactifs. Une étude a montré que le coût du peroxyde d'hydrogène représentait seulement 5% environ du coût total, qui inclut les coûts d'excavation, de main d'œuvre, d'ajustement du pH, d'échantillonnage et d'analyse [Watts., 1992; Fassi., 2014].

I-7-7-4- Facteurs influençant l'efficacité du procédé Fenton

L'efficacité du réactif de Fenton dépend de plusieurs facteurs. Ces paramètres ont été étudiés par divers groupes de recherche, dont les principaux sont : le pH, la concentration de Fe^{2+} , la concentration de H_2O_2 , la concentration initiale des polluants et la température.

➤ Effet de la concentration des réactifs et étude du rapport $[\text{H}_2\text{O}_2] / [\text{Fe}^{2+}]$

Pour des valeurs initiales du rapport $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ faibles, les étapes (I-38) et (I-39) sont prépondérantes. Lorsque ce rapport augmente, la suite des réactions est déterminée par la compétition entre Fe^{2+} et H_2O_2 pour réagir avec $\cdot\text{OH}$ (réactions (I-39) et (I-40)). Avec un rapport $[\text{H}_2\text{O}_2] / [\text{Fe}^{2+}]$ encore plus élevé, c'est à dire lorsque le peroxyde d'hydrogène se trouve en excès, les réactions de $\text{HO}_2\cdot$ prédominent et il y a production d'oxygène.

Une augmentation de la concentration en fer va accélérer la cinétique d'oxydation sans toutefois influencer le rendement de celle-ci [Behnajady *et al.*, 2007 ; Krutzler et Bauer., 1999]. Au contraire, une élévation de la quantité de peroxyde d'hydrogène additionnée entraîne un accroissement de l'efficacité de dégradation sans influence notable sur la cinétique [Santos *et al.*,

2007 ; Bautista *et al.*, 2007; Belaidi., 2015]. Une dégradation optimale avec une cinétique rapide peut donc être obtenue en augmentant la concentration des deux réactifs. Toutefois travailler en présence d'un très grand excès de réactifs, peut devenir un facteur limitant où le fer ferreux et le peroxyde d'hydrogène peuvent se comporter comme des pièges à radicaux [Neyens et Baeyens., 2003 ; Belaidi., 2015].

➤ Effet du pH

La réaction de Fenton s'applique de façon optimale à un pH compris entre 2,8 et 3,2(Figure I-6) [Bokare et Choi., 2014 ; Belaidi., 2015]. En effet, en dessous du pH 2,8 trois mécanismes vont diminuer l'efficacité de la réaction :

- la formation de complexe ferreux;
- l'inhibition de la réaction entre Fe^{2+} et H_2O_2 (réaction de fenton) [Sanz *et al.*, 2003];
- l'accroissement a faible pH du rôle de piège à radicaux du peroxyde d'hydrogène

Pour des valeurs de pH plus élevées (>4), les ions ferriques précipitent sous forme de hydroxyde de fer $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Ce précipité étant très stable ($K_s = 10^{-38}$), la réduction du Fe^{3+} en Fe^{2+} devient très lente et la régénération de Fe^{2+} , comme initiateur de production de radicaux $\cdot\text{OH}$, devient l'étape cinétiquement limitante du procédé.

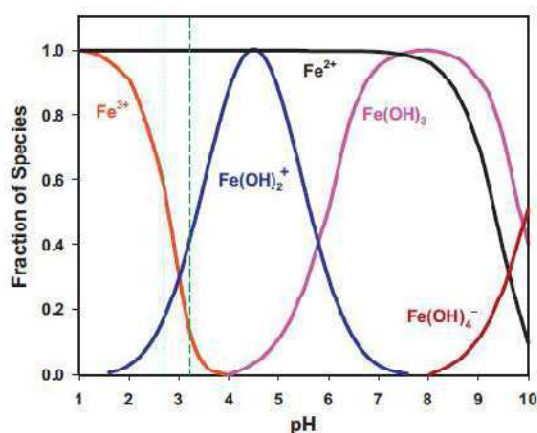


Figure I-6: Espèces du fer en solution aqueuse en fonction du pH,

Les lignes pointillées indiquent un intervalle de pH optimal (2,8 à 3,2) pour la réaction de Fenton [Bokare et Choi., 2014].

➤ Effet de la température

Elle ne possède pas une influence notable sur la vitesse de réaction [Sagawe *et al.*, 2001; Rivas *et al.*, 2001; Rodriguez *et al.*, 2002].

I-7-7-5-Inconvénients du système Fenton

La réaction de Fenton présente un certain nombre d'inconvénients [Belaidi., 2015]:

- l'absence de régénération du Fe^{2+} (catalyse très lente en présence de l'excès de H_2O_2 par la réaction : $Fe^{3+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{2+} + H^+ + HO^\bullet$. D'où son ajout continu en cours de traitement ;
- la nécessité d'opérer dans un milieu a pH avoisinant 3. C'est une technique très limitée par la gamme de pH ;
- l'usage de doses élevées de réactifs pour oxyder certaines classes de composés ;
- la production de boues d'hydroxydes ferriques $Fe(OH)_3$.

I-7-8- Procédé photo-Fenton (Couplage $H_2O_2/Fe^{2+}/UV$)

L'irradiation UV du système Fenton favorise la régénération du Fe^{2+} à partir de la photolyse du Fe^{3+} . C'est pourquoi, dans certains cas, le système Fenton classique (Fe^{2+}/H_2O_2) est mis en œuvre en présence de rayonnements UV où souvent, le Fe^{2+} initial est remplacé par du Fe^{3+} en quantités catalytiques. Dans les conditions optimales de pH (aux alentours de 3), le fer ferrique s'hydrolyse pour donner principalement $Fe(OH)^{2+}$. L'irradiation UV ($\lambda > 300$ nm) d'un tel système ($Fe^{3+}/H_2O_2/UV$) permet de générer *in situ* le Fe^{2+} , qui réagit alors de suite avec le peroxyde d'hydrogène pour produire des radicaux hydroxyles, régénérant ainsi le Fe^{3+} dans le milieu et le cycle reprend [Foil *et al.*, 2003; Hammami., 2008]:



Sous l'effet des photons ce complexe génère dans le milieu du fer(II) qui, par réaction avec le peroxyde d'hydrogène présent, permet la production de radicaux hydroxyles selon les réactions :



Parallèlement, une partie de H_2O_2 peut se photolyser pour générer également des HO^\bullet dans la solution :



Lorsque le pH de la solution augmente (milieu faiblement acide), le fer(III) s'hydrolyse pour donner principalement $Fe(OH)^{2+}$ (entre pH 2,5 et 5 environ) [Feng et Nansheng., 2000].

De la même manière, celui-ci assure la formation de fer(II) et de radicaux hydroxyles sous l'effet des rayonnements UV grâce à la réaction :



L'efficacité du procédé photo-Fenton dépend fortement du rapport des concentrations $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$ présent dans la solution, mais aussi du pH de ce dernier [Fdil et al., 2003].

Selon Huaili et al [Huaili *et al.*, 2007], l'augmentation de la concentration de H_2O_2 accélère la formation des radicaux hydroxyles, ce qui conduit à une plus grande vitesse de dégradation du colorant acide Eosin Y. Cette augmentation atteint une limite au-delà de laquelle le peroxyde d'hydrogène se décompose et se combine avec les radicaux hydroxyles. Par ailleurs, ils ont montré que la concentration des ions ferreux est limitée par une valeur optimale et qu'au-delà de cette valeur (600 mg.L^{-1}), le taux d'abattement de la minéralisation du colorant diminue [Hammami., 2008].

Le procédé photo-Fenton a déjà fait ses preuves pour la dégradation de nombreux polluants et semble notamment adapté pour le traitement de substances biorécalcitrantes, comme par exemple les phénols [Gernak *et al.*, 2003 ; Kiwi *et al.*, 1994], les colorants [Huaili *et al.*, 2007; Bandara *et al.*, 1996; Aparna *et al.*, 2003; Maitha *et al.*, 2008] ainsi que les pesticides [Fdil *et al.*, 2003; Pouloupoulos *et al.*, 2008; Hammami., 2008].

I-7-8-1- Avantages

Les avantages du procédé photo-Fenton au-delà de la réaction de Fenton sont les suivants :

- un apport supplémentaire de radicaux $\cdot OH$ par la photoréduction du Fe^{3+} (complexe ferrique $Fe(OH)^{2+}$);
- une production *in situ* d'ions ferreux qui catalysent la réaction de Fenton;
- une minimisation de la réduction des $\cdot OH$ par le Fe^{2+} puisque ce dernier est introduit dans le milieu réactionnel en quantité catalytique et régénéré *in situ* [Pignatello et Sun., 1995].

I-7-8-2- Inconvénients

Un des inconvénients de cette technique est l'apport continu d'énergie externe (rayonnement UV) par utilisation d'une lampe UV dont la durée de vie et l'énergie électrique consommée est à prendre en compte.

I-7-9-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 [Chenini., 2012] :

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 éthylène diaminotétraacétique

(EDTA) [Kari *et al.*, 1995], l'acide nitrilotriacétique (NTA) [Andrianirinarivel *et al.*, 1993], l'acide éthylène diaminetétraméthylène phosphorique (EDTMP) [Matthijs *et al.*, 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 stoechiométrie 1-1 [Nuttal et Stalker., 1977]. Sa structure et celle de l'EDTA sont représentées sur la **Figure (I-7)** :

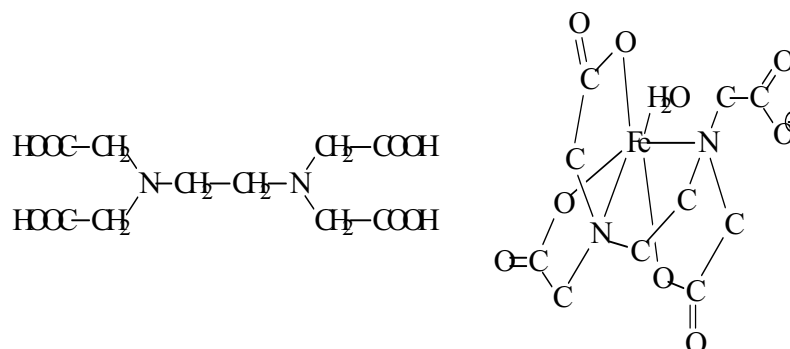
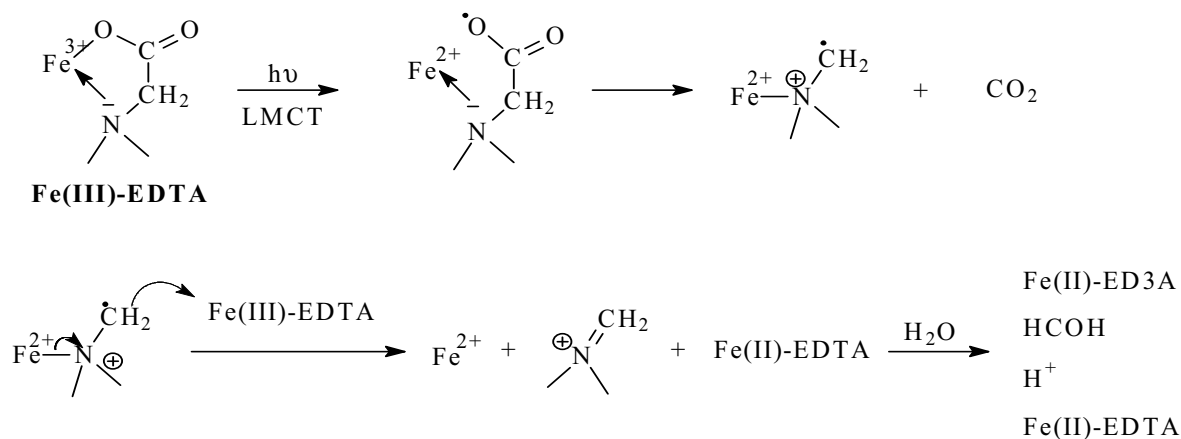


Figure I-7 : Structure de l'EDTA et du complexe Fe(III)-EDTA.

Cette dégradation conduit à la formation de Fe(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 $\cdot\text{OH}$ 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-8**), permet d'envisager la possibilité d'initier la dégradation des composés organiques dans l'environnement avec le soleil comme source d'irradiation.

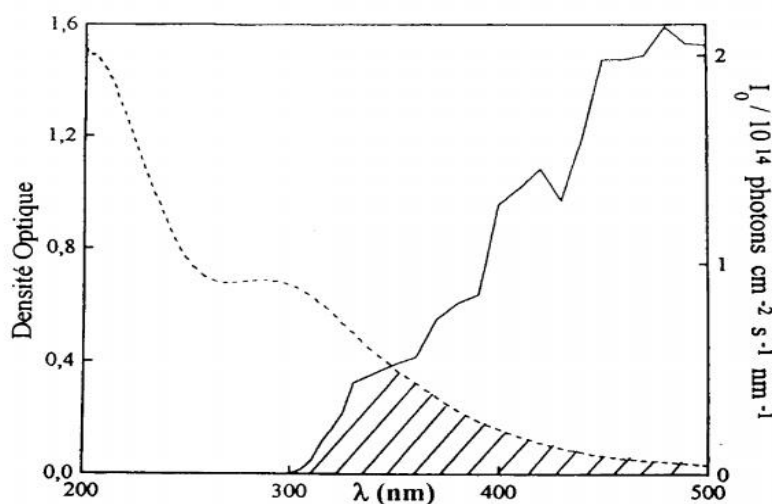


Figure I- 8: Spectre d'absorption UV-Visible d'une solution de Fe(III) et émission solaire en Juin [Frank et Kloppfer., 1988] ----- Solution de Fe(III) 3.10^{-4} mol. L⁻¹ ; ——— Emission solaire en Juin

I-8- LA PHOTOCATALYSE HÉTÉROGÈNE

En catalyse homogène, le catalyseur, les réactifs et les produits forment une seule phase. Dans ce processus, la réaction se produit uniquement à la surface du catalyseur solide dans une phase fluide contenant les réactifs et les produits [Scacchi *et al.*, 1996]. Le terme photocatalyse désigne l'accélération de la vitesse d'une réaction photo-induite en présence d'un catalyseur.

Le photocatalyseur est un semi-conducteur présentant une conductivité électrique intermédiaire entre les isolants et les métaux. Un semi-conducteur serait isolant à une température de zéro kelvin (zéro absolu), contrairement à un métal [Chebli., 2012].

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 ; Chenini., 2012]. 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 certain nombre de molécules les plus diverses et notamment des colorants [Bessekhouad *et al.*, 2003] .

Ce solide photo-actif est utilisé soit sous forme de poudre soit en couche mince déposée sur différents matériaux [Bessekhouad *et al.*, 2003 ; Sunada et Heller., 1998 ; Shifu., 1996 ; Fernandez *et al.*, 1995].

Tableau I-7: Liste des semi-conducteurs utilisés en photocatalyse [Parra Cardona., 2001]

Semi-conducteur	Bande de valence E° (V/ESH)	Bande de conductance E° (V/ESH)	Largeur de la bande interdite (eV)	Band gap longueur d'onde (nm)
TiO₂	+3,1	-0,1	3,2	387
SnO₂	+4,1	+0,3	3,9	318
ZnO	+3,0	-0,2	3,2	387
ZnS	+1,4	-2,3	3,7	335
WO₃	+3,0	+0,2	2,8	443
CdS	+2,1	-0,4	2,5	496
CdSe	+1,6	-0,1	1,7	729
GaAs	+1,0	-0,4	1,4	886
GaP	+1,3	-1,0	2,3	539

I-8-1- Etude du photocatalyseur TiO₂

Beaucoup de semi-conducteurs ont été testés autant que photocatalyseurs, bien que seulement le dioxyde de titane (TiO₂) semble avoir les attributs requis les plus intéressants ; comme la haute stabilité chimique, l'activité catalytique, le faible coût et la non toxicité [Félicien., 2010].

Le TiO₂ est utilisé pour de nombreuses applications. Il est le pigment blanc le plus largement utilisé en raison de sa brillance et grâce à son indice de réfraction élevé (2,48 à 2,89). Environ 4 millions de tonnes de TiO₂ sont consommées chaque année dans le monde entier.

Les Pigments TiO₂ sont utilisés dans les peintures, les revêtements, les plastiques, les papiers, les aliments(E171), les médicaments, les cosmétiques et les dentifrices et il trouve une application dans les batteries à base de 'Li' et dans diverses autres applications [Onal *et al.*, 2006]. Pour des raisons évidentes, le type de TiO₂ qui est utilisé comme pigment est différent de celui utilisé en photocatalyse.

La photoactivité du bioxyde de titane conduit à la décomposition des molécules organiques qui viennent à sa surface. Ce phénomène peut être un problème, car les peintures contiennent des molécules qui peuvent être dégradées par l'action photocatalytique. Dans d'autres cas, la photoactivité du TiO₂ joue un rôle positif : par exemple le TiO₂ est utilisé dans la production de

matériaux autonettoyants et/ou antibactérien : vitres, armatures de tunnels, dalles en céramique et à la prévention de la formation d'odeurs.

Le TiO_2 existe sous plusieurs formes allotropiques selon la température de prétraitement et dont les principales sont l'anatase, brookite et rutile (**Figure I-9**). L'anatase (structure tétragonale) est prédominant lorsque la température est inférieure à 600°C . A mesure que la température augmente, la forme brookite instable (structure orthorhombique) se forme. La forme rutile (structure tétragonale) devient prédominante autour de 900°C . Donc les deux formes cristallines du TiO_2 ont une activité photocatalytique, l'anatase et le rutile [Le Roux et Glasser., 1997], l'anatase est celui qui donne les meilleurs résultats. L'anatase a une bande gap de 3,23 eV (384 nm) et le rutile de 3,02 eV (411 nm) [Suppan., 1994].

Notons cependant que le dioxyde de titane pris comme modèle, DEGUSSA P25 est un mélange de 80% et 20% respectivement d'anatase et de rutile [Malato *et al.*, 2003 ; Bacsa et Kiwi., 1998 ; Muggli et Ding., 2001 ; Ohno *et al.*, 2001]. Cette différence est observée au niveau de l'activité où certains auteurs l'ont attribuée à un degré d'hydroxylation élevé de la surface de l'anatase par rapport au rutile [Bickley *et al.*, 1991 ; Diebold., 2003] .

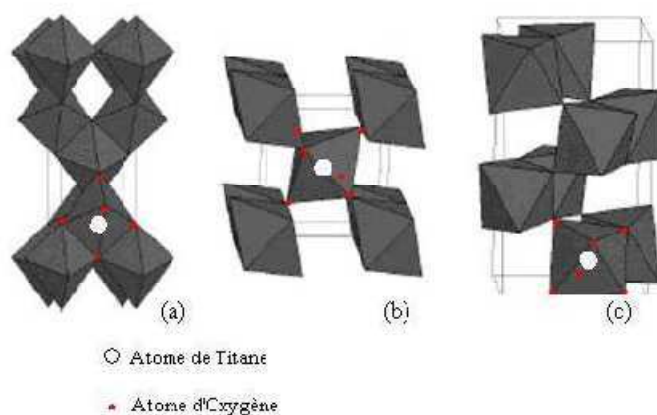


Figure I-9 : Structure cristalline des trois formes allotropiques les plus courantes de TiO_2 : anatase (a), rutile (b) et brookite (c) [Barka., 2008]

I-8-2- L'absorption de l'énergie solaire par le TiO_2

Le TiO_2 est un très bon catalyseur pour l'application en photocatalyse où la largeur de la bande interdite pour l'anatase (3.2 eV), exige une excitation par une longueur d'onde inférieure à 380 nm. Ce domaine représente une faible partie environ 5 % du spectre solaire comme présenté dans la **Figure (I-10)**. A cet effet, l'intensité des rayonnements solaire est un facteur déterminant pour assurer une bonne activation du TiO_2 . En effet, un flux lumineux entre $20\text{-}30 \text{ W. m}^{-2}$ dans le domaine 300-400 nm, assure une suffisante activité de TiO_2 [Ollis *et al.*, 1991].

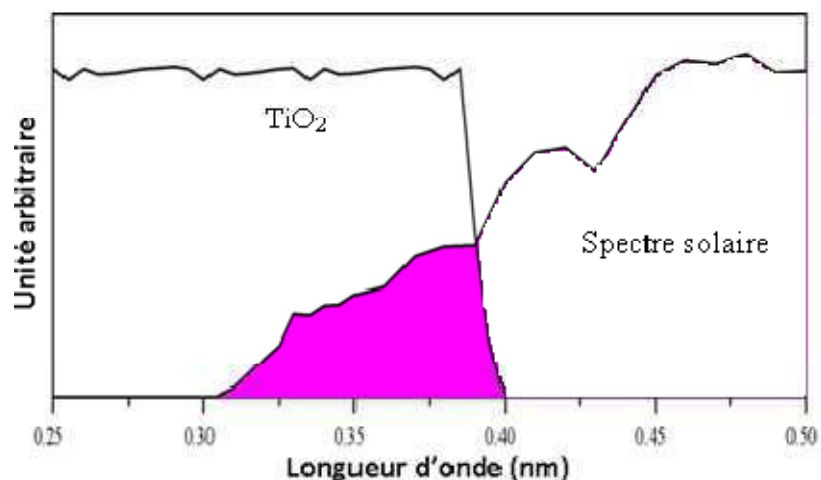


Figure I-10: Comparaison du spectre solaire et du spectre d'absorption du TiO₂

[Piscopo., 2002]

I-8-3- Principe de la photocatalyse hétérogène

Les recherches sur la photocatalyse ont beaucoup progressé pendant les années 70. Les premiers travaux concernaient le comportement photo-électrochimique des semi-conducteurs d'oxydes métalliques à large bande gap initiés par Fujishima et Honda [Fujishima et Honda., 1972]. Ces deux auteurs se sont intéressés à la dissociation de l'eau photoinduite par des électrodes en TiO₂ rutile. Malgré le fort engouement dans ces recherches, la conversion efficace en hydrogène par le soleil n'a été que d'un maigre pourcentage. Ceci est dû à la faible quantité de lumière recueillie par le TiO₂ car l'absorption fondamentale se situe dans la région des UV (figure I-10). Au milieu des années 80, l'intérêt s'est porté sur d'autres applications des oxydes métalliques utilisés comme semi-conducteurs. La recherche s'est donc tournée vers la destruction de polluants par action photocatalytique du TiO₂ dans l'eau.

La photocatalyse peut induire de nombreux types de réactions : oxydations partielles [Takeda *et al.*, 1998] ou totales [Herrmann *et al.*, 1979 ; Herrmann., 1999], déshydrogénations, transfert d'hydrogène [Herrmann *et al.*, 1993], échanges isotopiques [Fujishima et Honda., 1972], déposition métallique [Herrmann *et al.*, 1987], destruction de polluants en phase aqueuse ou gazeuse [Herrmann., 1999]. Ces deux derniers points impliquent l'appartenance de la photocatalyse à l'ensemble des TOAs employées en traitement d'eau ou d'air.

La photocatalyse peut avoir lieu en milieu aqueux, gazeux ou en phase liquide organique pure [Herrmann *et al.*, 1979 ; Barka., 2008].

Le processus photocatalytique repose sur l'excitation du TiO₂ par un rayonnement lumineux de longueur d'onde inférieure à 400 nm (Figure I-11). Un électron passe de la bande de valence

(BV) à la bande de conduction (BC), créant un site d'oxydation (un trou h^+) et un site de réduction (un électron e^-):



I-46

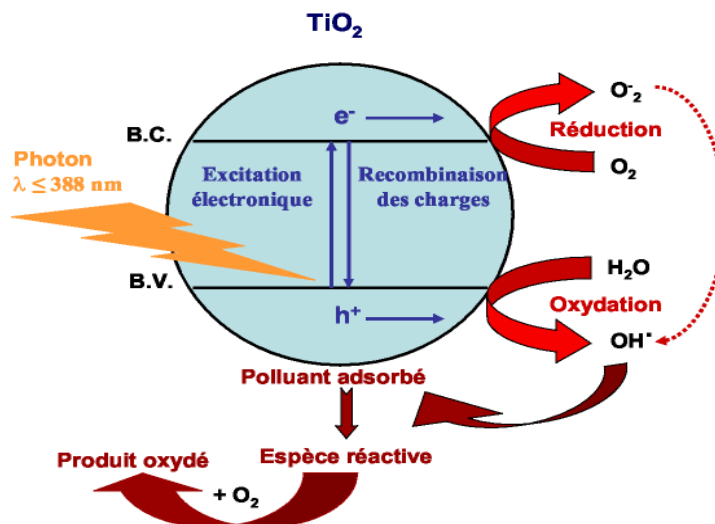


Figure I-11 : Schéma des principaux processus se déroulant à la surface d'une particule de semi-conducteur [Mills A et Le Hunte., 1997].

Les trous h^+ réagissent avec ces donneurs d'électrons tels que l'eau, les anions OH^- adsorbés et les produits organiques R adsorbés à la surface du semi-conducteur (équations I-47 à I-49) en formant des radicaux hydroxyles $\cdot\text{OH}$ et $\text{R}\cdot$ d'après[Yamazaki *et al.*, 2001]:



Les électrons réagissent avec des accepteurs d'électrons tels que le dioxygène pour former des radicaux superoxydes [Tanaka *et al.*, 1991]. Cette réaction limite la recombinaison des charges (équation I-50) :



En l'absence d'accepteur et de donneur d'électrons appropriés, on assiste à l'annihilation trou/électron (réaction de recombinaison très rapide de l'ordre de la picoseconde) [Piscopo., 2002] :



Cette dernière réaction explique l'importance de l'eau et de l'oxygène dans le processus photocatalytique [Inel et Okte., 1996]. La recombinaison trou/électron est un facteur qui limite

l'efficacité de cette méthode car la probabilité de recombinaison est d'environ 99,9% [Rothenberg *et al.*, 1985]. De plus, seule une fraction du spectre solaire (5% environ, Figure I-10) est effectivement utilisable pour la dégradation.

Il existe plusieurs solutions pour augmenter l'efficacité photocatalytique : le dopage du semi-conducteur par d'autres métaux [Cunningham et Sedlak., 1994] (pour élargir la gamme d'absorption vers le visible) ou encore l'addition au milieu réactionnel d'accepteurs d'électrons (ozone, peroxyde d'hydrogène, Fe^{3+} , ...) limitant la recombinaison des charges.



Le peroxyde d'hydrogène a le double avantage d'absorber dans l'UV (< 300nm). Et de conduire à la formation de nouveaux radicaux hydroxyles :



Malheureusement, le coefficient d'absorption molaire est faible entre 200 et 300 nm (composante U.V. du spectre lumineux de la lampe). Il est alors nécessaire d'utiliser une très forte concentration en peroxyde d'hydrogène pour provoquer l'oxydation efficace des produits.

I-8-4- 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 ($\theta_x = Q_{ads}/Q_{max}$) selon l'équation :

$$r = -\frac{dc}{dt} = k_r \theta_x = k_r \frac{KC}{1+KC} \quad I-55$$

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 :

$$\ln \frac{dC}{dt} = k' \cdot t \quad \text{avec} \quad k' = k_r \cdot K \quad \text{I-56}$$

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 al.*, 2002 ; Lhomme *et al.*, 2005 ; Brahmia *et al.*, 2002 ; Chenini., 2012].

Le modèle de Langmuir-Hinshelwood ne s'applique pas toujours [Glaze *et al.*, 1993 ; Mills et Hoffmann., 1993 ; Tang et Huren., 1995 ; Chen *et al.*, 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, photo-adsorption, hétérogénéité des pores...) [Vidal *et al.*, 1999 ; Devipriya et Yesodharan., 2005 ; Chenini., 2012].

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 TiO₂...).

I-8-5- Paramètres influençant l'activité photocatalytique

L'efficacité du traitement photocatalytique dépend plusieurs facteurs qui régissent la cinétique de la photocatalyse, tels que les paramètres opératoires et structuraux du photocatalyseur. Les paramètres opératoires ou extrinsèques sont des facteurs externes tels que les conditions de fonctionnement qui incluent le pH de la solution, la concentration initiale du composé organique, l'intensité de la lumière, la température, la présence des agents oxydants.... Les paramètres en rapport avec les propriétés du photocatalyseur ou intrinsèques sont ceux liés aux propriétés du photocatalyseur lui-même (surface spécifique, gap, taille des cristallites...) [Fdil., 2004 ; Beydoun., 2000 ; Hadj Salah *et al.*, 2004].

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.

I-8-5-1- Effet de la surface spécifique

Dans de nombreuses réactions photocatalytiques, il est possible de trouver une relation linéaire entre la vitesse de dégradation et la quantité de substrat adsorbé à la surface du photocatalyseur. Quand on augmente la surface spécifique (aire développée par unité de masse de solide photocatalytique), sans en changer les propriétés de surface, la vitesse de réaction entre les e^- et les h^+ avec le substrat devient plus rapide du fait du nombre plus important de molécules adsorbées entourant les aires e^-h^+ . Ainsi une surface spécifique plus grande, permet d'envisager une activité photocatalytique plus importante [Piscopo., 2002 ; Malati., 1995 ; Fujishima *et al.*, 1999 ; Yamazaki *et al.*, 2001 ; Tanaka *et al.*, 1991 ; Inel et Okte., 1996 ; Rothenberg *et al.*, 1985 ; Kaneko et Okura., 2002].

I-8-5-2- Influence de la concentration initiale du catalyseur

La vitesse initiale d'une réaction photocatalytique est trouvée directement proportionnelle à la masse du catalyseur. Ceci indique que la photocatalyse est un vrai processus de catalyse hétérogène. Néanmoins, au-delà d'une certaine valeur, la vitesse de la réaction devient constante et indépendante de la masse du photocatalyseur.

Les effets de la concentration du catalyseur sur la dégradation photocatalytique des colorants dans les eaux usées, ont été étudiés [Konstantinou et Albanis, 2004 ; Saquiba *et al.*, 2008 ; Chen *et al.*, 2007 ; Huang *et al.*, 2008 ; Sun *et al.*, 2008 ; Liu *et al.*, 2006]. Dans la revue de la dégradation photocatalytique assistée par le TiO_2 des colorants azoïques en solution aqueuse Konstantinou et Albanis [Konstantinou et Albanis., 2004], ont rapporté que dans tout système de réacteur, les taux initiaux de dégradation se sont avérés directement proportionnelles à la concentration du catalyseur, en milieu hétérogène. Ils ont en outre observé qu'il existe une limite de la concentration du catalyseur qui doit être utilisée pour la photodégradation d'un polluant dans les eaux usées, au-dessus duquel le taux de la photocatalyse va diminuer. Ceci est en accord avec des rapports récents [Chakrabarti et Dutta., 2004 ; Saquiba *et al.*, 2008 ; Chen *et al.*, 2007 ; Huang *et al.*, 2008 ; Sun *et al.*, 2008 ; Liu *et al.*, 2006]. Les deux auteurs ont également rapporté que le taux de dégradation est amélioré pour une masse de catalyseur optimale de 0,5 - 4,0 g L⁻¹. Cela semble être différent des rapports récents présentés dans le tableau I-9, bien que l'un de ces rapports corrobore parfaitement. Cette amélioration de dégradation par l'augmentation de la masse du catalyseur, est due à l'augmentation du nombre de sites actifs sur la surface du

photocatalyseur, conduisant à une augmentation du nombre des radicaux hydroxyles et superoxydes. De plus, lorsque la concentration du catalyseur augmente au-dessus de la valeur optimale, le taux de dégradation diminue à cause de l'interception de la lumière par la suspension [Chakrabarti et Dutta., 2004]. En outre, l'augmentation de la concentration en catalyseur au-delà de l'optimum peut entraîner l'agglomération des particules du catalyseur. Ainsi la surface du catalyseur devient indisponible pour l'absorption des photons et le taux de dégradation diminue [Huang *et al.*, 2008 ; Bouanimba., 2014].

Tableau I-8 : Influence de la concentration du catalyseur sur la dégradation photocatalytique [Bouanimba., 2014]

Type de polluant	Source de Lumière	Catalyseur	Domaine de TiO ₂ (g L ⁻¹) Testé	TiO ₂ optimale	% Dégradation	Ref
Vert Intense (Fast Green (FCF))	UV	TiO ₂	0,5-4,0	Augmentation continue	Non indiqué	[Saquiba <i>et al.</i> , 2008]
Acide Bleu	UV	TiO ₂	0,5-4,0	2,0	Non indiqué	[Saquiba <i>et al.</i> , 2008]
Orange G	UV	Sn/TiO ₂ /AC	5,0-15,0	12,5	99,1	[Sun <i>et al.</i> , 2008]
Everdirect Bleu (BRL)	UV	K-TiO ₂	0-2,0	1,5	-	[Chen <i>et al.</i> , 2007]
Méthyle Orange	UV	Pt-TiO ₂	0,5-6,0	3,0	90,5 (Temps non indiqué)	[Huang <i>et al.</i> , 2008]
Méthyle Orange	Visible	SiO ₂ -TiO ₂	0-1,0	0,055	-	[Liu <i>et al.</i> , 2006]

I-8-5-3- Influence du pH de la solution

L'interprétation des effets du pH sur l'efficacité du processus de la photodégradation des colorants, est une tâche très difficile en raison de ses rôles multiples [Konstantinou et Albanis., 2004]. 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 al.*, 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 al, (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 -TiOH⁺. 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 [Chenini., 2012]. La surface spécifique de TiO₂ est diminuée et l'efficacité de dégradation peut être abaissée. Les effets du pH sur la dégradation photocatalytique des colorants ont été étudiés par de nombreux chercheurs [Borker et Salker., 2006 ; Saquiba *et al.*, 2008 ; Sun *et al.*, 2006 ; Chen *et al.*, 2007 ; Huang *et al.*, 2008 ; Rengaraj *et al.*, 2006 ; Sun *et al.*, 2008 ; Wei *et al.*, 2007 ; Baran *et al.*, 2008 ; Xiao *et al.*, 2007].

I-8-5-4- Influence de la concentration initiale du colorant

Il est généralement constaté que le taux de dégradation augmente avec l'augmentation de la concentration du colorant jusqu'à une certaine limite, au-delà de cette limite une augmentation de la concentration du colorant conduit à une diminution du taux de sa dégradation [Saquib et Muneer., 2003 ; Sakthivel *et al.*, 2003]. La vitesse de dégradation est reliée au taux de formation des radicaux $\cdot\text{OH}$ sur la surface du catalyseur et du taux des radicaux $\cdot\text{OH}$ réagissant avec les molécules du colorant. Lorsque les concentrations initiales du colorant augmentent, la probabilité des réactions entre les molécules du colorant et les espèces oxydantes augmente également, ce qui conduit à une amélioration du taux de décoloration. Au contraire, l'efficacité de la dégradation du colorant diminue à mesure que la concentration du colorant augmente. La raison présumée est que, à haute concentrations du colorant, la génération des radicaux $\cdot\text{OH}$ à la surface de catalyseur est réduite car les sites actifs sont couverts par les ions de colorant. Une autre cause possible de ces résultats est l'effet écran UV du colorant lui-même.

À une concentration élevée en colorant, une quantité importante d'UV peut être absorbée par les molécules du colorant plutôt que par les particules de TiO₂ ce qui réduit l'efficacité de la réaction catalytique du fait que les concentrations de $\cdot\text{OH}$ et de $\text{O}_2^{\cdot-}$ ont diminué [Tang et An., 1995 ; So *et al.*, 2002 ; Grzechulska et Morawski., 2002 ; Daneshvar *et al.*, 2003 ; Mills *et al.*, 1993 ; Poulis et Aetopoulou., 1999].

La majeure partie de la dégradation se produit dans la région proche au côté irradié (dite zone de réaction) où l'intensité de l'irradiation est beaucoup plus élevée que dans l'autre côté [Zhang *et al.*, 1995]. Ainsi, à une concentration de colorant plus élevée, la dégradation diminue à une distance suffisamment longue de la source de lumière ou de la zone de réaction en raison de retard dans la pénétration de la lumière. Par conséquent, il est conclu que lorsque la

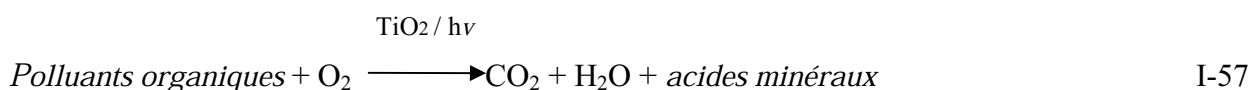
concentration initiale du colorant augmente, l'exigence de la surface de catalyseur nécessaire pour la dégradation augmente aussi [Neppolian *et al.*, 2002].

I-8-5-5- Influence de la température

Le système photocatalytique ne nécessite pas l'apport de chaleur, du fait qu'il s'agit d'un processus d'activation photonique. La majorité des photoréactions sont non sensibles aux petites variations de température. La diminution de la température favorise l'adsorption qui est un phénomène spontanément exothermique. Au contraire, quand la température augmente au dessus de 80°C, l'adsorption exothermique des polluants est défavorisée. La température optimale pour l'activité photocatalytique est généralement comprise entre 20 et 80°C, ce qui justifie le fait d'équipement par des installations solaires, lesquelles fonctionnent avec des concentrateurs de systèmes de refroidissement [Ollis et Al-Ekabi., 1993]. L'absence de chauffage justifie l'intérêt du procédé de photocatalyse dans la purification des milieux aqueux en permettant l'économie d'énergie. Ce qui explique le faible coût de la photocatalyse par comparaison avec d'autres procédés [Ollis et Al-Ekabi., 1993]. Cette faible dépendance de la vitesse de la réaction photocatalytique en fonction de la température dans cet intervalle est reflétée par la faible énergie d'activation (5-20 kJ mol⁻¹) en comparaison avec celle des réactions thermiques ordinaires [Chen et Ray., 1999].

I-8-5-6- Influence d'accepteurs d'électrons (O₂, H₂O₂, ...)

Dans la purification de l'eau par photocatalyse hétérogène, les polluants sont généralement organiques. L'équation de la réaction en présence d'oxygène peut s'écrire [Poulios *et al.*, 1998] :



L'oxygène est nécessaire pour la minéralisation complète et ne doit pas être en compétition au niveau de l'adsorption avec d'autres espèces réactives sur le catalyseur [Henderson *et al.*, 1999]. L'oxygène diminue la recombinaison trou/électron et forme des espèces O₂⁻ très réactives [Konovalova *et al.*, 1999].

La concentration en oxygène affecte directement la vitesse de réaction, qui augmente avec la pression en oxygène (p_{O₂}) dans l'eau. Dans tous les cas, la différence entre l'air (p_{O₂} = 0,21 atm) et l'oxygène pur (p_{O₂} = 1 atm) n'est pas drastique. Ceci est très encourageant dans le cas d'un pilote industriel car l'utilisation de l'oxygène pur entraîne un surcoût non négligeable [Aliouche., 2007]. L'ajout d'accepteur d'électron permet de réduire le phénomène de recombinaison électron/trou. Le peroxyde d'hydrogène (H₂O₂) est un oxydant inorganique le plus étudié pour

son effet positif sur la cinétique de photodégradation. En effet, c'est un meilleur accepteur d'électrons par rapport à l'oxygène [Baudin *et al.*, 2000].

L'énergie minimale requise à la réduction de l'oxygène pour réduire des radicaux hydroxyles est de 3.0 eV tandis que pour le H₂O₂ elle est de 2.2 eV. De plus, en fonction de la longueur d'onde de la radiation incidente, l'eau oxygénée peut produire des radicaux hydroxyles [•]OH pour la dégradation photocatalytique. Cependant, il a été montré que l'effet de H₂O₂ sur la cinétique de dégradation, n'est pas toujours positif et cela dépend de sa concentration et du système étudié.

Conclusion

Dans ce chapitre, une synthèse bibliographique sur les colorants est réalisée, sur les méthodes de traitement des eaux et sur les travaux publiés sur la dégradation des polluants organiques et plus précisément : les colorants textiles. Ces données bibliographiques mettent en évidence la nécessité de la dépollution de ces eaux usées.

Ce chapitre a démontré également que les radicaux hydroxyles pouvaient être efficacement employés en milieu aqueux pour le traitement des composés organiques. Ces radicaux produits par divers processus, sont capables de dégrader la quasi-totalité des polluants organiques persistants à cause de leur pouvoir oxydant très élevé et de leur non sélectivité vis-à-vis des micropolluants organiques. 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.

Ces radicaux peuvent être générés par plusieurs processus tels que : l'ozonation, la photochimie, la sonolyse (irradiation ultrasonique), par voie électrochimique ou par la réaction de Fenton et photo-Fenton. Ces dernières réactions s'effectuent dans des conditions particulières de pH (pH = 3,0) et de concentrations en réactif où le procédé photo-Fenton améliore significativement le rendement de dégradation des polluants organiques grâce à un apport supplémentaire de Fe²⁺ et de radicaux [•]OH, mais également par une minimisation de la réaction parasite entre le Fe²⁺ et les [•]OH.

Au cours de cette synthèse bibliographique, nous nous sommes ainsi intéressés à l'adsorption de composés organiques sur TiO₂ car il s'agit de la première étape essentielle au déroulement de la réaction photocatalytique. Afin de mieux comprendre les étapes suivantes, il apparaît intéressant de faire quelques rappels concernant la nature et la structure des oxydes semi-conducteurs dont fait partie TiO₂, qui est le catalyseur privilégié des réactions photocatalytiques.

***TECHNIQUES
EXPÉRIMENTALES***

Dans ce chapitre, nous étudions les propriétés physico-chimiques du VM et de BCP, ainsi que les méthodes expérimentales et analytiques, propres à chaque technique d'élimination de ces colorants à savoir : la photolyse directe UV et l'oxydation par les procédés d'oxydation avancés en milieu homogène et hétérogène en utilisant des réacteurs photochimiques de laboratoires, des solutions préparées dans l'eau ultra pure et à pH naturel et fixe.

II-1- Produits chimiques

Les différents réactifs employés au cours de cette étude, ont été utilisés sans purification préalable :

II-1-1- Substrats

II-1-1-1- Vert de méthyle VM: ou vert solide, ou Methyl green est un triphénylméthane du groupe des rosanilines ; il dérive de l'hexaméthylpararosanilin, sa formule moléculaire brute est $C_{26}H_{33}BrClN_3$.

II-1-1-2- Bromocrésol pourpre BCP : Le pourpre de bromocrésol, ou violet de bromocrésol, ou BCP, nommé plus complètement «5',5''-dibromo-o-crésolsulfonephthaléine » est un colorant de la famille des triphénylméthane où son numéro systématique est : CAS, 115-402, sa formule moléculaire brute est $C_{21}H_{16}Br_2O_5S$. C'est un colorant de forme solide et de solubilité élevée.

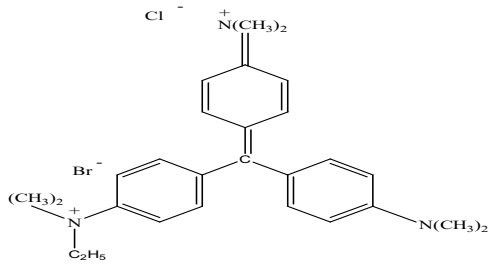
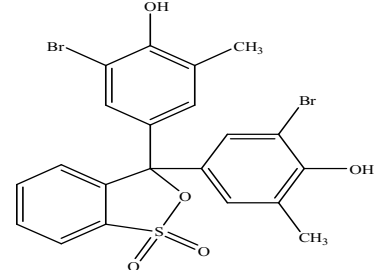
II-1-2-Choix des composés

Le choix des deux colorants est basé sur les caractéristiques suivantes :

- Solubilité élevée dans l'eau.
- Analyse simple par spectrométrie UV/visible.
- Faible volatilité (ou nulle)
- Choix des modèles de structure différente : cationique pour le Vert de méthyle et anionique pour le Bromocrésol pourpre.

Le Tableau II-1 résume quelques caractéristiques physico-chimiques des deux substrats :

Tableau II-1: Caractéristiques physico-chimiques du VM et du BCP

Nom	Vert de méthyle	Bromocrésol pourpre
Structure		
Aspect	Cristaux verts	Cristaux violets.
Absorption maximale	632 nm	432 nm
Odeur	Inodore	Inodore
Masse Molaire (g/mol)	458.32	540.24
Solubilité dans l'eau	60g/l dans l'eau à 20°C	20g/l dans l'eau à 20°C

II-1-3- Semi conducteurs :

Les semi-conducteurs utilisés dans notre étude, sont les plus communément connus en photocatalyse, à savoir :

- L'oxyde de titane TiO₂ Millenium de la famille des Tiona (PC500, PC100, PC105, PC50).
- L'oxyde de zinc ZnO. fourni par la société des Mins et Fonderies de zinc de la vieille montagne (en France), à une surface de 9,4 m².g⁻¹ et un taux d'impuretés de 10⁻⁴ en élément de plomb, 2.10⁻⁴ en élément de fer et 3,5.10⁻³ en élément de cadmium

II-1-4-Produits chimiques utilisés

Les expériences menées dans le cadre de cette recherche et dans diverses conditions, ont nécessité les produits de qualités analytiques.

- Acétone C_3H_6O , Biochem- Chemopharma 98.78%
- Peroxyde d'hydrogène (H_2O_2), Labosi (30%; $d = 1.11$)
- Persulfate de Sodium ($Na_2S_2O_8$), Prolabo (99%)
- Sel de Mohr($(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$), Labosi (99 %)
- Acide chlorhydrique (HCl), Merck, (25 %)
- Hydroxyde de sodium (NaOH), Carlo Erba (98 %)
- Sulfate de sodium (Na_2SO_4), Prolabo (99%)
- Bicarbonate de sodium($NaHCO_3$), Panreac (99.5%)
- Chlorure de baryum ($BaCl_2 \cdot 2H_2O$), Labosi (99%)
- Chlorure de calcium ($CaCl_2 \cdot 4H_2O$), Prolabo (99.5%)
- Sulfate de cuivre ($CuSO_4$), Panreac (98 %)
- Tertio-butanol (C_4H_9OH), Prolabo (99 %)
- Dichromate de potassium($K_2Cr_2O_7$), Prolabo, > 99 %
- Sulfate d'argent(Ag_2SO_4), Sigma-aldrich
- Sulfate de mercure ($HgSO_4$) Biochem-Chemopharma 99%
- Perchlorate de Fe(III) hydraté ($Fe(ClO_4)_3 \cdot H_2O$), Prolabo (99 %)
- TiO_2 PC 500, Millenium Tiona
- L'oxyde de Zinc (ZnO)
- Chlorure de titanium ($TiCl_4$),

II-2- Dispositifs d'irradiation

II-2-1-Irradiation monochromatique à 254 nm

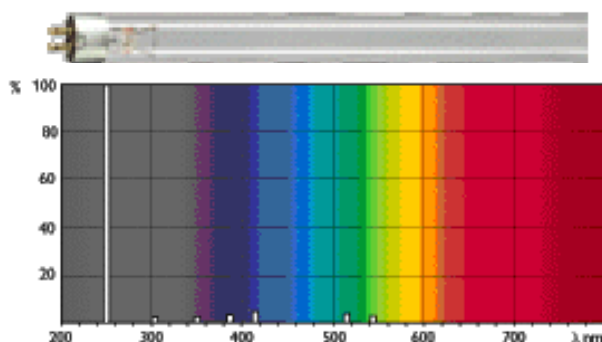
Les expériences d'irradiation à 254 nm, ont été réalisées dans une enceinte cylindrique, comprenant un réacteur tubulaire de 2,5 cm de diamètre et de 3 lampes UV « germicides » à vapeur de mercure basse pression et entourant ce réacteur dans une symétrie parfaite, le refroidissement est assuré par un ventilateur (**Figure II-1**). L'émission de ces lampes est caractérisée par un rayonnement monochromatique à 254 nm (plus de 80 % de la puissance

rayonnante). Il est à préciser que tout le dispositif interne est placé dans le sens vertical de l'enceinte.

1- Enceinte cylindrique.

2- Réacteur en quartz.

3- Lampe 30 W.



Spectre d'émission de la lampe germicide 30 W.

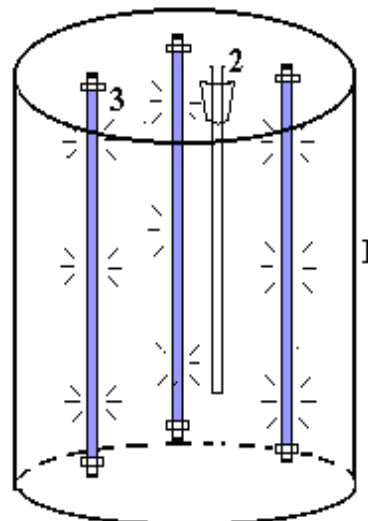


Figure II-1 : Dispositif d'irradiation à 254 nm.

II-2-2-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 (Figure II-3). Le réacteur, en Pyrex est 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

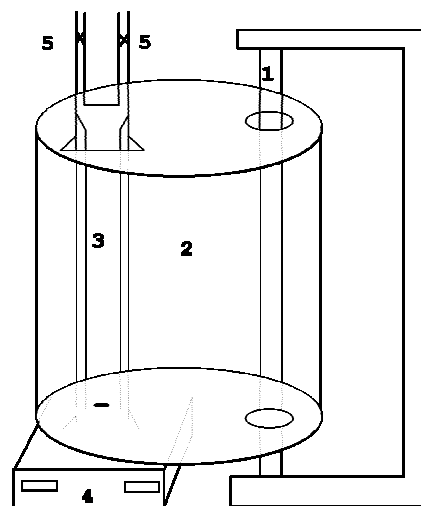


Figure II-2 : Dispositif d'irradiation à $300 \text{ nm} < \lambda_{\text{irr}} < 450 \text{ nm}$.

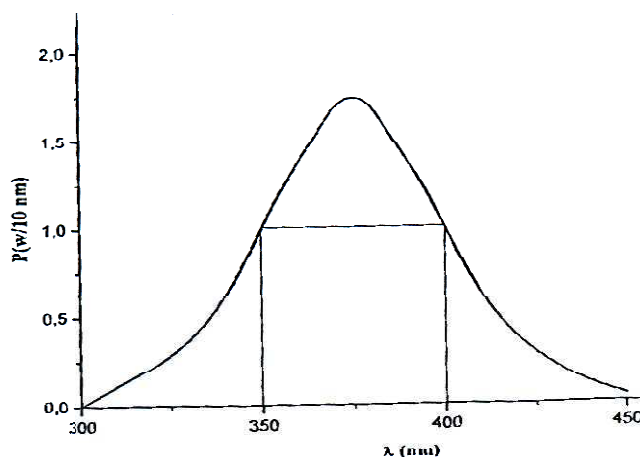


Figure II-3 : Spectre d'émission de la lampe polychromatique

II-2-3-Irradiation monochromatique à 365 nm

Les irradiations à 365 nm ont été réalisées dans une enceinte cylindrique (**Figure II-4**). La lampe UV utilisée est une lampe MAZDA, émettant principalement un rayonnement monochromatique à 365 nm (plus de 80 % de la puissance rayonnante (**Figure II-5**) et est placée dans le sens vertical du cylindre. Un réacteur en Pyrex de diamètre égal à 2cm est placé au centre de cet enceinte et est entouré par une circulation d'eau de façon à éviter l'échauffement des solutions. La solution est agitée durant l'irradiation afin d'assurer son homogénéisation.

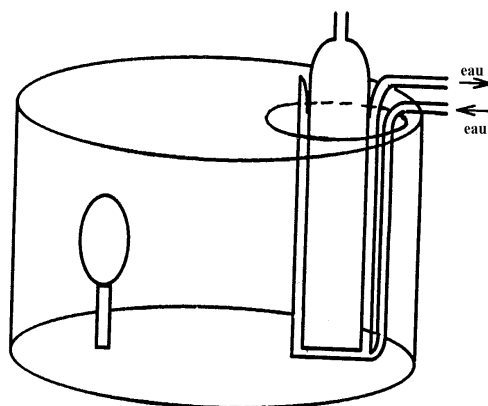


Figure II -4 : Enceinte d'irradiation à 365 nm (système à 1 lampe)

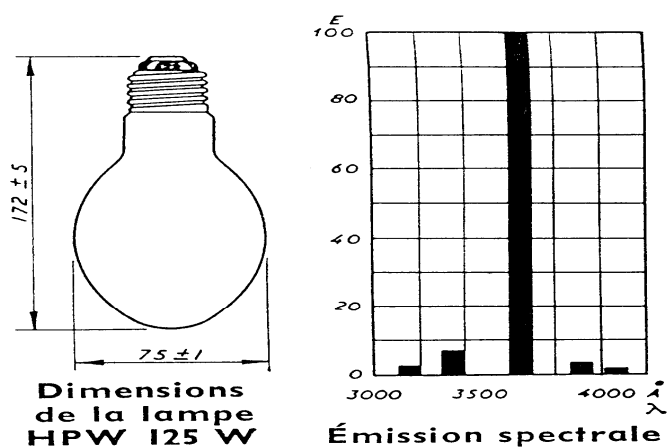


Figure II-5 : Spectre d'émission de la lampe

II-2-4-Agitation par ultrason

Pour étudier le phénomène d'adsorption du vert de méthyle sur le ZnO, deux modes d'agitation ont été réalisés: l'un par une simple agitation à l'aide d'un agitateur magnétique et l'autre par ultrason sur un appareil du type : US; Type BLC-5 et série N ° 05.906351 et à température ambiante. Les expériences sont réalisées avec deux valeurs de masse de ZnO: 0,5 et 1 g/l où les prélèvements sont effectués aux temps de réactions requis, à l'aide de seringues et filtrées sur des membranes (Millipore HA 0.45µm).

II-3-Procédure expérimentale

II-3-1-Préparation des solutions

➤ **Solution mère des deux colorants (100 mg. L⁻¹)**

0,01g de poudre de chaque colorant est dissous dans l'eau ultra pure, dans une fiole jaugée de 100 ml, à l'abri de la lumière et sous agitation et à température ambiante jusqu'à une dissolution complète. Après préparation, la solution est conservée au réfrigérateur où une vérification de l'absorbance est faite avant chaque utilisation.

➤ **Solution mère du Fe (II) (10⁻² M)**

0,098 g de (NH₄)₂Fe(SO₄)₂.6H₂O ont été dissous dans l'eau ultra pure, dans une fiole de 25 ml, à température ambiante, isolée de la lumière et sous agitation jusqu'à dissolution complète. Dans ces conditions, la solution est fraîchement préparée.

➤ **Solution mère du peroxyde d'hydrogène (1 M)**

0,097 ml du peroxyde d'hydrogène ont été dilués dans 100 ml d'eau ultra pure, à température ambiante et à l'abri de la lumière. Une agitation est nécessaire jusqu'à une dissolution complète. Après préparation, la solution est conservée au réfrigérateur où une vérification de l'absorbance est faite avant chaque utilisation.

➤ **Solution mère de 1,10-phénantroline (1 g. L⁻¹)**

0,1 g de la 1,10-phénantroline ont été dissous dans 1000 ml à température ambiante et maintenus à l'abri de la lumière. Une agitation jusqu'à dissolution complète a été maintenue.

➤ **Tampon acétate de sodium (pH = 4,5)**

Le tampon acétate de sodium a été préparé par mélange de 600 ml d'une solution 1 N d'acétate de sodium, de 360 ml d'acide sulfurique (1 N) et complété ensuite à 1 litre avec de l'eau ultra pure.

➤ **Solution acide de chlorure de titane**

Elle est obtenue en diluant 10 ml de TiCl₄ dans 1 litre d'une solution d'acide sulfurique (2N).

II-3-2- Processus d'adsorption

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

- la préparation des solutions en colorants,
- l'introduction des supports TiO₂ (PC500) et ZnO dans les différents erlenmeyers,
- la mise en agitation (250 tour/min) à température ambiante.

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

II-3-3- Processus de photochimie

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

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

Pour les expériences de photocatalyse, après l'introduction du catalyseur (TiO₂) dans le réacteur, 30 minutes d'agitation dans l'obscurité sont nécessaires afin d'homogénéiser la suspension et de permettre que les équilibres d'adsorption soient atteints. Après cette étape préliminaire, le processus d'irradiation est mis en place. On effectue alors des prélèvements de 3 ml de suspension en fonction du temps. Les aliquotes sont ensuite filtrés sur des filtres en acétate de cellulose de porosité 0.45 μ m où ces derniers sont à usage unique. Dans les deux cas, le nettoyage de toute la verrerie, a été réalisé par l'acide sulfurique ou l'acide nitrique concentré suivi d'un rinçage abondant à l'eau distillée.

II-3-4- Désoxygénation des solutions

La technique utilisée pour la désoxygénation des solutions a été réalisée par barbotage en continu à l'azote. Le temps de barbotage diffère en fonction du volume de solution : 30 minutes pour un volume supérieur à 10 ml. Lors des irradiations en enceinte (volume de 50 ml), nous avons d'abord utilisé un barbotage à l'azote pendant 30 minutes, suivi d'un barbotage en continu à l'azote durant toute la durée de l'expérience.

II-4-Méthodes d'analyses

II-4-1- 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-4-2-Analyse par spectrophotométrie 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-4-3-Radiomètre

Les flux lumineux émis par la lumière solaire et les lampes équipant les différents réacteurs, ont été mesurés par un radiomètre (VLX 3 W) équipé de différentes sondes et 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-4-4- Caractérisation morphologique du catalyseur (ZnO)

II-4-4-1- Diffractométrie de rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X permet d'étudier la structure des matériaux cristallisés. Cette méthode est basée sur le phénomène de diffusion cohérente des rayons X par les couches électroniques des atomes. Chaque espèce cristalline donne un diagramme de rayon X spécifique. Pour notre étude, les diagrammes de diffraction des rayons X ont été recueillis à température ambiante à l'aide d'un diffractomètre "PHILIPS PW2400 RX" (Eindhoven, Pays-Bas). Les diffractogrammes ont été enregistrés dans l'intervalle "2 θ 5-80,004°" avec un pas de 0,021°.

Ces analyses ont été effectuées par M. de la Guardia au Département de chimie analytique de l'Université de Valence (Espagne).

II-4-4-2- Spectroscopie d'absorption IR

La spectroscopie infrarouge est une technique basée sur les propriétés vibrationnelles des liaisons interatomiques. Les spectres d'absorption infrarouge ont été enregistrés en utilisant un spectromètre IR à transformée de Fourier de marque Bruker et de modèle Tensor 27 (Karlsruhe, Allemagne) en mode de réflexion totale atténuée (ATR en anglais) et équipé d'un détecteur

DLaTGS. Les spectres ont été obtenus par 50 balayages à une résolution de 4 cm^{-1} et une vitesse de balayage de fréquence 10 kHz , dans la gamme de fréquence $4000 - 550 \text{ cm}^{-1}$. Pour le contrôle, pour la mesure instrumentale, pour le traitement des spectres et la manipulation des données, le programme OPUS (version 6.5) de Bruker a été employé. Les spectres enregistrés sont la moyenne de 5 spectres de chaque échantillon.

II-4-5-Méthode de dosage du Fer (II) (Méthode à la 1,10-phénanthroline)

Une méthode colorimétrique a été utilisée pour le dosage du Fe(II). La technique est basée sur l'utilisation d'un complexant du Fe(II) : 1,10- ortho-phénanthroline. La phénanthroline est une base de Lewis : ses électrons libres, portés par les 2 atomes d'azote, peuvent être partagés avec le Fe(II) qui se comporte comme un acide de Lewis. En présence de ces 2 espèces, il se forme un complexe stable rouge-orangé de Fe(II) coordonné par trois ligands de phénanthroline. La coloration se développe en quelques minutes et reste stable pendant de longues périodes. Pour ce faire, nous avons ajouté à un volume de $0,5 \text{ ml}$ de l'échantillon, $2,5 \text{ ml}$ de tampon acétate ($\text{pH} = 4,5$) et $2,5 \text{ ml}$ de 1,10-phénanthroline (1 g.L^{-1}). La solution est ensuite complétée avec de l'eau jusqu'à 25 ml . Après agitation, ce mélange est laissé à l'obscurité pendant une heure avant la lecture de l'absorbance à 510 nm dans une cellule de trajet optique : 1 cm .

La concentration de Fe(II) a été déterminée par interpolation en utilisant la droite d'étalonnage représentée en **Figure (II-6)**. Le coefficient d'extinction molaire de ce complexe est égal à $\epsilon_{510} = 1314,54 \text{ l. mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. La concentration en Fe^{2+} de la solution à doser est ensuite obtenue par le calcul suivant :

$$\left[\text{Fe}^{2+} \right] = \frac{(A_{\text{solution}} - A_{\text{blanc}})_{510} \times 25}{0.5 \times \ell \times \epsilon_{510}} \quad \text{II-1}$$

A : Absorbance

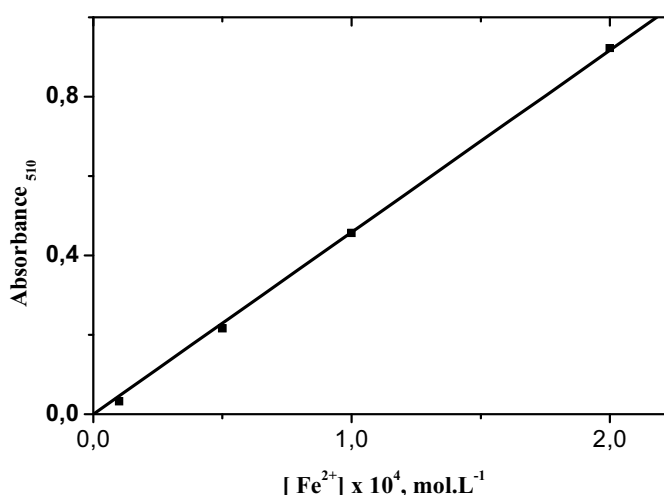
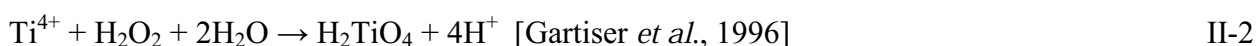


Figure II-6 : Droite d'étalonnage des ions Fe²⁺

II-4-6-Dosage du peroxyde d'hydrogène résiduel

➤ Méthode au chlorure de titane

Nous avons déterminé la concentration du peroxyde d'hydrogène résiduel par la méthode au chlorure de titane qui présente une gamme de concentration adaptée à notre cas (10^{-5} à 10^{-2} mol/L). Le principe de cette technique, est basé sur la formation d'un complexe jaune par la réaction des ions Ti⁴⁺ avec le peroxyde en milieu acide pour produire l'acide pertitanique (H₂TiO₄) lequel est formé selon la réaction :



La formation de couleur jaune est presque immédiate et demeure très stable à température ambiante.

Le protocole expérimental de cette technique consiste en mettre dans une fiole jaugée de 25ml :

- 2 ml d'une solution acide de chlorure de titane.
- 2 ml d'une solution d'acide sulfurique concentrée (36 N)
- 5 ml de l'échantillon à analyser.

La solution est ensuite complétée avec de l'eau ultra-pure.

Le mélange est laissé à l'obscurité pendant environ 10 min pour que tout le peroxyde d'hydrogène réagisse. La lecture de l'absorbance s'effectue à 410 nm. Le coefficient d'extinction molaire de ce complexe est égal à $\epsilon_{410} = 665 \text{ l. mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ (Figure II-7).

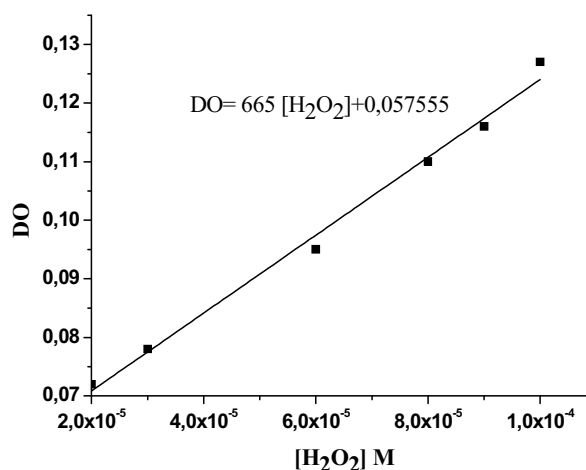


Figure II-7 : Droite d'étalonnage obtenu pour le dosage de peroxyde d'hydrogène

La concentration de H₂O₂ est calculée par la relation suivante :

$$[H_2O_2] = \frac{(A_{blanc} - A_{solution})_{410} \times 25}{5 \times \ell \times \epsilon_{410}}$$

II-3

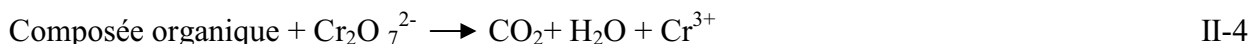
II-4-7- Demande chimique en oxygène (DCO)

La mesure de la demande chimique en oxygène (DCO) est une détermination de la matière organique dans l'eau laquelle est basée sur son oxydabilité par le bichromate. La valeur de la DCO caractérise la quantité de substances chimiquement oxydables présentes dans l'eau. Il s'agit de la quantité d'oxygène nécessaire pour oxyder principalement les composés organiques présents en milieu aqueux. Les substances organiques sont traitées chimiquement dans des conditions d'oxydation très sévères, de façon à estimer aussi celles qui sont difficilement dégradables biologiquement, comme les composés organiques chlorés.

Pour les mesures de DCO, on n'utilise pas l'oxygène moléculaire O₂ comme oxydant, car ses capacités d'oxydation sont faibles et la détermination de la consommation en O₂ est relativement difficile [Pierre., 1972].

La détermination de la DCO se fait essentiellement par oxydation avec le dichromate de potassium (K₂Cr₂O₇) dans une solution d'acide sulfurique portée à ébullition, à reflux pendant 2 heures (T = 148°C), en présence d'ions Ag⁺ comme catalyseurs d'oxydation et d'ions Hg⁺ permettant de complexer les ions chlorures. Dans ces conditions, 95 à 97 % des composés

organiques sont oxydés. D'une manière simplifiée, on peut décrire cette oxydation par la réaction :



➤ **Mesure de la DCO théorique des deux colorants (VM et BCP)**

- **Pour le VM d'après l'équation :**



1 mole du colorant VM \rightarrow 37.5 mole d'O₂

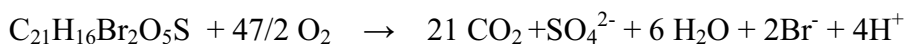
C = 25mg/l \rightarrow DCO_{the}

DCO_{the} = 0.9375 g/l = 0.00204 mol/l

DCO_{the} = 0.00204 x 32 = 0.06545 g/l

DCO_{the} = 65.45 mg/l

- **Pour le BCP d'après l'équation :**



1 mole du colorant RC \rightarrow 23.5 mole d'O₂

C = 25 mg/l \rightarrow DCO_{the}

DCO_{the} = 0.5875g/l = 0.00108mol/l

DCO_{the} = 0.00108x 32 = 0.03479 g/l

DCO_{the} = 34.79 mg/l

D'après les valeurs de la DCO théoriques nous avons appliqué la méthode 5-150 mg/l suivante :

➤ **Protocole d'analyse**

- Introduire des tubes bien nettoyés et séchés dans une étuve (pour enlever toute trace d'humidité)
- Ajouter à chaque tube, 3 ml de la solution acide (0,6 g de sulfate d'argent cristallisé dans 10 ml d'acide sulfurique concentré).
- Ajouter également, 0,1g de sulfate de mercure.
- Prélever 2 ml d'échantillon de chacune des solutions colorées préparées préalablement (ou d'eau distillée pour le blanc).

- Prélever également 1 ml de dichromate de potassium ($8,3 \times 10^{-3}$ M). Après fermeture hermétique et homogénéisation et placer les tubes dans un bloc chauffant de modèle WTW.CR320 pendant 2h à 148°C.

On mesure l'absorbance correspondante à chaque solution du colorant préparée ci-dessus par spectrophotométrie UV-visible pour une longueur d'onde de 440 nm laquelle est relative à l'absorption maximale du dichromate de potassium.

Comme dans le cas de la spectrophotométrie UV-visible, l'évaluation de la DCO d'un composé organique en solution, nécessite l'établissement d'une droite d'étalonnage qui relie l'absorbance à la concentration du colorant en solution aqueuse.

La droite d'étalonnage représentant la DCO en fonction de l'absorbance, est représentée sur la **Figure (II-8)**.

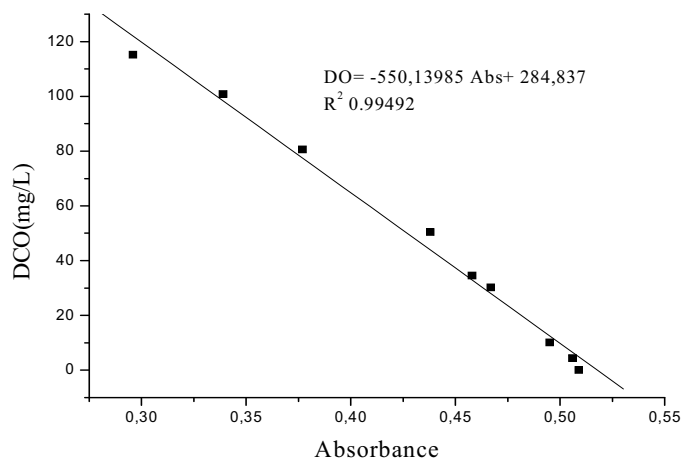


Figure II-8 : Courbe d'étalonnage obtenu par mesure de la DCO

II- 5- Etablissement des courbes d'étalonnages

Les solutions aqueuses des deux colorants étudiés, ont été préparées par dissolution respective de leur poudre dans l'eau ultra pure. Cette démarche consiste à préparer d'abord une solution mère de concentration donnée, à partir de laquelle, nous préparons par dilution successives, une série de solutions de concentrations bien déterminées. Ces dernières seront par la suite, analysées par spectrophotométrie UV-visible.

Nous établissons ainsi la droite d'étalonnage, représentant la densité optique (ou absorbance) relative au maximum d'absorption, en fonction de la concentration C, obéissant ainsi à la loi de

Beer-Lambert qui sert à établir une relation entre l'absorbance, l'épaisseur de l'échantillon et la concentration des espèces absorbantes.

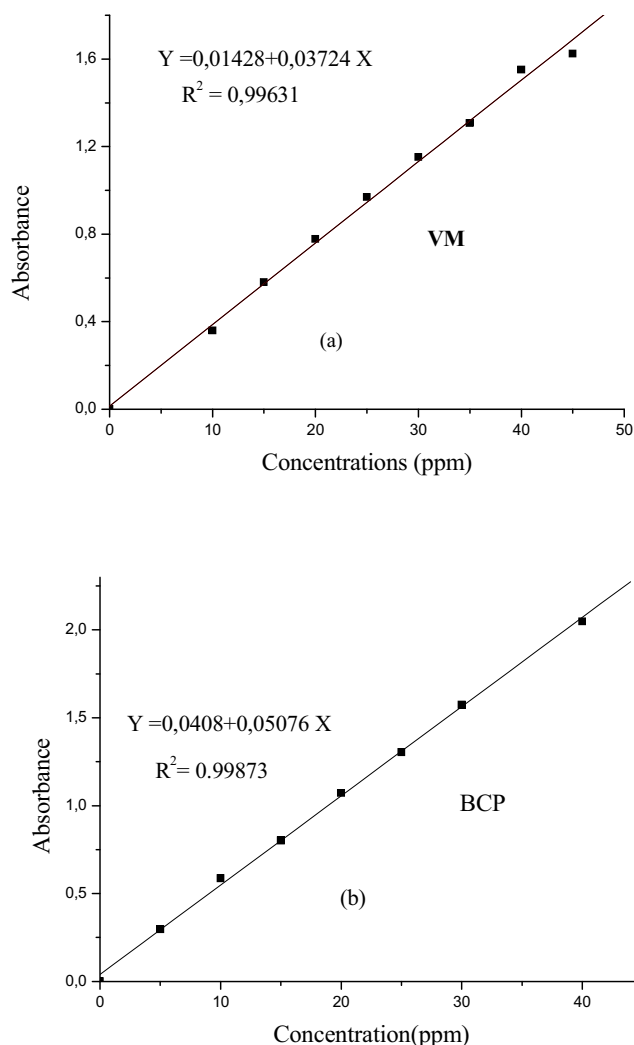


Figure II-9 : Courbes d'étalonnage obtenues par spectrophotométrie UV-visible, pour les deux colorants (a) : Vert de méthyle (b) : Bromocrésol pourpre

II-6-Irradiation en lumière naturelle

Les irradiations solaires ont été réalisées à Constantine dans une station solaire du laboratoire LSTE durant les mois de Juin 2011 et 2012 pendant des journées ensoleillées (latitude N, 600 m au-dessus du niveau de la mer) dans des réacteurs cylindriques en Pyrex, posés verticalement. L'intensité lumineuse a été mesurée à l'aide d'un radiomètre VLX-3W de Vilber équipé de sondes centrées sur 254 et 365 nm et positionnées à hauteur de l'échantillon. La largeur spectrale de la bande de détection de chaque sonde est d'environ 2 nm.

RÉSULTATS ET DISCUSSION

*DÉGRADATION DE DEUX
COLORANTS SÉPARÉS ET
MÉLANGÉS EN MILIEU
HOMOGÈNE*

Introduction

Le travail présenté dans cette partie est axé sur l'élimination de deux colorants de structure différente : le vert de méthyle (VM) et le bromocrésol pourpre (BCP) par différentes techniques d'oxydation lesquelles sont menées en phase homogène ou hétérogène, en absence de lumière ($S_2O_8^{2-}$ /chaleur, Fe^{2+}/H_2O_2 , Fe^{3+}/H_2O_2 et adsorption sur ZnO) et en sa présence (photolyse directe UV, H_2O_2/UV , $S_2O_8^{2-}/UV$, $Fe^{2+}/H_2O_2/UV$, $Fe^{3+}/H_2O_2/UV$, TiO_2/UV et ZnO/UV). L'investigation de quelques paramètres comme le pH, la concentration initiale des deux colorants, la température...a été conduite dans les deux phases. Cependant, il convient de mentionner que le traitement de ces deux substrats séparés et mélangés, n'a eu lieu qu'en phase homogène.

III- Dégradation de deux colorants séparés et mélangés en milieu homogène

III-1- Traitement de deux colorants séparés en phase homogène

III-1-1-Etude spectrale de deux colorants Vert de méthyle et le Bromocrésol pourpre et influence du pH

III-1-1-1-Spectre d'absorption UV-visible du Vert de méthyle et influence du pH

La **Figure (III-1)** représente le spectre du Vert de méthyle (25 mg/l) en solution aqueuse à pH libre (5,8), acide (2,31) et basique (12,09). Il est obtenu en milieu dilué $10^{-4}M$ et montre l'existence de 4 bandes d'intensité variable et situées successivement à 254 nm, 312 nm, 420 nm et 632 nm.

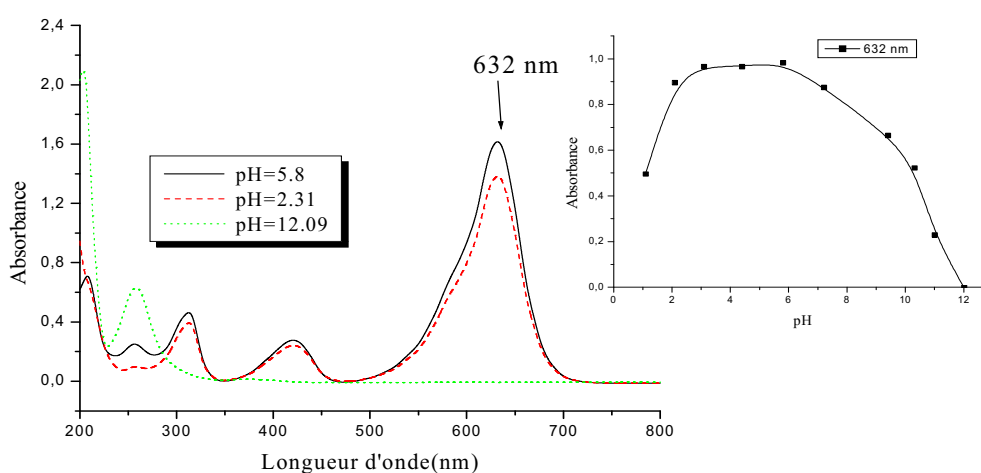


Figure III-1: Spectre UV/Visible du Vert de méthyle. Influence du pH.

En insertion : Variation de l'absorbance en fonction du pH.

L'évolution de la DO en fonction du pH est représentée dans la **Figure (III-1)**. Ainsi, cette évolution est traduite par trois phases : une première croissante, se situe dans un domaine de pH compris entre 1 et 3,09, une seconde stationnaire, se trouve dans un pH compris entre 3,09 et 5,8 et une troisième décroissante et accompagnée par une décoloration progressive, se localise dans un domaine de pH compris entre 5,8 et 12. Celle-ci devient égale à zéro pour ce dernier pH. On constate que cette évolution est caractérisée essentiellement par une réaction totale avec les ions OH^- dans ce dernier domaine. On peut déduire que ce comportement ne permet pas le calcul du pKa de notre substrat vu que l'on a pas une réaction d'équilibre d'acido-basique.

Par ailleurs, nous avons constaté aussi une disparition totale des 3 bandes du spectre à 312 nm, à 420 nm et à 632 nm ainsi qu'une augmentation importante de l'absorbance de la première bande (254 nm) ($\epsilon = 6310 \text{ l. mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).

III-1-1-2- Spectre d'absorption UV-visible du Bromocrésol pourpre et influence du pH

Le spectre UV/Visible du Bromocrésol pourpre à pH naturel (4,5) et en milieu dilué (25 mg. L^{-1}), montre qu'il est constitué de 2 bandes d'intensité variable et localisées respectivement à 276 nm ($\epsilon = 15930 \text{ l. mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) et à 432 nm ($\epsilon = 28246 \text{ l. mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) (**Figure III-2**).

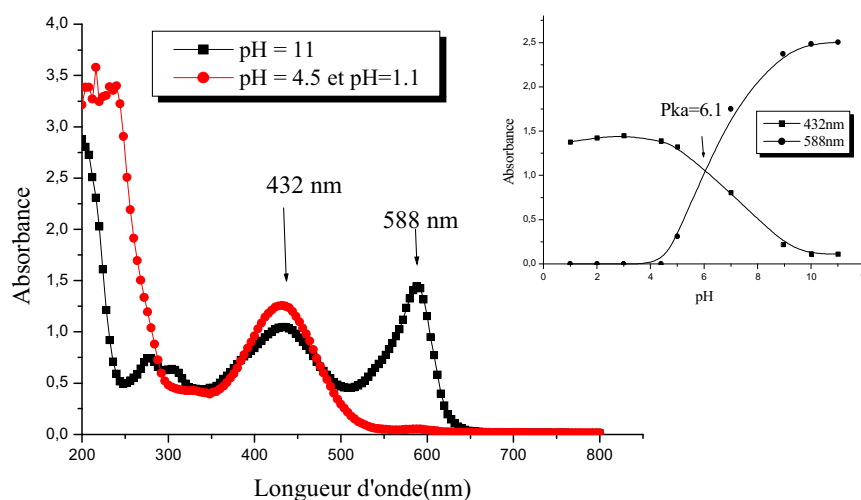


Figure III-2 : Spectre UV-Visible du Bromocrésol pourpre. Influence du pH.

En insertion : Détermination graphique du pKa

Le pH influe sur le comportement de bromocrésol pourpre, principalement, en milieu basique (pH =11) où nous avons remarqué un changement de couleur de la solution. Celle-ci vire du jaune au violet. Par contre pour le pH acide (1,1), le colorant a conservé sa couleur naturelle où

celle-ci est jaune. Cependant, nous avons constaté un déplacement de la longueur d'onde de la bande la plus intense de 432 nm à 588 nm dans le milieu basique (pH=11) sans affecter pour cela, la structure du colorant. Ainsi, on remarque que la valeur du pKa déterminée graphiquement, est égale à 6.1. Elle est obtenue en suivant les absorbances à 432 nm en fonction du pH (**Figure III-2 en insertion**)

III-1-2- Photolyse directe UV du VM et du BCP à 254 nm

Toutes les expériences de photolyse directe UV du vert de méthyle et de bromocrésol pourpre, à 254 nm et à pH=5,8 et 4.5 respectivement, ont été effectuées en réacteur statique tubulaire et sous éclairage externe par une lampe germicide émettant un flux photonique incident ($I_0 = 0,04 \text{ mW cm}^{-2}$).

III-1-2-1- Influence de la concentration initiale du VM et BCP

Les expériences de décoloration des deux colorants (VM et BCP) par photolyse UV_{254 nm} ont été réalisées à différentes concentrations initiales des deux composés. L'examen de la **Figure (III-3)**, montre l'évolution cinétique du processus de décoloration des deux colorants, pour différentes concentrations en fonction du temps d'irradiation

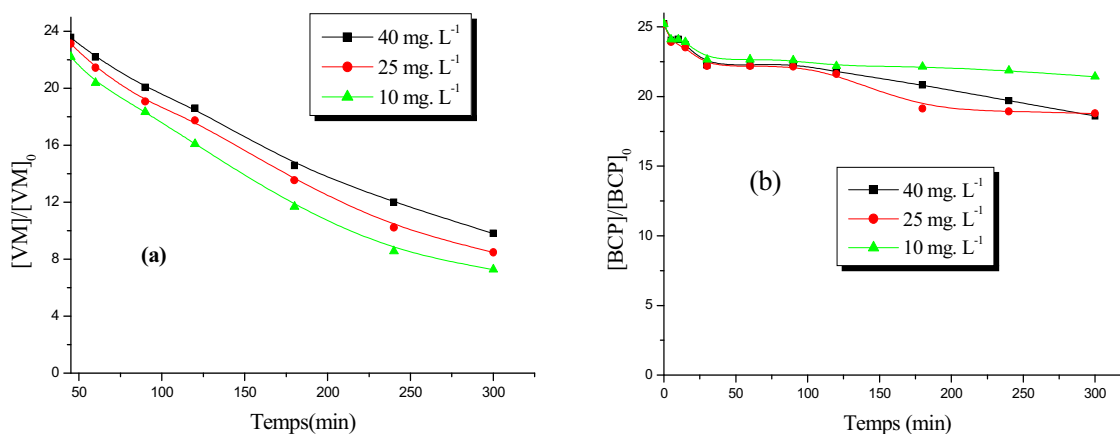


Figure III-3 : Cinétique de disparition des deux colorants par photolyse directe à 254 nm et à différentes concentrations initiales, (a) : Vert de méthyle, (b) : Bromocrésol pourpre.

Les résultats obtenus dans ces conditions, permettent de déduire que le rendement d'élimination augmente légèrement pour les deux colorants lorsque la concentration initiale diminue. En effet, après 5 heures d'irradiation, nous avons obtenus des abattements de l'ordre de : 60.36% (40 mg. L⁻¹), de 66.23% (25 mg. L⁻¹) et de 70.77% (10 mg. L⁻¹) pour le VM et de l'ordre de : 16.6% (40

mg. L⁻¹), de 25.6% (25 mg. L⁻¹) et de 25.8% (10 mg. L⁻¹) pour le BCP. Ces expériences montrent que la baisse de concentration en substrat facilite la photolyse directe, particulièrement, pour le vert de méthyle.

Le processus de décoloration de VM peut être représenté par le modèle " pseudo-ordre-zéro " dans l'intervalle de temps compris entre 45 minutes et 300 minutes :

$$\frac{-d[VM]}{dt} = k_{app} \quad \text{III-1}$$

Par une simple intégration la relation devient :

$$[VM]_0 - [VM]_t = k_{app} \cdot t \quad \text{III-2}$$

Où :

[VM]₀ : la concentration initiale (25 mg/l)

[VM]_t : la concentration à l' instant t.

k_{app} : la constante apparente.

La représentation de ce modèle est reportée dans la **Figure (III-4)**.

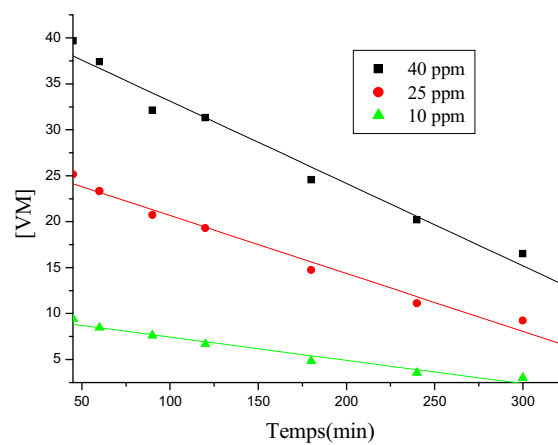


Figure III-4 : Cinétique de décoloration VM (transformation linéaire $C_t = f(t)$) dans le processus photolyse /UV

La valeur de R^2 qui est toujours supérieure à 0,98, montre clairement que le modèle proposé est en bon accord avec les données expérimentales et qu'il décrit bien ce processus (tableau III-1). Les paramètres tels que : le taux de décoloration (%), la constante de vitesse apparente (ordre zéro) et les valeurs de R^2 sont résumés dans le même tableau.

Tableau III-1: Constantes apparentes, R^2 et pourcentages de décoloration obtenues dans le procédé UV / photolyse de VM.

[VM] mg/l	Pourcentage de décoloration %	R^2 (ordre Zéro)	Constante apparente k (mol L ⁻¹ min ⁻¹)
40	60.36	0,98571	9.37. 10 ⁻²
25	66.23	0,99077	6.72. 10 ⁻²
10	70.77	0,98491	2.85. 10 ⁻²

III-1-2-2- Influence du flux lumineux

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 des deux colorants (25 mg. L⁻¹). Pour cela, on a procédé à l'irradiation de ces deux colorants, en faisant varier le nombre de lampes (**Figure III-5**)

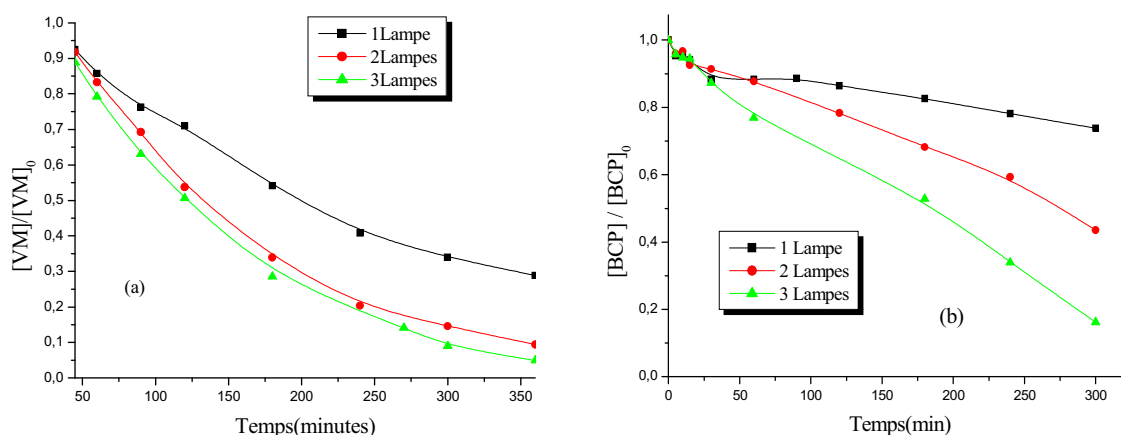


Figure III-5 : Influence de l'intensité du flux photonique incident sur la cinétique de décoloration des deux colorants (25 mg. L⁻¹) par photolyse directe à 254 nm (a) : Vert de méthyle, (b) : Bromocrésol pourpre.

Les courbes données sur la **Figure (III-5)**, indiquent que le pourcentage d'élimination croît lorsque l'intensité d'émission augmente. Ce résultat est attendu dès lors que la croissance de l'intensité lumineuse équivaut à un apport très important du nombre de photons incidents. Ce qui va donc engendrer une décoloration plus rapide du VM et de BCP (Tableau III-2).

Tableau III-2: Pourcentages d'élimination pour différentes intensités du flux photoniques incidents

Flux photonique	1 lampe	2 lampes	3 lampes
Pourcentage (%) pour le VM	66.2	85.4	91
Pourcentage (%) pour le BCP	26.2	56,5	83,8

III-1-2-3-Influence de la longueur d'onde d'irradiation

Afin de se rapprocher des conditions naturelles, nous avons jugé utile de soumettre d'abord ces deux colorants, à une irradiation en lumière artificielle monochromatique (365 nm). Les expériences de décoloration par photolyse directe des deux substrats ont été effectuées en réacteur statique, à leur pH naturel et à 25 mg. L⁻¹. Les résultats obtenus montrent que celle-ci est pratiquement faible pour le VM (28 %) et pour le BCP (22 %). Ce qui pourrait être attribué à une faible absorption du flux photonique incident par ces deux colorants. En outre, toujours en lumière artificielle et sous éclairage polychromatique, la photolyse du Vert de méthyle a été plus importante par rapport à celle du BCP. Dans ces conditions, le taux de décoloration a été de 55,5% et 14% au bout de 300 minutes respectivement. Cependant, en lumière solaire (T=36 °C, I= 2,214 mW.cm⁻²) et pour les mêmes conditions expérimentales, nous avons noté aucune amélioration sensible du rendement d'élimination pour les deux substrats. Ce qui pourrait être attribué au large spectre du système solaire et à une faible absorption du flux photonique incident (Tableau III-3).

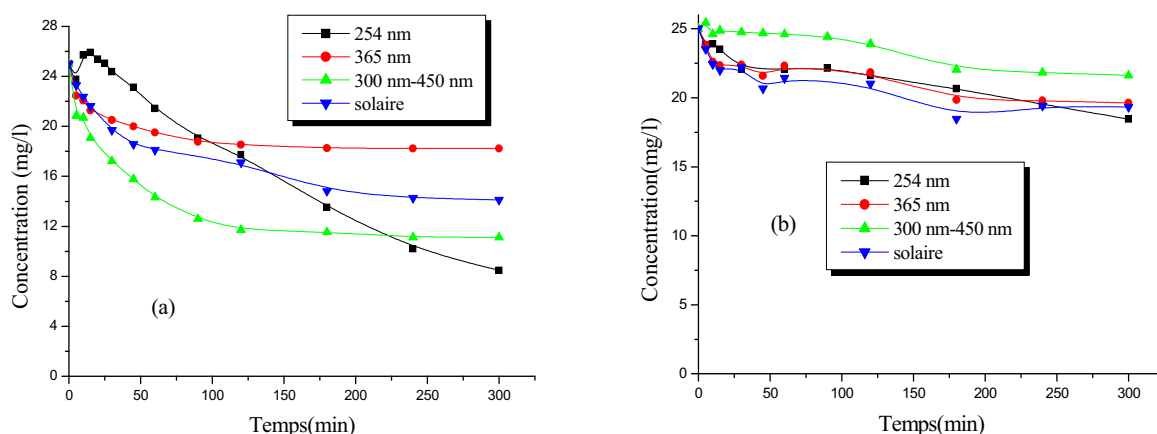


Figure III-6 : Influence de la longueur d'onde d'irradiation sur la décoloration des deux colorants par photolyse directe (a) : Vert de méthyle, (b) : Bromocrésol pourpre

Tableau III-3 : Valeurs des pourcentages de décoloration du VM et du BCP par photolyse directe.

Photolyse	254 nm	300 -450 nm	365 nm	Solaire
VM %	66.1	55.5	28	44
BCP %	26,2	14	22	22.2

Conclusion

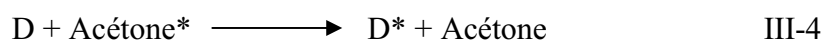
Les résultats obtenus dans cette partie montrent clairement que :

- la photolyse du VM à 254 nm est modérée tandis que celle du BCP est très faible pour la même concentration (25 mg/l)
- la concentration initiale en substrat influe sur le rendement d'élimination où l'on a noté que ce dernier s'améliore lorsque celle-ci diminue.
- la photolyse en milieu solaire n'a pas réellement amélioré le rendement d'élimination pour les deux colorants.

III-1-3- Phototransformation par le Procédé acétone / UV

La photosensibilisation est un processus de transformation d'un composé organique par l'intermédiaire d'un chromophore activé par la lumière (hv).

Après que l'acétone soit excitée par une lumière UV, des collisions entre ce composé à l'état triplet (*acétone) et les molécules de colorant (D) se produisent et sont accompagnées par un transfert d'énergie qui entraîne la décomposition du colorant. Ainsi, le mécanisme réactionnel pourrait être le suivant [Foote et Ching., 1975 ; Chu et Ma., 1998] :



D : Colorant à l'état fondamental

L'équation III-4 indique que le sensibilisateur est régénéré après que le transfert d'énergie soit terminé.

III-1-3-1- Etude spectrale de l'acétone

Auparavant, une étude spectrale de l'acétone, montre que ce spectre est constitué d'une seule bande d'absorption à 264 nm et qu'il possède un faible coefficient d'absorption molaire (ϵ)

$=121,6 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$). Au delà de 300 nm, aucune bande d'absorption n'est observée, indiquant donc une absorbance nulle.

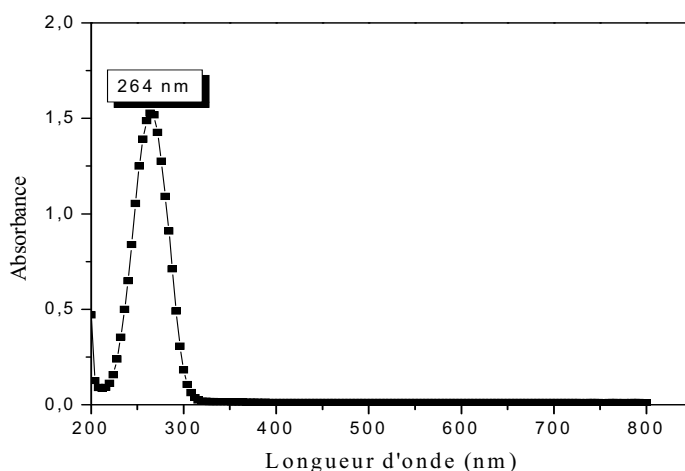


Figure III-7 : Spectre d'absorption de l'acétone (10^{-2} M) à pH libre.

III-1-3-2- Etude thermique de système acétone / VM et acétone/ BCP

Avant de connaître l'effet de l'acétone sur la dégradation des deux colorants à 254 nm, il est nécessaire d'étudier les mélanges : acétone/VM et acétone/BCP en absence de la lumière et pour un temps de réaction de 180 minutes. Ces expériences sont importantes car elles permettent de déceler d'éventuelles réactions de transformation pouvant se produire entre ces deux composés et le photosensibilisateur.

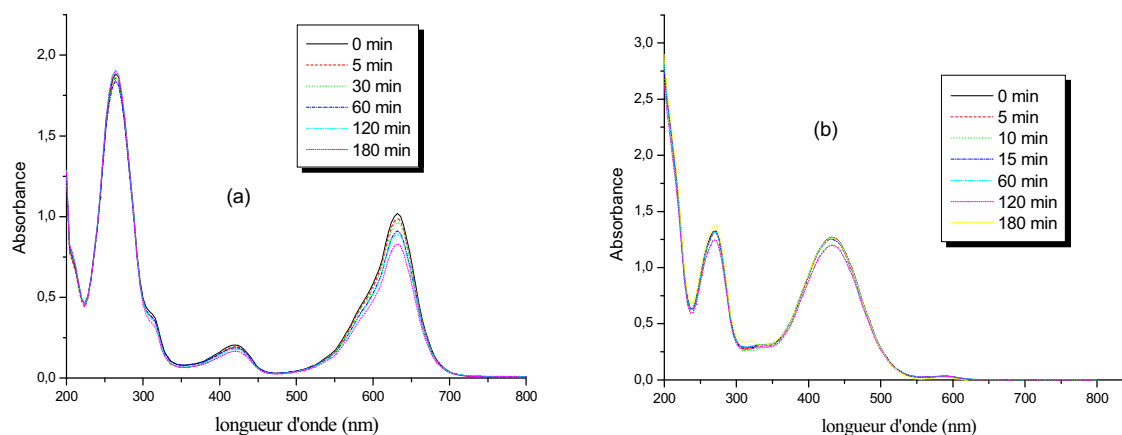


Figure III-8 : Evolution thermique du mélange : acétone (10^{-1} M) + VM ou BCP (25 mg. L^{-1}) en fonction du temps. (a) : Vert de méthyle, (b) : Bromocrésol pourpre

D'après la **Figure (III-8a et b)**, nous avons constaté aucun changement pour les deux colorants tant sur le plan structural (présence de toutes les bandes) que sur le plan de l'absorbance (aucune variation de la DO), pour un temps de réaction totale égale à 180 minutes.

III-1-3-3- Décoloration du Vert du méthyle et le Bromocrésol pourpre par Le système acétone / UV

Les pourcentages de dégradation des deux colorants, obtenus par photolyse directe en lumière artificielle et solaire, n'a pas conduit à des résultats probants. Pour cela, nous avons décidé d'associer le rayonnement UV (254 nm) et l'acétone à différentes concentrations :

10^{-1} M, 10^{-2} M, 10^{-3} et 10^{-4} M. Les résultats reportés sur la **Figure (III-9a et b)**, montrent qu'en présence du photosensibilisateur, la vitesse de décoloration des deux colorants augmente, principalement, pour la plus forte concentration en celui-ci : 10^{-1} M. L'élimination a donc été totale au bout de 80 minutes pour le VM et au bout de 120 minutes pour le BCP. Cependant, pour la dose de 10^{-2} M en acétone, le VM est presque totalement décoloré (ce qui n'est pas le cas du BCP). Ces résultats montrent que la dégradation du VM et du BCP (25 mg. L^{-1} M chacun) s'améliore sensiblement avec l'augmentation de la concentration en acétone. Cette efficacité pourrait être liée à un transfert d'énergie entre le photosensibilisateur et les deux colorants, pris séparément [Banat *et al.*, 2005].

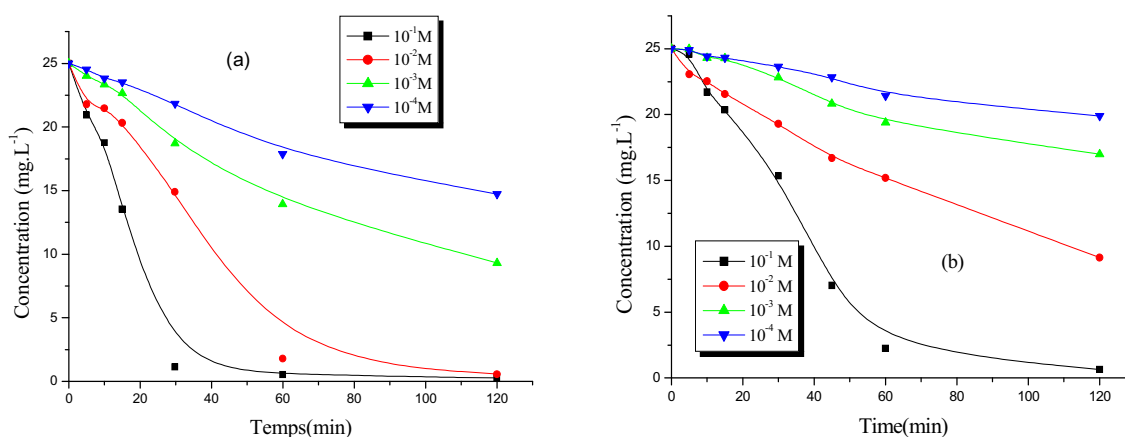


Figure III-9 : Processus de dégradation du VM et de BCP (25 mg. L^{-1}) en présence de l'acétone à différentes concentrations, $\lambda_{\text{irr}} = 254 \text{ nm}$ (a) : Vert de méthyle, (b) : Bromocrésol pourpre

Nous observons que la dégradation du VM et du BCP (25 mg. L^{-1}) par ce procédé, est nettement plus rapide pour la concentration en acétone égale à 10^{-2} M pour le VM et à 10^{-1} M pour le BCP.

Cependant, ce processus est bien représenté par une cinétique apparente d'ordre 1 (**Figure III-10 a et b**).

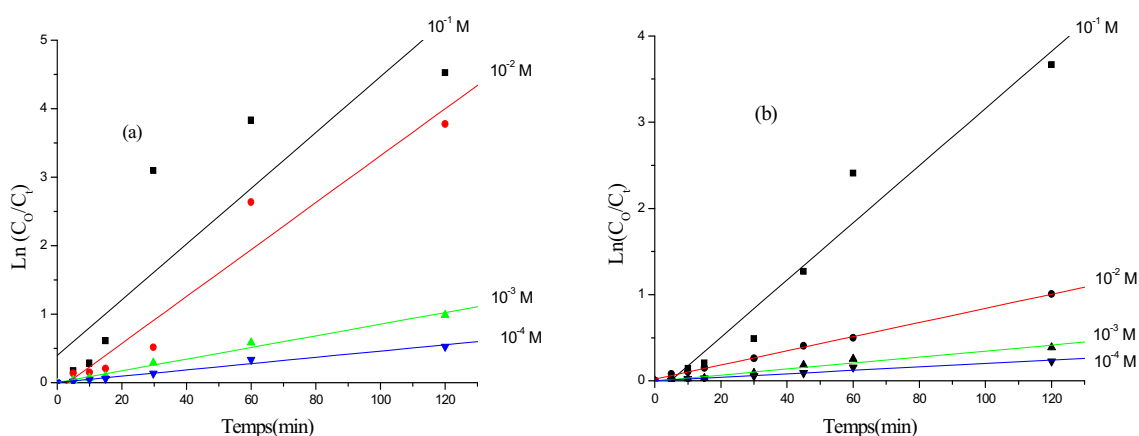


Figure III-10 : Cinétique de décoloration du VM et BCP (25 mg. L^{-1}) (Linéarisation du modèle utilisé (pseudo-premier-ordre) par le procédé acétone/ $UV_{254\text{nm}}$. (a) : Vert de méthyle, (b) : Bromocrésol pourpre

Par ailleurs, il est utile de rappeler que l'acétone utilisée comme photosensibilisateur présente quelques inconvénients, particulièrement, sur le plan pollution. Cependant, ce problème n'affecte pas celle-ci en raison des faibles volumes utilisés (de 1-3 ml).

En outre, il existe un procédé de récupération complet de ce produit étant donné qu'il est totalement régénéré en fin de réaction [Hong *et al.*, 1996].

Les pourcentages d'élimination, les coefficients de corrélation, les constantes cinétiques apparentes et le temps de demi-réaction de chaque colorant sont rassemblés dans les tableaux III-4-1 et III-4-2.

Tableau III-4-1 : Valeurs de paramètres caractérisant le processus VM / acétone / $UV_{254\text{nm}}$

[Acetone] M	Pourcentage de dégradation %	$t_{50\%}$ (min)	Coefficient de corrélation R^2	Constante cinétique apparente k (min^{-1})
10^{-1}	100	16.39	0,97236	$3.42 \cdot 10^{-2}$
10^{-2}	98.2	34.22	0,89529	$4.07 \cdot 10^{-2}$
10^{-3}	62.96	83.56	0,99441	$8.51 \cdot 10^{-3}$
10^{-4}	40.88	Non atteint	0,99139	$4.5 \cdot 10^{-3}$

Tableau III-4-2 : Valeurs de paramètres caractérisant le processus BCP / acétone / UV_{254nm}

[Acetone] M	Pourcentage de dégradation %	t _{50%} (min)	Coefficient de corrélation R ²	Constante cinétique apparente k (min ⁻¹)
10 ⁻¹	97.44	35.04	0,9791	3.3.10 ⁻²
10 ⁻²	63.48	73.18	0,99916	8.2.10 ⁻³
10 ⁻³	32.4	Non atteint	0,98319	3.4.10 ⁻³
10 ⁻⁴	20.4	Non atteint	0,98491	2.10 ⁻³

Conclusion

Sur la base des résultats obtenus au cours de ces expériences, nous pouvons déduire que le VM et BCP ne se transforment pas à l'obscurité et que le procédé UV/acétone a sensiblement dégradé le VM et le BCP, particulièrement, pour une dose élevée du photosensibilisateur (0.1M). Ce qui pourrait être attribué au transfert d'énergie entre ce photosensibilisateur et les deux colorants.

III-1-4- Oxydation et Photo-oxydation des deux colorants par le procédé H₂O₂ à 254 nm

En absence de lumière, le peroxyde d'hydrogène est extrêmement instable lorsqu'il est concentré. Dans ces conditions, il se décompose en eau (H₂O) et en oxygène selon un processus réactionnel fortement exothermique (98,6 kJ/mol) [Giang Truong., 2003] :



En outre et sous irradiation Ultraviolette, le peroxyde d'hydrogène se photolyse à 254 nm pour conduire à la formation des radicaux hydroxyles lesquels sont de puissants oxydants qui réagissent très rapidement et sans discrimination vis-à-vis de la majorité des composés organiques [Aleboyeh *et al.*, 2005] :



III-1-4-1- Oxydation du VM et du BCP par le peroxyde d'hydrogène à l'obscurité

Avant d'étudier l'efficacité du procédé H₂O₂/UV à dégrader les deux colorants, nous avons en premier lieu testé la réactivité du H₂O₂ sur le VM et le BCP à l'obscurité. Pour cela, nous avons préparé différentes solutions contenant chacune une concentration fixe de chacun de ces deux colorants (25 mg/l) et différentes concentrations en H₂O₂ (10⁻¹M à 10⁻⁴M).

L'évolution thermique du mélange de chaque colorant a été suivie au cours du temps par balayage spectroscopique dans un domaine de longueur d'onde compris entre 200 et 800 nm.

Les résultats représentés sur la **Figure (III-11)**, révèlent que BCP est insensible en présence d'H₂O₂ pour la gamme des concentrations utilisées alors que le VM est sensible à ce produit. Ainsi les taux de décoloration de ce dernier sont de l'ordre de : 93.48% (10⁻¹M), 72.78% (10⁻²M), 20.77% (10⁻³M), 19.80% (5.10⁻⁴M) et 15.6%(10⁻⁴M). Au vu de ces résultats, on peut conclure que la part de l'oxydation classique est minimale pour les concentrations en H₂O₂ égales à 5.10⁻⁴ M et 10⁻⁴ M et que celle-ci devient importante pour 10⁻¹M et 10⁻²M en H₂O₂. Cette étude thermique nous a permis de prendre en considération les doses de ces composés afin de faire apparaître l'efficacité propre du procédé H₂O₂/UV.

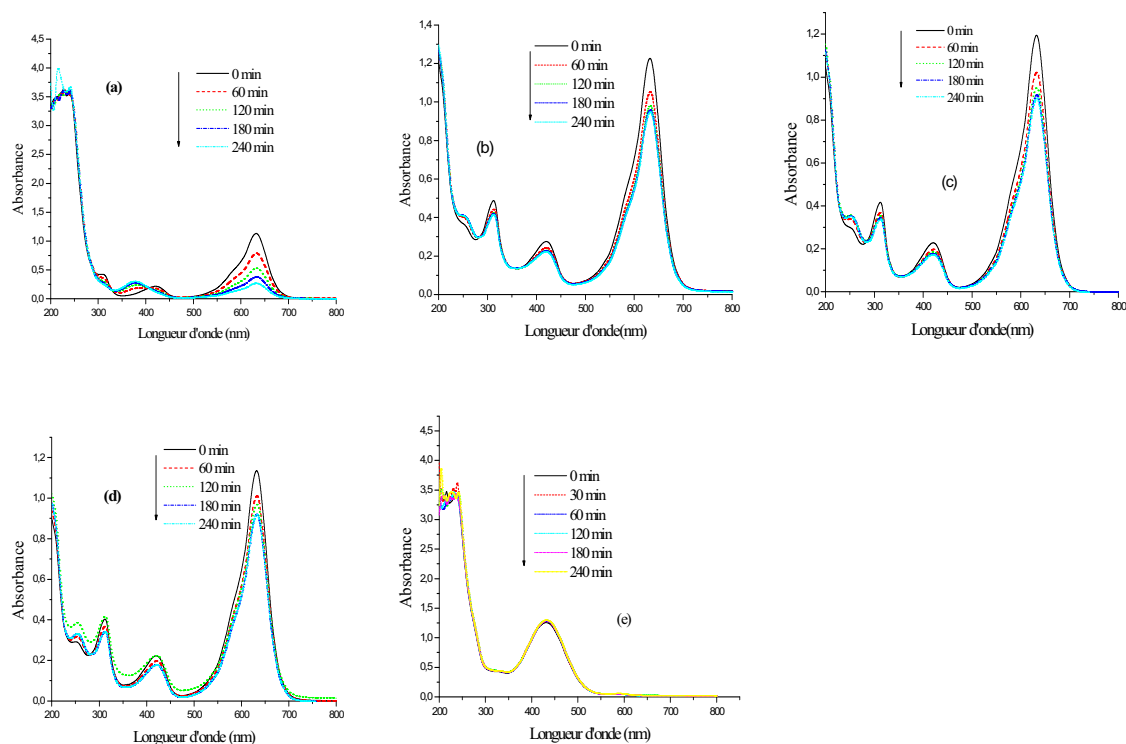


Figure III-11 : Evolution thermique des mélanges : H₂O₂ + VM ou BCP (25 mg. L⁻¹) ;
 (a): VM/ H₂O₂ (10⁻¹M), (b): VM/ H₂O₂ (10⁻²M), (c): VM/ H₂O₂ (5.10⁻⁴) ;
 (d): VM/ H₂O₂ (10⁻⁴M), (e): BCP/ H₂O₂ (10⁻¹M)

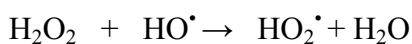
III-1-4-2- Oxydation du VM et du BCP par couplage H₂O₂/UV

La combinaison du rayonnement UV avec le peroxyde d'hydrogène (H₂O₂) peut constituer un moyen simple, peu coûteux et efficace par la dégradation des micropolluants organiques [Foil *et al.*, 2003]. De plus, la production des radicaux hydroxyles est affectée par les conditions de milieu telles que : la température, le pH, la concentration en H₂O₂ et la présence de consommateurs de radicaux comme : H₂O₂ en forte concentration et les alcools [Giang Truong., 2003].

III-1-4-2-1- Influence de la concentration initiale du H₂O₂ et traitement cinétique

Pour vérifier l'efficacité du procédé H₂O₂/UV à dégrader le VM et le BCP, une série d'irradiations de solutions contenant une concentration fixe pour chaque colorant (25 mg/l) et en présence de concentrations variables en H₂O₂, est effectuée à 254 nm (**Figure III-12a et b**). Nous observons que la dégradation du VM et du BCP (25 mg/l) par ce procédé, s'améliore avec l'augmentation de la concentration de H₂O₂. Cependant, pour la concentration la plus élevée en H₂O₂ (10⁻¹ M), nous constatons un ralentissement de la vitesse de dégradation. En effet, il est

connu que l'excès de H_2O_2 agit comme un piège à radicaux, créant ainsi un effet d'auto-inhibition qui annule l'effet accélérateur. Ce fait pourrait être attribué à la formation d'entités HO_2^{\bullet} qui sont moins réactives que HO^{\bullet} (Eq III-8) ; par ailleurs, cet effet d'auto inhibition de H_2O_2 sur des molécules organiques a été reporté par plusieurs auteurs [Aleboyeh *et al.*, 2005; Galindo *et al.*, 2001] :



III-8

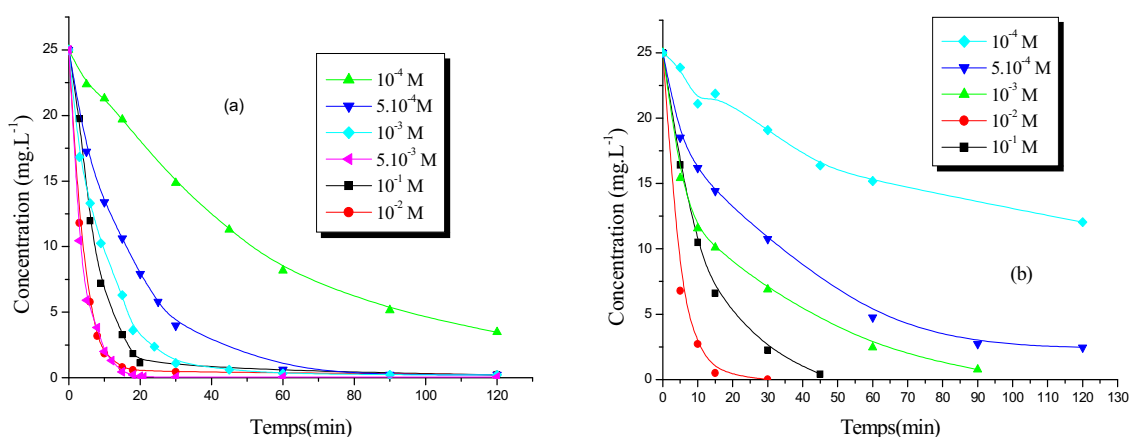
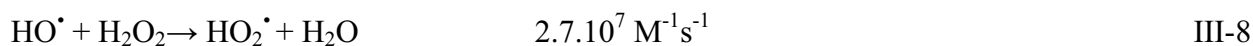


Figure III-12: Processus de décoloration du VM et de BCP par le système H_2O_2/UV_{254nm} . Influence de la concentration en H_2O_2 ; (a) : Vert de méthyle, (b) : Bromocrésol pourpre.

En effet, l'expérience montre que de bons résultats sont obtenus lorsque nous combinons H_2O_2 avec la lumière émise à 254 nm. En effet celle-ci facilite la décomposition de H_2O_2 en radicaux HO^{\bullet} (particules possédant un rendement quantique égale pratiquement à 1) lesquels sont aptes à réagir sans discrimination et avec une constante de vitesse élevée ($10^{10} M^{-1}S^{-1}$) vis-à-vis de la majorité des composés organiques. Ainsi, compte tenu de ces observations, nous remarquons que :

- pour le BCP la décoloration est totale pour un temps de réaction égale à 50 minutes, démontrant ainsi la participation active des radicaux HO^{\bullet} . De plus, cette efficacité est liée à l'augmentation de la concentration en H_2O_2 dans le milieu qui génère un nombre important de ces radicaux. Cependant pour la concentration la plus élevée en H_2O_2 , nous remarquons une baisse de l'efficacité du processus de décoloration. Ce comportement pourrait être attribué à un effet de piège des radicaux HO^{\bullet} par H_2O_2 lui-même (**Figure III-11b**):



- pour le VM, nous constatons qu'une meilleure efficacité est obtenue pour H_2O_2 égale à 10^{-4} M, $5 \cdot 10^{-4}$ M. Dans ces conditions elle est de l'ordre de 92% et totale pour des temps de réactions égale à 120 minutes et 80 minutes respectivement. Cependant, l'effet de piège est mieux perçu en présence du BCP pour ces conditions expérimentales.

Ce processus est bien représenté par une cinétique apparente d'ordre 1 pour les deux colorants où l'on constate un accroissement de la vitesse de décoloration du substrat au fur et à mesure que la concentration en H_2O_2 augmente, cependant, jusqu'à une certaine valeur limite de celle-ci (**Figure III-13a et b**).

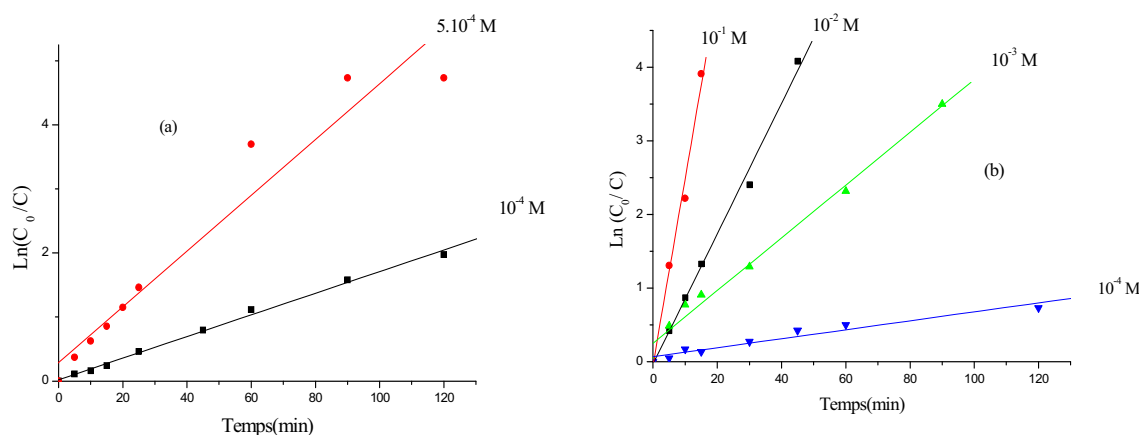


Figure III-13 : Cinétique de décoloration du VM et BCP ($25 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) (Linéarisation du modèle utilisé (pseudo-premier ordre) par le procédé $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{UV}_{254\text{nm}}$. (a) : Vert de méthyle, (b) : Bromocrésol pourpre

Les constantes cinétiques, les pourcentages d'élimination, les coefficients de corrélation et les temps de demi-réaction sont résumés dans les tableaux III-5-1 et III-5-2.

Tableau III-5-1 : Valeurs de paramètres caractérisant le processus VM / H_2O_2 / $\text{UV}_{254\text{nm}}$

$[\text{H}_2\text{O}_2]$ M	Pourcentage de dégradation% (120min)	$t_{50\%}$ (min)	Coefficient de corrélation R^2	Constante cinétique apparente k (min^{-1})
$5 \cdot 10^{-4}$	99.1	11.71	0,97089	$4.3 \cdot 10^{-2}$
10^{-4}	86.2	41.38	0,99788	$1.68 \cdot 10^{-2}$

Tableau III-5-2 : Valeurs de paramètres caractérisant le processus BCP / H₂O₂ / UV_{254nm}

[H ₂ O ₂] M	Pourcentage de dégradation % (120 min)	t _{50%} (min)	Coefficient de corrélacion R ²	Constante cinétique apparente k (min ⁻¹)
10 ⁻¹	98.44	8.91	0,99699	8.85.10 ⁻²
10 ⁻²	100	3.94	0,99345	2.53.10 ⁻¹
10 ⁻³	97	9.75	0,99336	3.5.10 ⁻²
10 ⁻⁴	51.44	108.44	0,97043	6.10 ⁻³

III-1-4-2-2-Optimisation de H₂O₂ au cours de la photooxydation

Pour mieux déterminer la dose optimale de H₂O₂ pour le BCP, on utilise la **Figure (III-14)** qui montre la variation de la constante de vitesse en fonction de la concentration en H₂O₂ où celle-ci croit rapidement pour atteindre une valeur maximale. Dans ces conditions, la concentration optimale de H₂O₂, déduite à partir de ce graphe est égale à 10⁻² M pour le Bromocrésol Pourpre. Au delà de ces deux concentrations, on observe une diminution de la vitesse d'élimination du BCP. Ce qui confirme l'effet de piège des radicaux ·OH par un excès de H₂O₂. Pour le VM, cette optimisation en H₂O₂ n'a pas pu être calculée étant donné que la présence de deux processus concurrentiels à savoir : l'oxydation en présence et en absence de lumière. Ainsi la valeur adoptée en H₂O₂ et qui minimise la part de l'oxydation classique est de l'ordre de 10⁻⁴ M.

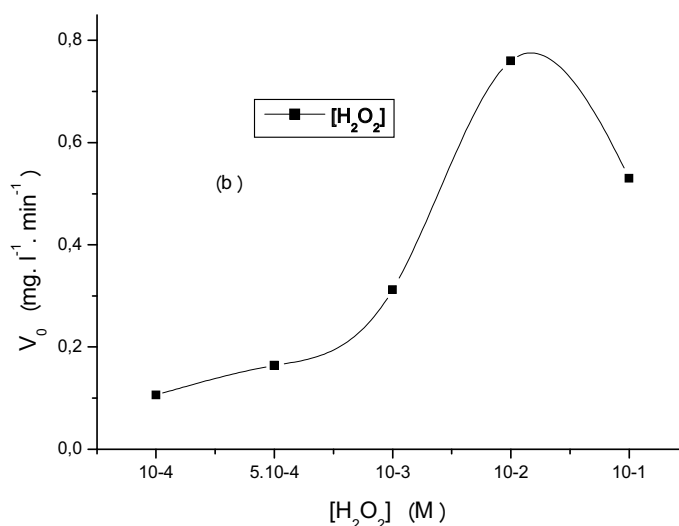


Figure III-14 : Variation de la vitesse initiale V₀ du Bromocrésol pourpre en fonction de la concentration en H₂O₂

III-1-4-2-3- Influence des alcools

Il est bien connu que les alcools agissent également comme des pièges pour les radicaux $\cdot\text{OH}$, lors des transformations se produisant en milieu homogène et hétérogène, associées ou non au rayonnement. Ils permettent ainsi de confirmer le rôle joué par ces entités dans les processus de photo oxydation en raison de leur forte réactivité. Cet effet de piège est reporté sur la **Figure (III-15a)** dans le cas du VM et sur la **Figure (III-15b)** dans le cas du BCP où les conditions expérimentales sont les suivantes : BCP (25 mg/l) et $[\text{H}_2\text{O}_2]=10^{-2}\text{M}$; VM (25 mg/l) et $[\text{H}_2\text{O}_2]=10^{-4}\text{M}$ et une même concentration en tertio-butanol (2%). Ces résultats confirment une nouvelle fois le rôle joué par les radicaux $\cdot\text{OH}$ dans le processus d'oxydation des deux polluants.

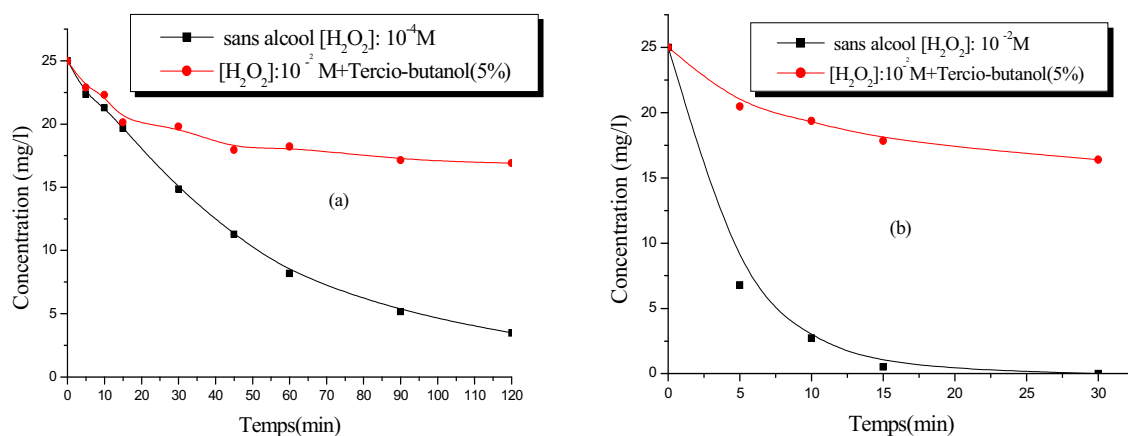


Figure III-15 : Inhibition de l'action des radicaux hydroxyles par le tertio-butanol dans le système $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$: $[\text{VM}] = [\text{BCP}] = 25 \text{ ppm}$, $[\text{Tercio-butanol}] = 2 \%$, $\lambda_{\text{irr}} = 254 \text{ nm}$. (a) : Vert de Méthyle, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 10^{-4} \text{ mol. L}^{-1}$, (b) : Bromocrésol pourpre ; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 10^{-2} \text{ mol. L}^{-1}$

III-1-4-2-4-Influence de l'oxygène

L'effet d'oxygène a été étudié lors de l'irradiation à 254 nm des deux colorants (VM et BCP). Des solutions contenant le VM et le BCP à 25 mg/l et $[\text{H}_2\text{O}_2]=10^{-4}\text{M}$ et 10^{-2}M respectivement, ont été irradiées en milieu oxygéné et désoxygéné.

Un prélèvement d'échantillon a été effectué avant irradiation ; il a été suivi par d'autres prélèvements à différents intervalles de temps au cours de l'irradiation sous un courant permanent d'azote. Ces expériences ont permis de vérifier que l'échantillonnage en cours d'irradiation, n'introduisait pas d'oxygène supplémentaire dans la solution. Notons par ailleurs que le barbotage d'azote, permet de réduire considérablement la concentration d'oxygène, mais ne peut permettre sa suppression totale du milieu.

L'effet d'oxygène sur la phototransformation des deux colorants (VM et BCP) en présence d'O₂ est présenté sur la **Figure (III-16a et b)**.

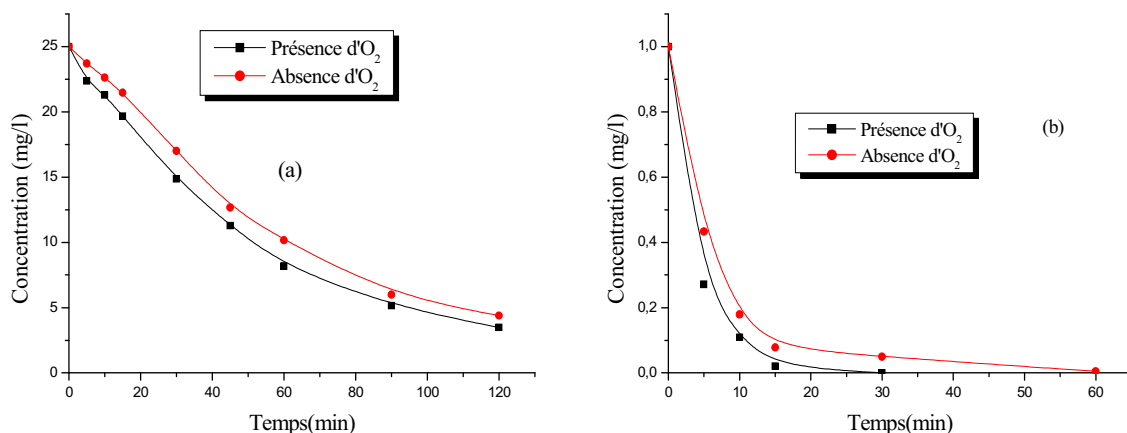


Figure III-16 : Influence de l'oxygène sur le système H₂O₂/UV : [VM]= [BCP] = 25 mg. L⁻¹.
 (a) : Vert de méthyle ; (b) : Bromocrésol pourpre ; [H₂O₂] = 10⁻² mol. L⁻¹

De ces résultats, nous observons que la variation du taux de décoloration des deux colorants en absence et en présence d'oxygène est négligeable. Donc l'oxygène n'affecte pas la vitesse de décoloration de ces deux colorants

III-1-4-2-5- Comportement du H₂O₂ en milieu acide et basique

La **Figure (III-17a et b)**, montre l'influence du pH lors de la dégradation des deux colorants (VM et BCP) par le système H₂O₂/UV à 254 nm.

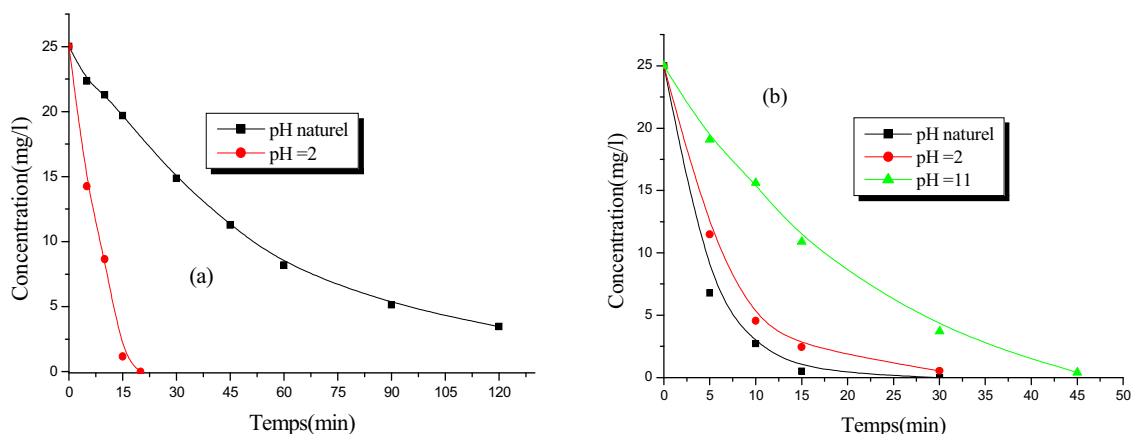
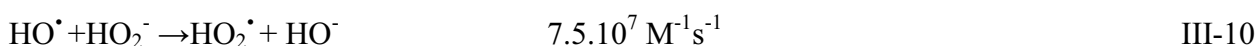
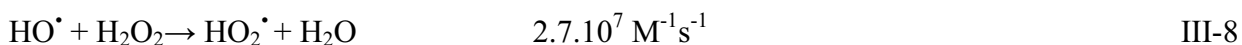


Figure III-17 : Décoloration des deux colorants à différents pH dans le système H₂O₂/UV.
 (a) : Vert de méthyle; [H₂O₂] = 10⁻⁴ mol. L⁻¹, (b) : Bromocrésol pourpre;
 [H₂O₂] = 10⁻² mol. L⁻¹.

Le pH des solutions affecte le processus de décoloration des deux colorants. Il influe sur la répartition des espèces moléculaires et dissociées du peroxyde d'hydrogène. Ainsi en milieu basique, l'espèce prédominante est HO_2^- ($\text{pka H}_2\text{O}_2/\text{HO}^- = 11.6$) et possède un coefficient d'absorption molaire à 253.7 nm. On constate que ce coefficient est plus élevé que celui de H_2O_2 ($\epsilon \text{H}_2\text{O}_2 = 18.61 \text{ l. mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$) et ($\epsilon \text{HO}_2^- = 240 \text{ l. mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$). Ce qui lui confère donc une réactivité plus importante vis-à-vis des radicaux HO^\bullet comparativement à celle de H_2O_2 . Une augmentation du pH conduira d'une part, à une augmentation de la vitesse de photo-décomposition du peroxyde d'hydrogène et donc de la vitesse de production de radicaux 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 :



Ces résultats démontrent bien une baisse des radicaux HO^\bullet dans le milieu. Ainsi, pour le BCP et en milieu basique, on observe une diminution de la vitesse de décoloration où celle-ci est attribuée à une faible participation de ces entités réactives (**Figure III-17b**).

Concernant le VM, nous ne pouvons étudier cet effet vu que l'oxydation de ce dernier s'est produite totalement dans ce milieu. En milieu acide, l'espèce prédominante dans ce cas est H_2O_2 . Ainsi les résultats reportés sur la **Figure (III-17a et b)**, montre que la décoloration des deux colorants dans ces conditions, n'a pas affecté, la production des radicaux HO^\bullet et donc le processus de décoloration.

III-1-4-2-6-Minéralisation des deux colorants par $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$

Afin de compléter l'étude sur la décoloration des deux colorants (VM et BCP), le processus de minéralisation a été suivi par la demande chimique en oxygène (DCO) où cette dernière a été mesurée en fonction du temps d'irradiation.

L'évolution de la DCO en fonction du temps d'irradiation a été suivie pour les deux colorants pour une concentration initiale de 25 mg. L^{-1} , à pH naturel et en présence de H_2O_2 à $10^{-4} \text{ mol. L}^{-1}$ pour le VM et à $10^{-2} \text{ mol. L}^{-1}$ de H_2O_2 pour le BCP et sous irradiation UV à 254 nm. Les valeurs de la DCO mesurées des deux colorants en fonction du temps et les courbes représentant la variation de celle-ci en fonction du temps, sont reportées sur la **Figure (III-18a et b)**. Il apparaît clairement que ces deux colorants se minéralisent plus lentement que leur décoloration où le temps de réaction observé est de l'ordre de 240 minutes. Ce résultat montre que les deux

colorants ne sont pas directement minéralisés, mais transformés en photoproduits intermédiaires. Dans ces conditions, les taux de minéralisation sont de 90.54% pour le VM et de 93.26% pour le BCP.

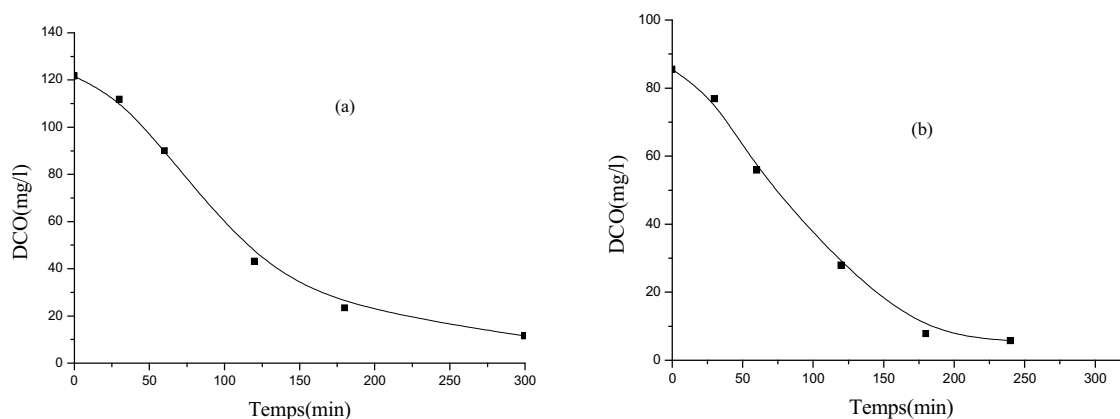


Figure III-18 : Evolution de la DCO des deux colorants en fonction du temps lors du traitement par le procédé UV/H₂O₂ à 254 nm. (a) : Vert de méthyle ; [H₂O₂] = 10⁻⁴ mol. L⁻¹
(b) : Bromocrésol pourpre ; [H₂O₂] = 10⁻² mol. L⁻¹

Conclusion

- Le couplage H₂O₂ / UV est nettement plus efficace que la photolyse directe pour décolorer les deux colorants (VM et BCP).
- La vitesse de décoloration du VM et du BCP augmente en même temps que la concentration de H₂O₂ utilisée grâce à une production plus importante des radicaux oxydants.
- La concentration initiale optimale de H₂O₂ est 10⁻² M pour la décoloration des solutions de BCP. Au-delà de cette valeur, on n'observe aucune amélioration de la vitesse de réaction, en raison des réactions d'autoinhibition. Pour le VM, celle-ci n'ayant pu être déterminé à cause de la présence de la part de l'oxydation classique.
- A concentration bien déterminée, le tertio-butanol ralentit la dégradation des deux colorants (VM et BCP) par un piégeage des radicaux [•]OH.
- En milieu désoxygéné, la décoloration est restée identique à celle obtenue en milieu oxygéné
- La DCO diminue plus lentement que le taux de décoloration des deux colorants étudiés par le système H₂O₂ / UV à 254 nm. Ce qui pourrait être attribué à la formation des produits intermédiaires.

III-1-5- Oxydation et Photo-oxydation des deux colorants par le procédé $S_2O_8^{2-}/UV$

Comme pour le H_2O_2 , le persulfate appartient à la famille des peroxydes. Il peut capter deux électrons pour se transformer en ions sulfates (SO_4^{2-}). Avec un potentiel standard de 2,01V, 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 [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).

III-1-5-1- Oxydation du VM et du BCP par le persulfate en absence de lumière

Des tests d'oxydation en absence de lumière sont conduits pour le VM et le BCP. Une évolution thermique a été suivie par balayage spectrophotométrique (entre 200 et 800 nm) et pour différents temps de réaction sur des mélanges contenant d'une part le VM (25 mg/l) et le persulfate de sodium, à des concentrations variables de 10^{-5} et 10^{-4} M et d'autre part le BCP(25 mg/l) et le persulfate de sodium à une concentration de 10^{-1} M (Figure III-19a, b et c).

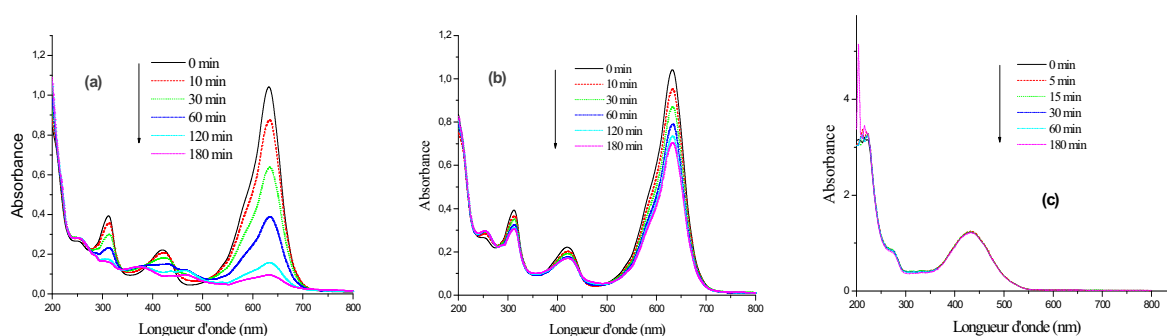


Figure III-19 : Evolution thermique de VM et BCP (25mg / l) + $Na_2S_2O_8$ à différentes concentrations ; (a): VM / $Na_2S_2O_8$ (10^{-4} M), (b): VM / $Na_2S_2O_8$ (10^{-5} M), (c): BCP / $Na_2S_2O_8$ (10^{-1} M)

D'après les résultats obtenus, nous avons observé d'abord une sensibilité du VM vis-à-vis du persulfate. En effet, le procédé de décoloration est significatif lorsque la concentration du persulfate est supérieure à 10^{-5} M et après 180 minutes. En effet, pour les fortes concentrations en $S_2O_8^{2-}$ comme : 10^{-1} M, 10^{-2} M, 10^{-3} M, le taux de décoloration du VM a été total pour un temps de réaction très court (instantanée). Cependant pour les concentrations en $S_2O_8^{2-}$ égale à 10^{-4} M et 10^{-5} M, ce taux a été de l'ordre de 100% et de 32.34% respectivement, et ce, pour un même temps

de réactions (180 minutes) (**Figure III-19a et b**). Ainsi et comme pour H_2O_2 , la part de l'oxydation classique est encore plus importante à l'obscurité. Pour le BCP nous avons remarqué aucune réaction pendant 180 minutes (**Figure III-19c**).

III-1-5-2- Oxydation du VM et du BCP par couplage $S_2O_8^{2-}/UV$

III-1-5-2-1- Aspect photochimique du persulfate

L'expérience a montré que le persulfate de sodium se photolyse à 254 nm en conduisant à la formation du radical $SO_4^{\cdot-}$. Dans ces conditions, la valeur calculée du coefficient d'absorption molaire du persulfate $\epsilon S_2O_8^{2-}$ à 254 nm est de l'ordre de $20 \text{ l. mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ [Mark *et al.*, 1990]. Par ailleurs, le radical obtenu représente une très large bande d'absorption entre 300 et 600 nm (le maximum étant localisé à 254 nm) et un coefficient d'absorption molaire de l'ordre de $1300 \pm 300 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ [Mark *et al.*, 1990] (**Figure III-20**).

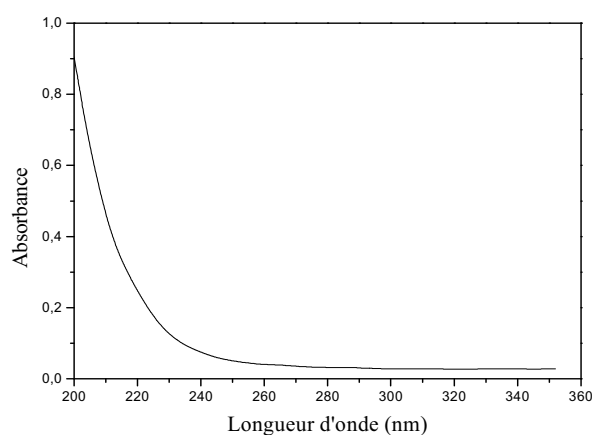


Figure III-20 : Spectre d'absorption du persulfate de potassium (10^{-3} M) à pH libre.

III-1-5-2-2- Influence de la concentration initiale du persulfate

La **Figure (III-21a et b)** montre l'efficacité de ce procédé dans le processus de décoloration de la solution des deux colorants. Pour cela, nous avons effectué une série d'irradiation à 254 nm sur des solutions contenant une concentration fixe en VM et en BCP soit (25 mg/l), à pH naturel et à différentes concentrations en $S_2O_8^{2-}$: 10^{-4} M et 10^{-5} M pour le VM et 10^{-1} M , 10^{-2} M , 10^{-3} M et 10^{-4} M pour le BCP.

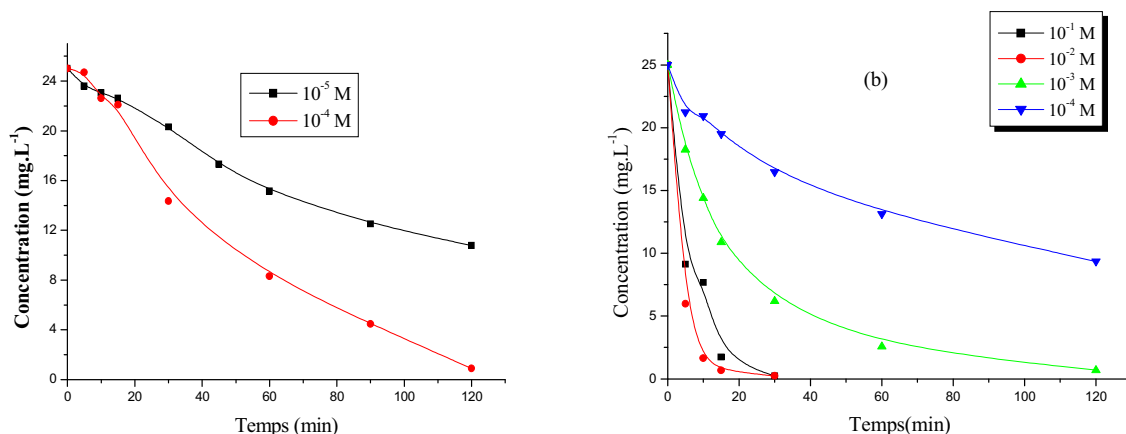


Figure III-21 : Décoloration des deux colorants par le système $UV_{254nm} / S_2O_8^{2-}$: Influence de la concentration initiale en $S_2O_8^{2-}$ à 254 nm. (a) : Vert de Méthyle, (c) : Bromocrésol pourpre.

Les résultats obtenus indiquent que la vitesse d'élimination de ces deux composés a été plus rapide par $S_2O_8^{2-}/UV$ que par le persulfate seul. En effet, pour le BCP, le rendement de décoloration est égale à 100% pour la forte concentration en $S_2O_8^{2-}$ (10^{-1} M) et pour un temps de réaction de 30 minutes alors que pour le VM, il est également de 100% mais pour une concentration en $S_2O_8^{2-}$ égale à 10^{-4} M et cette fois pour un temps de réaction de 120 minutes. Nous constatons donc que ce processus dépend de la dose de persulfate utilisée puisque la vitesse s'accroît en même temps que l'augmentation de la concentration.

Ce processus est bien représenté par une cinétique apparente d'ordre 1 où l'on constate un accroissement de la vitesse de décoloration des deux substrats au fur et à mesure que la concentration en persulfate augmente (**Figure III-22a et b**).

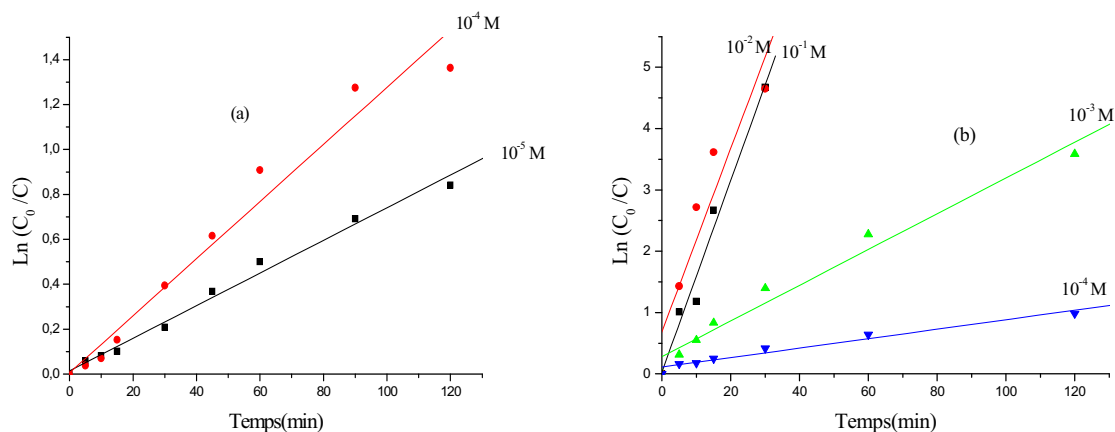


Figure III-22 : Cinétique de décoloration des deux colorants 25 mg/l (transformation linéaire $\ln C_0 / C$ vs t) dans le processus UV / $S_2O_8^{2-}$, $\lambda_{irr} = 254$ nm. (a): Vert de méthyle ; (d) : Bromocrésol pourpre

Par ailleurs, pour nos conditions expérimentales et pour chaque colorant, les valeurs de $t_{50\%}$, du rendement d'élimination, des coefficients de corrélation et des constantes cinétiques apparentes sont récapitulées dans les tableaux III-6-1 et III-6-2.

Tableau III-6-1 : Valeurs de paramètres caractérisant le processus VM / $S_2O_8^{2-}$ / UV_{254nm}

$[S_2O_8^{2-}]$ M	Pourcentage de dégradation %	$t_{50\%}$ (min)	Coefficient de corrélation R^2	Constante cinétique apparente k (min^{-1})
10^{-4}	96,32	39,41	0,98424	$1.27 \cdot 10^{-2}$
10^{-5}	56,88	93,08	0,99505	$7.2 \cdot 10^{-3}$

Tableau III-6-2 : Valeurs de paramètres caractérisant le processus BCP / $S_2O_8^{2-}$ / UV_{254nm}

$[S_2O_8^{2-}]$ M	Pourcentage de dégradation %	$t_{50\%}$ (min)	Coefficient de corrélation R^2	Constante cinétique apparente k (min^{-1})
10^{-1}	99,44	4,34	0,98857	$1.55 \cdot 10^{-1}$
10^{-2}	99,48	3,94	0,94194	$1.49 \cdot 10^{-1}$
10^{-3}	97,3	13,48	0,98627	$2.9 \cdot 10^{-2}$
10^{-4}	62,6	74,84	0,98054	$7.7 \cdot 10^{-3}$

III-1-5-2-3-Influence du pH dans le système $S_2O_8^{2-}$ /UV

La **Figure (III-23)**, montre l'influence du pH lors de la dégradation de BCP par le système $S_2O_8^{2-}$ /UV à 254 nm. Cette étude n'a pu être conduite avec le VM dans ces milieux où la variation du pH affecte la molécule du VM. Cependant, une étude conduite en présence du BCP, montre

qu'une augmentation du pH accélère le processus d'oxydation du colorant où l'on observe une production importante des radicaux $\cdot\text{OH}$ selon la réaction :

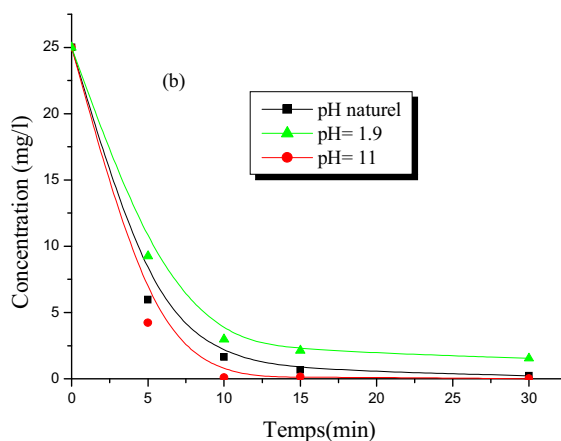
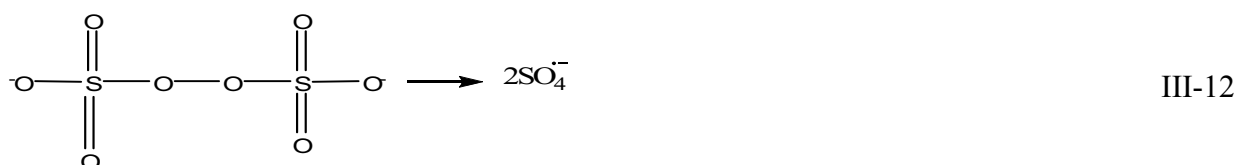


Figure III-23 : Décoloration de BCP à différents pH dans le système $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{UV}$.,
 $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] = 10^{-2} \text{ mol. L}^{-1}$, $\lambda_{\text{irr}} = 254 \text{ nm}$

On note toutefois qu'en milieu très acide (pH 1,9), la vitesse de décoloration est un peu moins rapide que celle obtenue à pH naturel ; ce qui est attribué à la réactivité plus forte du radical sulfate vis-à-vis du BCP à ce pH. En milieu basique, comme vu précédemment, la réaction III-11 qui convertit les radicaux $\text{SO}_4^{\cdot-}$ en radicaux HO^{\cdot} devient significative à partir de pH 9. Celle-ci devient majoritaire pour un pH supérieur à 10,5 démontrant ainsi que la contribution de HO^{\cdot} n'est significative que pour des pH supérieurs ou égaux à 9 [Chawla et Fessenden., 1975]. Par conséquent, l'oxydation d'une partie du BCP ne s'effectue pas directement par les radicaux $\text{SO}_4^{\cdot-}$ mais par les radicaux HO^{\cdot} . Ce qui explique l'accélération de la décoloration du BCP à pH 11 par rapport aux pH acides [Chenini., 2012].

III-1-5-3- Procédé $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ /chaleur

L'activation thermique du persulfate en solution aqueuse entraîne la coupure homolytique de la liaison O-O sous l'influence de la chaleur (réaction III-12). Il a été reporté par la littérature que cette coupure mène à la formation de deux radicaux $\text{SO}_4^{\cdot-}$ [Tsao et Wilmarth., 1959].



Ainsi, Bartlett et Cotman 1949 proposent le mécanisme complet de la décomposition du persulfate dans ces conditions :



D'autre part, Kolthof et Miller (1951) [Kolthoff *et al.*, 1951] ainsi que Price et Clifton (1996), rapportent que cette rupture homolytique nécessite une énergie d'activation de l'ordre de 120 à 140 kJ/mol et qu'elle pourrait augmenter avec la température.

Pour ce faire, des expériences ont été conduites sur des mélanges comprenant le BCP (25 mg/l) et $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ (10^{-2}M) et portés à des températures telles que : 40°C, 45°C, 50°C, 55°C, 60°C et 70°C. Les résultats reportés dans la **Figure (III-24)**, indiquent que la dégradation totale se produit à la température maximale (70°C), pour le BCP et au bout de 90 minutes. Cependant, on note que celle-ci a été insignifiante à 20°C et à 30°C pour ce substrat. Les résultats de ce rendement, obtenu à cette température maximale, paraissent être liés à la valeur de l'énergie d'activation laquelle est calculable par la loi d'Arrhenius. On rappelle que cette loi est définie par la relation suivante :

$$k = A \exp(-E_a/RT) \quad \text{III-16}$$

Linéarisable selon l'équation (forme logarithmique):

$$\ln k = (\ln A) - (E_a/RT) \quad \text{III-17}$$

Nous pouvons identifier certains termes de l'équation III-16 :

k : représente la constante de vitesse de la réaction

A : une constante de fréquence

E_a : l'énergie d'activation de la réaction de disparition du colorant.

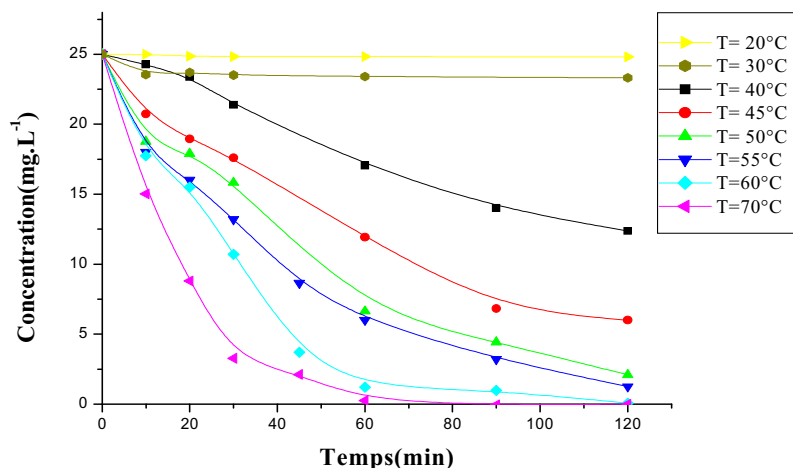


Figure III-24 : Influence de la température sur l'évolution thermique du mélange : $S_2O_8^{2-}$ ($10^{-2}M$) + Bromocrésol pourpre (25 mg. L^{-1}).

La **Figure (III-25)**, montre que cette transformée logarithmique de la constante de vitesse de disparition est proportionnelle à l'inverse de la température dans le domaine étudié. La pente de la droite ($-E_a/RT$) nous permet de déterminer l'énergie d'activation apparente où elle est de l'ordre de $54,46 \text{ Kj/mol}$.

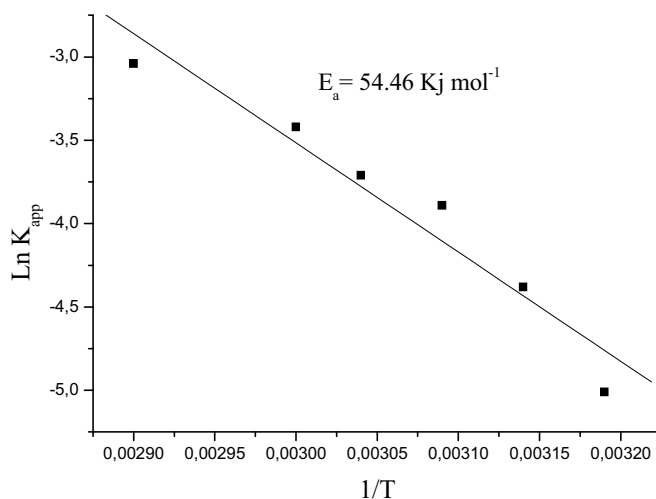


Figure III-25 : Détermination de l'énergie d'activation de Bromocrésol pourpre par l'application de la loi d'Arrhenius.

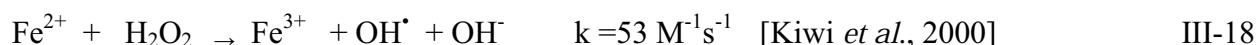
La valeur de l'énergie d'activation pour le Bromocrésol pourpre, paraît inférieure à celle reportée par la littérature. Ce qui pourrait être attribué à la nature du substrat.

Conclusion

- Le persulfate réagit sur les deux colorants (VM et BCP) de manière semblable au H_2O_2 .
- Pour le VM l'efficacité du procédé $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{UV}$ est liée au choix des concentrations en persulfate lequel a permis de bien situer la valeur intrinsèque de ce procédé. En effet, on observe que ce colorant est insensible aux concentrations en persulfate inférieures à 10^{-5} M.
- Pour le BCP, aucune sensibilité n'a été remarquée pour les concentrations utilisées en $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$.
- La réaction est accélérée par couplage avec la lumière et par l'augmentation de la concentration en $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$.
- La forte similarité de la réactivité chimique (propriétés oxydantes) et photochimique (production de radicaux oxydants) de $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ et H_2O_2 sont dues essentiellement à la liaison peroxyde qui caractérise les deux composés.
- Le procédé $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{chaleur}$ est plus efficace dans le processus de décoloration du BCP, et ce, à mesure que la température croît. Pour nos conditions expérimentales, elle est de l'ordre de 70° .

III-1-6- Dégradation du VM et de BCP par le système de Fenton et photo-Fenton

Le réactif de Fenton est formé à partir de la combinaison du fer (II) et du peroxyde d'hydrogène. IL est souvent utilisé pour traiter les eaux usées provenant d'industries diverses et conduit à la formation des radicaux d'hydroxyle (voir eq III-18). En outre, ce réactif a montré des résultats prometteurs pour la dégradation d'une grande variété de contaminants en solutions aqueuses [Sedlak et Andren., 1991 ; Pignatello., 1992].



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 la dégradation du VM et du BCP par le procédé Fenton et photo-Fenton.

III-1-6-1-Procédé Fenton $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$

III-1-6-1-1-Formation du complexe colorant/ Fe^{2+}

Pour faire apparaître l'efficacité du procédé Fenton, nous avons vérifié la possibilité d'avoir une complexation entre le fer (II) et les deux colorants (VM et BCP).

La **Figure (III-26a et b)**, montre que le spectre d'absorption UV-Visible d'une solution aqueuse contenant 25 ppm de chaque colorant (VM et BCP) et du fer ferreux (10^{-4}M) à pH égal à 3, est semblable à celui de chacun des deux substrats considérés seuls et au même pH. Dans ces conditions, on constate qu'il n'y a pas de réaction de complexation entre le Fer (II) et les deux colorants (la structure des deux colorants est complètement conservée).

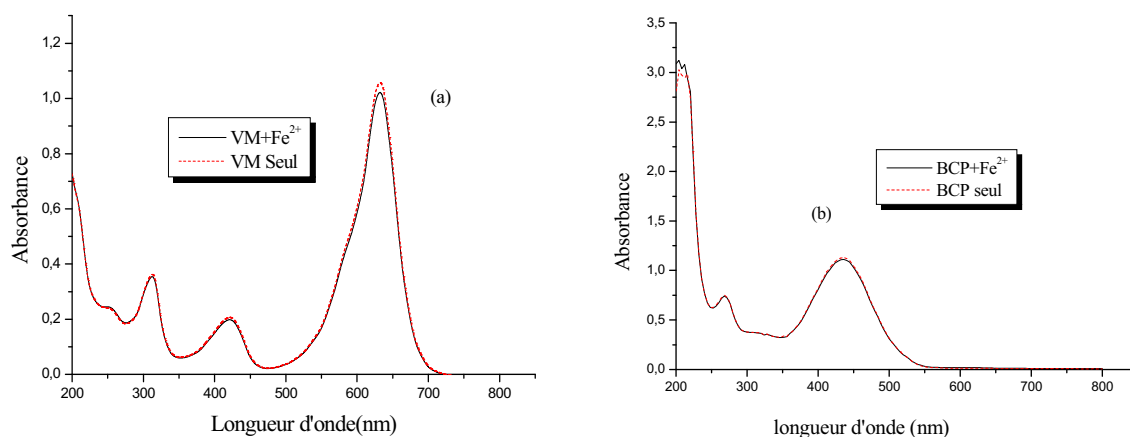


Figure III-26 : Comparaison des spectres d'absorption UV-Visible du VM ou BCP seul et en présence du Fe^{2+} (10^{-4} M) ; (a) : Vert de méthyle (b) : Bromocrésol pourpre

III-1-6-1-2- Effet du pH sur le procédé Fenton

L'étude de l'influence du pH sur les vitesses d'oxydation des deux colorants (VM et BCP) à une concentration de $25 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ par le procédé Fenton, a été réalisée entre pH 1,3 et 4,5 (le pH a été ajusté par addition d'acide chlorhydrique 0,1M) pour une concentration initiale en $\text{Fe}(\text{II})$ de 10^{-4} mol $\cdot \text{L}^{-1}$ et une concentration initiale en H_2O_2 de 10^{-3} mol $\cdot \text{L}^{-1}$.

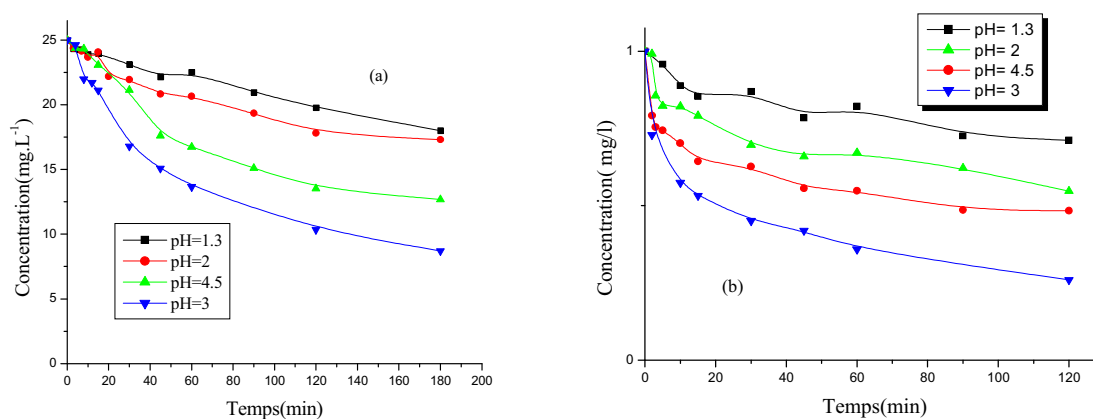


Figure III-27 : Influence du pH sur la décoloration du VM et BCP par le système Fenton
 $[\text{VM}] = [\text{BCP}] = 25 \text{ mg/l}$. $[\text{Fe}^{2+}] = 10^{-4}$ M. $[\text{H}_2\text{O}_2] = 10^{-3}$ M. (a) ; Vert de méthyle
 (e) ; Bromocrésol pourpre

Les résultats obtenus dans les conditions opératoires présentées ci-dessus sur la **Figure (III-27a et b)** pour le VM et le BCP, indiquent que le pH optimal de décoloration des deux colorants est

égal à 3. La réaction de Fenton a généralement lieu en milieu acide pour prévenir la précipitation des sels de fer (particulièrement les sels ferriques) en hydroxydes correspondants [Kuo et Lo., 1999]. En dehors de la valeur optimale obtenue à pH égal à 3, le reste de l'évolution du pourcentage d'élimination en fonction du pH, s'explique par les constatations suivantes :

- Pour un $\text{pH} < 2$, c'est essentiellement le peroxyde d'hydrogène qui est responsable de la mauvaise dégradation de VM et de BCP. En effet et à pH très acide, H_2O_2 devient très instable suite à la formation d'un ion oxonium (H_3O_2^+) 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 H_2O_2 par Fe^{2+} (réaction de Fenton), s'en trouve grandement réduite et la dégradation des deux colorants est ralentie.

- Pour un $\text{pH} > 4$, le peroxyde d'hydrogène est instable et se décompose en O_2 et H_2O tout en perdant ses capacités d'oxydation. De plus, on note que ce taux de conversion augmente avec le pH [Barb *et al.*, 1951]. De même, il est connu que le potentiel d'oxydation du radical HO^\bullet diminue avec l'augmentation du pH [Einsenhauer., 1964].

De l'observation des effets du pH sur la cinétique de décomposition des deux colorants, 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-1-6-1-3- Influence du rapport $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 / [\text{Fe}^{2+}]_0$ sur la décoloration du VM et du BCP

Dans le but de déterminer la stœchiométrie convenable pour la dégradation du colorant, nous avons étudié l'oxydation des deux colorants (VM et BCP) (25 ppm) à l'obscurité, pour une concentration de 10^{-4}M en $\text{Fe}(\text{II})$ et pour des concentrations variables en H_2O_2 et selon les rapports suivants : $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 / [\text{Fe}^{+2}]_0 = 0,5, 1,2,5$ et 10 (le fer (II) étant libéré en solution par le sel de Mohr $[\text{NH}_4]_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).

L'ajout des réactifs (H_2O_2 , Fe^{+2}) à la solution contenant le polluant se fait immédiatement l'un après l'autre. Ainsi, l'addition du deuxième réactif (Fe^{+2}) détermine le temps $t=0$ de la réaction. Le pH initial des solutions est dans tous les cas égal à 3. Les cinétiques de disparition du VM et de BCP sont représentées sur la **Figure (III-28a et b)**.

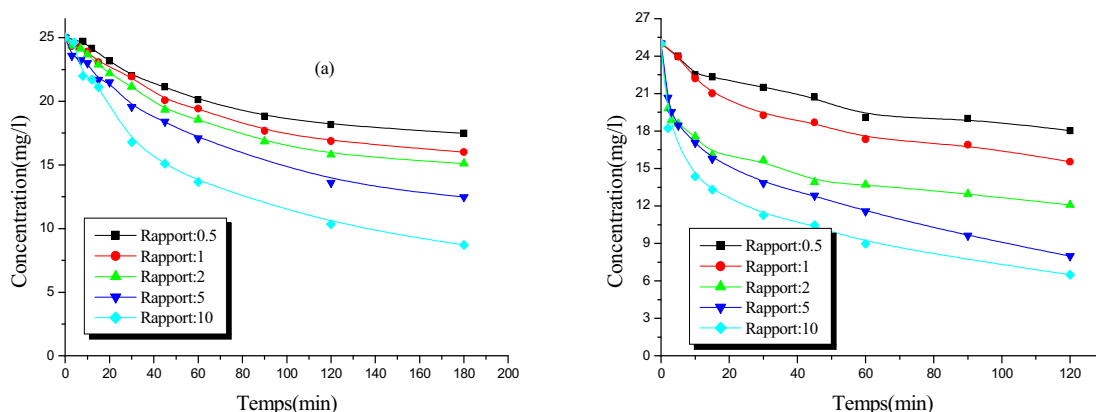


Figure III-28 : Influence du rapport sur la décoloration du VM et de BCP par le système Fenton.

$[VM] = [BCP] = 25 \text{ mg/l}$, $[Fe^{2+}] = 10^{-4} \text{ M}$, $\text{pH} = 3$. (a) ; Vert de méthyle

(b) ; Bromocrésol pourpre

Pour des concentrations initiales variables en H_2O_2 , les courbes montrent en particulier que :

- la vitesse de décoloration de VM et de BCP et pour une concentration en H_2O_2 égale à 10^{-3} M , est meilleure par rapport à celles obtenues pour les autres concentrations. Ce fait est toujours attribué à la participation importante des radicaux HO^\bullet .

- cette vitesse diminue considérablement pour la concentration la plus faible en H_2O_2 ($5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$), nécessitant donc des temps plus grands à l'élimination des deux colorants. Ce qui pourrait être expliqué par une présence insuffisante de radicaux HO^\bullet dans le milieu réactionnel. Par ailleurs, on note une décroissance des temps tels que : $t_{50\%}$. Les variations et les pourcentages de décoloration du VM et du BCP en fonction du rapport expérimental $[H_2O_2]_0 / [Fe^{2+}]_0$ pendant 120 minutes, sont reportées dans les tableaux III -7-1 et III-7-2.

Tableau III -7-1 : Paramètres caractérisant la dégradation du VM par le procédé Fenton.

Rapports $[H_2O_2] / [Fe^{+2}]$	0.5	1	2	5	10
$t_{50\%}$ (min)	Non atteint	Non atteint	Non atteint	174.18	83.09
Taux de dégradation %	30.12	24.35	39.57	50.04	65.04

Tableau III -7-2 : Paramètres caractérisant la dégradation du BCP par le procédé Fenton

Rapports [H ₂ O ₂] / [Fe ⁺²]	0.5	1	2	5	10
t _{50%} (min)	Non atteint	Non atteint	107.57	47.87	20.51
Taux de dégradation %	27.88	37.52	50.52	68.44	74.08

III-1-6-1-4-Minéralisation des deux colorants par le procédé Fenton

L'évolution de la DCO en fonction du temps d'irradiation a été suivie pour les deux colorants pour une concentration initiale de 25 mg. L⁻¹, à pH égal à 3, en présence de H₂O₂ à 10⁻³ M et à l'obscurité. Les valeurs de la DCO mesurées pour les deux colorants en fonction du temps et les courbes représentant la variation de celle-ci en fonction du temps, sont reportées sur la **Figure (III-29a et b)**. Il apparaît clairement que ces deux colorants se minéralisent plus lentement que la décoloration des deux colorants. Dans ces conditions le processus de minéralisation est atteint au bout de 240 minutes où les taux d'élimination sont de 94.02% pour la solution de VM et de 79.34% pour la solution de BCP.

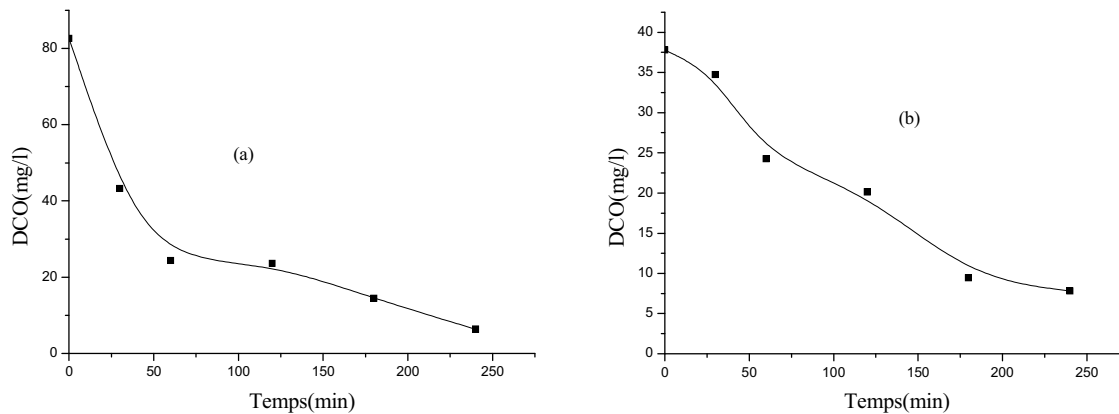


Figure III-29: Evolution de la DCO des deux colorants en fonction du temps lors du traitement par le procédé Fenton. (a) : Vert de méthyle, (b) : Bromocrésol pourpre;

$$[\text{H}_2\text{O}_2] = 10^{-3} \text{ mol. L}^{-1} \text{ F(II)}=10^{-4} \text{ mol.L}^{-1},$$

III-1-6-2-Procédé photo-Fenton (H₂O₂/Fe²⁺/UV)

Bien que le réactif de Fenton soit un oxydant performant, son pouvoir d'oxydation est renforcé par la lumière qui favorise la régénération du Fer (II) à partir du Fer (III). Le Fer (II) régénéré, va

réagir ensuite avec le peroxyde d'hydrogène pour produire des radicaux hydroxyles régénérant ainsi le fer (III) dans le milieu.

L'efficacité du procédé photo-Fenton dépend fortement du rapport des concentrations $[H_2O_2]_0/[Fe^{2+}]_0$ présent dans la solution mais aussi du pH de la solution [Lucas et Peres., 2006].

III-1-6-2-1- Influence du rapport $[H_2O_2]_0/[Fe^{2+}]_0$ sur le procédé Photo-Fenton à 254 nm

Pour étudier l'efficacité du procédé $Fe^{+2}/H_2O_2/UV(254nm)$ à dégrader les deux colorants (VM et BCP), nous avons irradié à 254 nm les solutions du VM et du BCP (25ppm) maintenues à pH=3, en présence de Fe^{+2} ($10^{-4}M$) et pour des concentrations variables de H_2O_2 (en conservant les mêmes rapports utilisés dans le procédé Fenton). La **Figure (III-30a et b)**, indique l'influence du rapport $[H_2O_2]_0/[Fe^{+2}]_0$ sur la photooxydation du VM et de BCP à 254 nm. La disparition totale est obtenue au bout de 60 minutes pour le VM et au bout de 120 minutes pour le BCP.

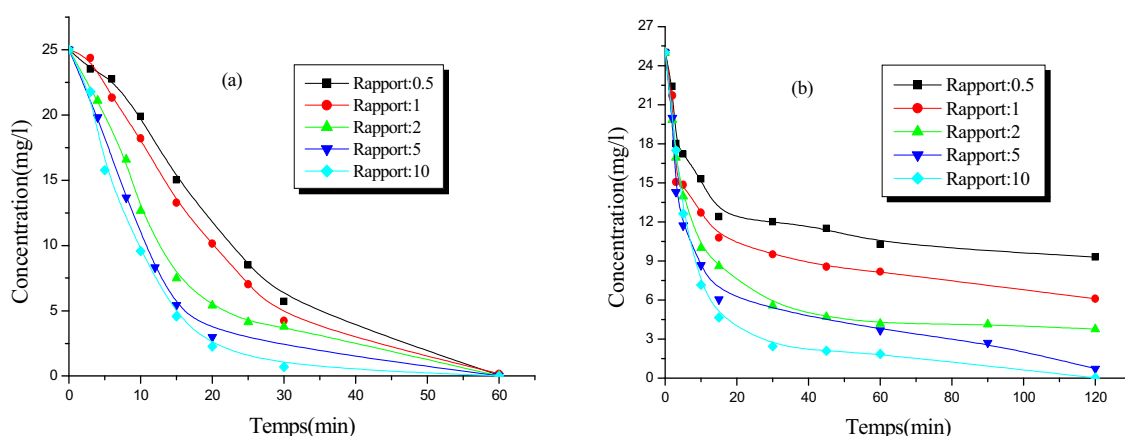


Figure III-30 : Influence de la concentration initiale de H_2O_2 sur la décoloration du VM et de BCP par le réactif de Photo-Fenton, $[VM] = [BCP] = 25 \text{ mg. L}^{-1}$, $[Fe^{2+}] = 10^{-4} M$, $pH=3$, $\lambda_{in}=254 \text{ nm}$. (a) : Vert de méthyle ; (b) : Bromocrésol pourpre.

Nous remarquons que la vitesse d'élimination du VM et de BCP est nettement accélérée par l'association du système Fenton (Fe^{+2}/H_2O_2) au rayonnement UV à 254 nm et que le meilleur rapport de dégradation est toujours égale à 10. Cela est dû à la production supplémentaire des radicaux hydroxyles $\cdot OH$ et à la régénération du Fer (II) qui va induire ensuite une décomposition de nouvelles molécules de H_2O_2 , initiant à nouveau une réaction de Fenton et assurant par là même le développement d'un cycle catalytique dans lequel la production des

radicaux $\cdot\text{OH}$ est renforcée. Une comparaison de $t_{50\%}$ et des différents taux de dégradation par ce système sont reportées dans les tableaux III-8-1 et III-8-2.

Tableau III-8-1: Calcul des pourcentages d'élimination et du temps de demi- réaction, du VM par le système $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{UV}_{254\text{nm}}$: Effet de $R = [\text{H}_2\text{O}_2]_0 / [\text{Fe}^{2+}]_0$

Rapports [H₂O₂] / [Fe⁺²]	0.5	1	2	5	10
t_{50%} (min)	19.03	16.39	10.46	8.62	7.61
Taux de dégradation %	99.98	99.32	100	100	100

Tableau III-8-2: Calcul des pourcentages d'élimination et du temps de demi-réaction, du BCP par le système $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{UV}_{254\text{nm}}$: Effet de $R = [\text{H}_2\text{O}_2]_0 / [\text{Fe}^{2+}]_0$

Rapports [H₂O₂] / [Fe⁺²]	0.5	1	2	5	10
t_{50%} (min)	19.7	10.33	7.46	4.58	4.48
Taux de dégradation %	62.84	75.64	85	97.09	99.9

III-1-6-2-2-Influence de la longueur d'onde (365 nm)

Il est évident que la longueur d'onde d'irradiation influe sur le procédé photo-Fenton. Pour cela, nous avons irradié le VM et le BCP (25ppm) à 365 nm au même pH (égal à 3), en présence de $\text{Fe}^{+2}(10^{-4}\text{M})$ et également en présence des concentrations variables en H_2O_2 (donnant les mêmes rapports que ceux utilisés à 254 nm).

La **Figure (III-31a et b)**, montre bien que l'augmentation de la vitesse d'élimination des deux colorants est attribué au système $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 / [\text{Fe}^{+2}]_0$ associé au rayonnement UV à 365nm.

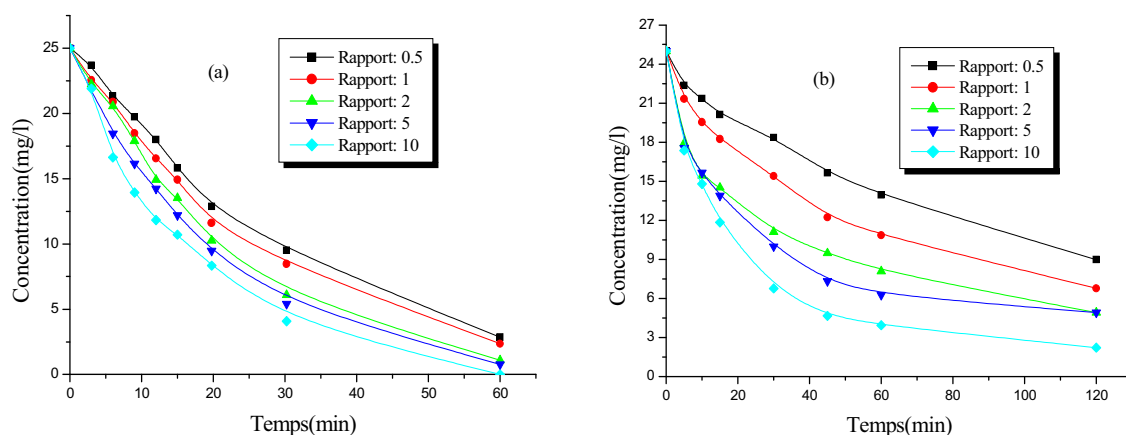
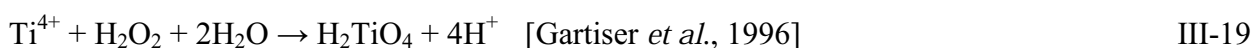


Figure III-31 : Influence de la concentration initiale de H₂O₂ sur la décoloration du VM et de BCP par le réactif de Photo-Fenton, [VM]=[BCP]= 25 mg. L⁻¹, [Fe²⁺]=10⁻⁴ M, pH=3, λ_{in}=365 nm. (a) : Vert de méthyle ; (b) : Bromocrésol pourpre.

III-1-6-2-3-Dosage de peroxyde d'hydrogène au cours de la décoloration des deux colorants par le procédé Photo-Fenton

La détermination de H₂O₂ dans le milieu réactionnel est réalisée par la méthode de chlorure de titane (TiCl₄) où celle-ci est plus adaptée à notre cas en termes d'échelle de concentration. D'après Eisenberg [Eisenberg., 1943]. Le principe de cette technique est basé sur la formation d'un complexe jaune, obtenu par la réaction des ions Ti⁴⁺ issus du tétrachlorotitane (TiCl₄) avec le peroxyde d'hydrogène en milieu acide (réaction III-19), pour produire l'acide pertitanique (H₂TiO₄) lequel est formé selon la réaction suivante:



Par cette technique, nous avons dosé le peroxyde d'hydrogène au cours de la décoloration du VM et le BCP par le système Photo-Fenton.

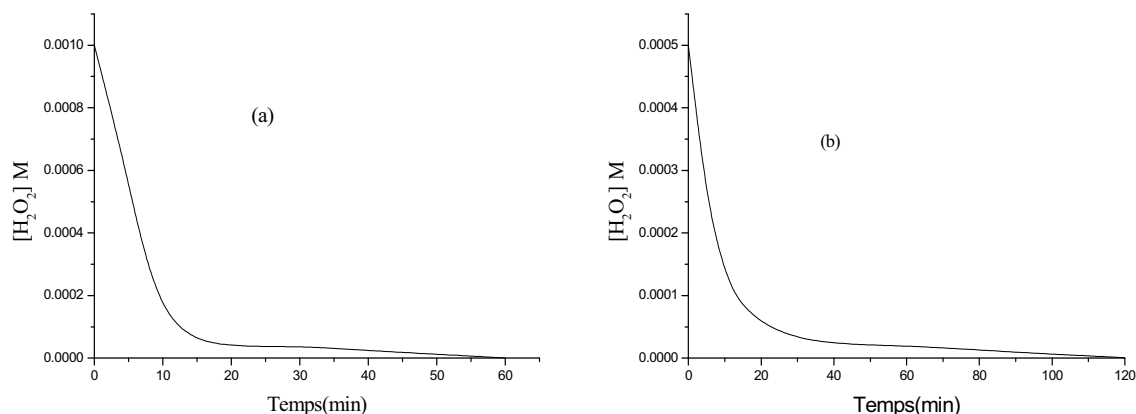


Figure III-32 : Dosage de peroxyde d'hydrogène au cours de la décoloration du VM et du BCP par le système Photo-Fenton, $[H_2O_2]=10^{-3}M$, $[Fe^{2+}]=10^{-4}M$, $pH=3$ et $\lambda_{irr}=254\text{ nm}$

La **Figure (III-32a)**, montre que la vitesse de décomposition de peroxyde d'hydrogène est très rapide où le rendement d'élimination est de l'ordre de 90.12% dans les 10 premières minutes. Au-delà de ce temps, nous avons observé une consommation quasi totale du peroxyde d'hydrogène au bout de 60 minutes ; ce qui correspond également à la disparition complète du VM. Ce qui montre que H_2O_2 n'est pas en excès dans ce cas. Cependant, on peut conclure que la cinétique de décomposition de H_2O_2 se déroule également en deux phases : une phase rapide correspondant au système Fe^{2+}/H_2O_2 , puis une phase lente qui termine le processus et est liée au système Fe^{3+}/H_2O_2 .

Pour le BCP, nous observons à partir de la **Figure (III-32b)**, la même évolution se rapportant à la décomposition de peroxyde d'hydrogène sauf que celle-ci est un peu plus lente comparativement à la précédente. En effet, le rendement d'élimination est de l'ordre de 90.4% pour les 30 premières minutes et que la consommation de H_2O_2 est totale au bout de 120 minutes, temps qui correspond également à la disparition du BCP. Ce qui montre que H_2O_2 n'est pas en excès dans ce cas. Cependant, on peut conclure que la cinétique de décomposition de H_2O_2 se déroule également en deux phases : une phase rapide correspondant au système Fe^{2+}/H_2O_2 , puis une phase lente terminant également le processus et est liée au système Fe^{3+}/H_2O_2 .

III-1-6-2-4- Dosage du Fe (II) au cours de la décoloration du VM et du BCP par le procédé Photo-Fenton

Une méthode colorimétrique a été utilisée pour le dosage du Fe(II). La technique est basée sur l'utilisation d'un complexant du Fe(II) : 1,10-ortho-phénanthroline pour une solution de 10^{-4} M en fer (II) (Figure III-33a et b).

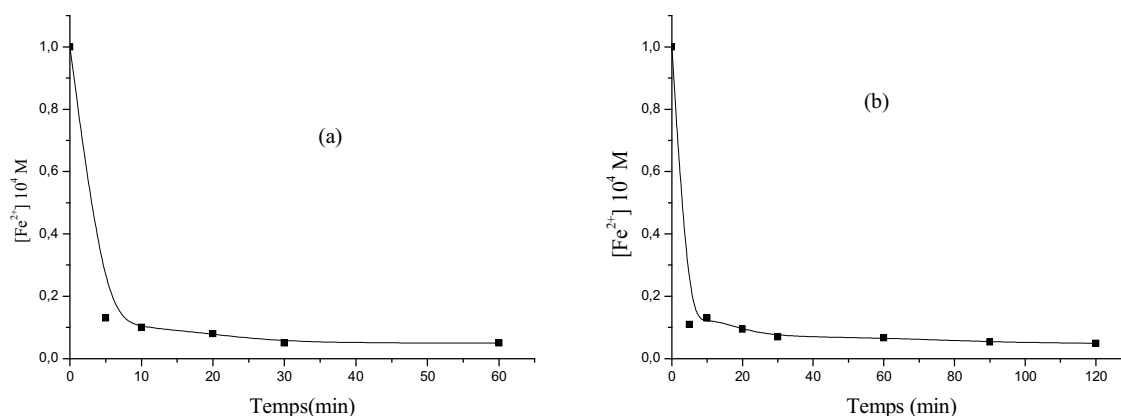


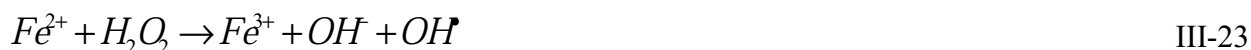
Figure III-33 : Dosage de Fer ferreux au cours de la décoloration du VM et du BCP par le système Photo-Fenton, $[VM]_0=[BCP]_0=25\text{mg.L}^{-1}$, $\text{pH}=3$, $\lambda_{in}=254\text{ nm}$. (a) : Vert de méthyle ; (b) : Bromocrésol pourpre

La Figure (III-33a et b), montre que la consommation de Fer ferreux est de plus en plus rapide à mesure que le temps de réaction augmente. On note finalement que le Fe (II) a été consommé quasi totalement au bout de 60 minutes pour le VM et au bout de 120 minutes pour le BCP. En conséquence, on peut prévoir que la cinétique d'oxydation des deux colorants par le procédé Photo-Fenton sera très rapide. Ce qui serait probablement dû à la rapidité du processus de production des radicaux hydroxyles.

III-1-6-2-5-Influence de l'oxygène

En milieu aérobie, la réaction entre le Fe^{2+} et l'oxygène donne des radicaux hydroperoxyde et superoxyde ($\text{HO}_2\cdot$ et $\text{O}_2\cdot^-$) qui peuvent également réagir avec le Fe^{2+} pour régénérer du peroxyde d'hydrogène (réactions III-20 - III-24).





La photo-oxydation du VM et du BCP en milieu oxygéné et désoxygéné dans le système $H_2O_2/Fe^{2+}/UV$ a été suivie à pH égale à 3 en fonction du temps et pour des concentrations données en réactifs. La **Figure (III-34a et b)**, présente les vitesses de décoloration des deux colorants (VM et BCP) dans le système Photo-Fenton à 254 nm.

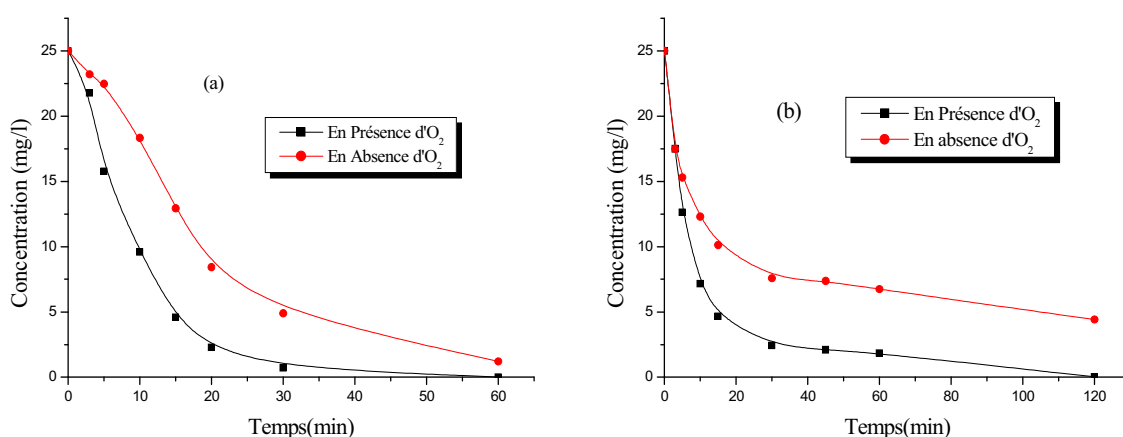


Figure III-34 : Influence de l'oxygène sur la décoloration du VM et BCP par le système Photo-Fenton, $[VM]_0 = [BCP]_0 = 25 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{ M}$, $[H_2O_2] = 10^{-3} \text{ M}$, $[Fe^{2+}] = 10^{-4} \text{ M}$, $\text{pH} = 3$, $\lambda = 254 \text{ nm}$. (a) ; Vert de méthyle, (b) ; Bromocrésol pourpre.

Pour une concentration en VM et en BCP égale à 25 mg/l, pour une concentration en H_2O_2 égale à 10^{-3} M , en considérant toujours le même rapport 10 et le même rayonnement ($\lambda = 254 \text{ nm}$), on constate que l'oxygène affecte peu la vitesse de photo-décoloration des deux colorants. En effet et compte tenu de ces observations, on note que le pourcentage de décoloration du VM au bout de 60 minutes, est de 94,84 % en absence d'oxygène contre 100 % en sa présence alors que celui du BCP est de 82,04 % en son absence contre 100 % en sa présence, mais au bout de 120 minutes.

III-1-6-2-6- Effet de l'énergie solaire

De nombreux travaux ont montré le rôle de la température dans l'augmentation de l'activité de ce procédé en agissant de manière positive sur la cinétique des réactions [Sagawe *et al.*, 2001 ; Mazellier *et al.*, 1997]. Ces auteurs, ont démontré que l'énergie solaire augmente considérablement le rendement du système $UV/H_2O_2/Fe^{2+}$. Elle joue un rôle de source

photonique et aussi de production des radicaux $\cdot\text{OH}$ par l'intermédiaire de quelques réactifs. Pour montrer l'efficacité de procédé photo-Fenton en milieu solaire, nous avons effectué une irradiation d'une solution contenant une concentration en VM ou en BCP égale à 25 mg/l et en conservant le meilleur rapport ($R=10$). La température et le flux photonique du jour mesurés sont de l'ordre de : $T=36^\circ\text{C}$ et $I_0=2,101 \text{ mW/cm}^2$ à 365 nm. La **Figure (III-35a et b)**, reporte les taux de décoloration du VM et du BCP par le système photo-Fenton en lumière solaire.

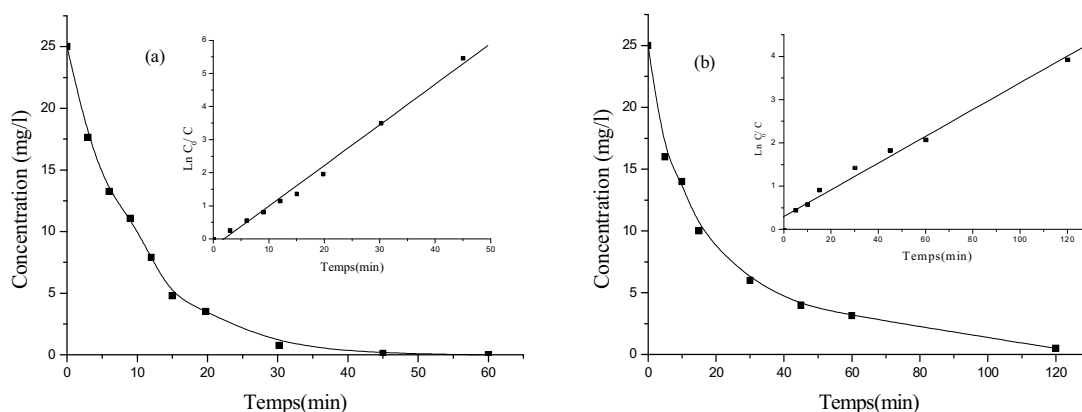


Figure III-35 : Influence de l'énergie solaire sur la décoloration du VM et BCP par le système Photo-Fenton, $[\text{VM}]_0=[\text{BCP}]_0=25 \text{ mg. L}^{-1} \text{ M}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]=10^{-3} \text{ M}$, $[\text{Fe}^{2+}]=10^{-4} \text{ M}$ et $\text{pH}=3$.

En insertion: linéarisation du modèle cinétique utilisé au cours des processus de décoloration des deux colorants en lumière solaire, (a) ; Vert de méthyle (b); Bromocrésol pourpre.

Dans ces conditions, on remarque une décoloration plus rapide du VM et du BCP par rapport à celle obtenue en lumière artificielle (365 nm). Ce fait pourrait être lié au large spectre solaire et donc à une meilleure participation de radicaux $\cdot\text{OH}$ lesquels proviennent essentiellement de la photoréduction du Fe(III). Il convient d'ajouter aussi, que ce processus est bien représenté par une cinétique apparente d'ordre 1 pour les deux substrats. Les valeurs des constantes apparentes $k \text{ (min}^{-1}\text{)}$, des taux d'élimination de chaque substrat et des coefficients de corrélation R^2 , sont résumés dans le tableau III-9.

Tableau III-9: Photooxydation du VM et du BCP par le système Photo-Fenton solaire-Calcul des constantes cinétiques apparentes, des coefficients de corrélation et les taux de décoloration des deux colorants

Colorants	Taux % (60 min)	$k \text{ (min}^{-1}\text{)}$	R^2
VM	100	$1,22 \cdot 10^{-1}$	0,99549
BCP	86,79	$3,08 \cdot 10^{-2}$	0,99123

III-1-6-2-7- Minéralisation des deux colorants par le procédé photo-Fenton

L'évolution de la DCO en fonction du temps d'irradiation a été suivie pour les deux colorants pour une concentration initiale de 25 mg L^{-1} , à pH égal à 3, en présence de 10^{-3} M de H_2O_2 et sous irradiation UV à 254 nm. Les valeurs de la DCO mesurées également pour les deux colorants en fonction du temps et les courbes représentant la variation de celle-ci en fonction du temps, sont reportées sur la **Figure (III-36a et b)**. Il apparaît clairement que ces deux colorants se minéralisent plus lentement que leur vitesse de décoloration et que ce processus de minéralisation de chacun, est obtenu avec un même taux d'élimination (100%) et pour un même temps de réaction (240 minutes).

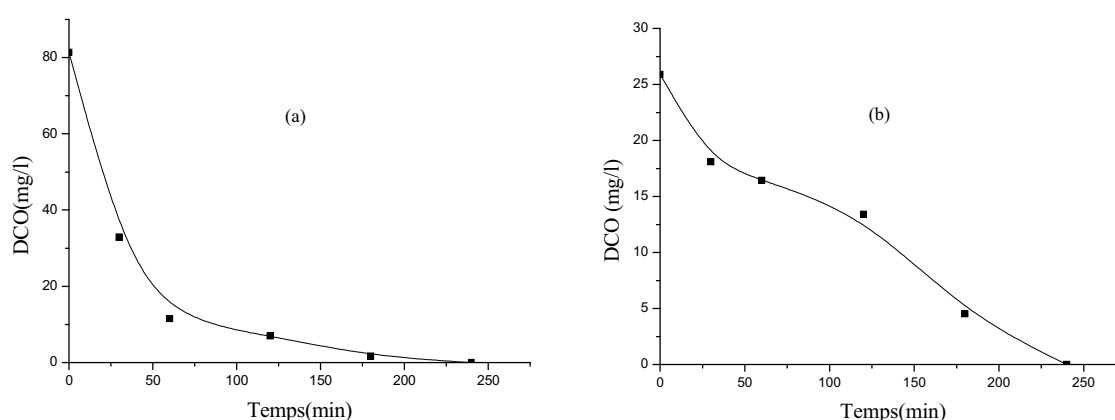


Figure III-36: Evolution de la DCO des deux colorants en fonction du temps lors du traitement par le procédé Photo Fenton à 254 nm. $F(\text{II})=10^{-4} \text{ mol. L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 10^{-3} \text{ M}$
(a):Vert de méthyle, (b) : Bromocrésol pourpre ;

III-1-6-3- Comparaison des efficacités des procédés Fenton et Photo-Fenton

La **Figure (III-37a et b)**, permet de comparer les cinétiques de dégradation du VM et de BCP par les deux procédés Fenton et photo-Fenton (à 254 nm et 365 nm). Pour comparer ces deux procédés, nous avons conservé les mêmes conditions expérimentales à savoir :

- un rapport $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 / [\text{Fe}^{+2}]_0=10$ (où $[\text{Fe}^{+2}]=10^{-4} \text{ M}$).
- une même concentration en VM et BCP (25 mg. L^{-1}).
- une même valeur du pH en milieu acide (pH=3).

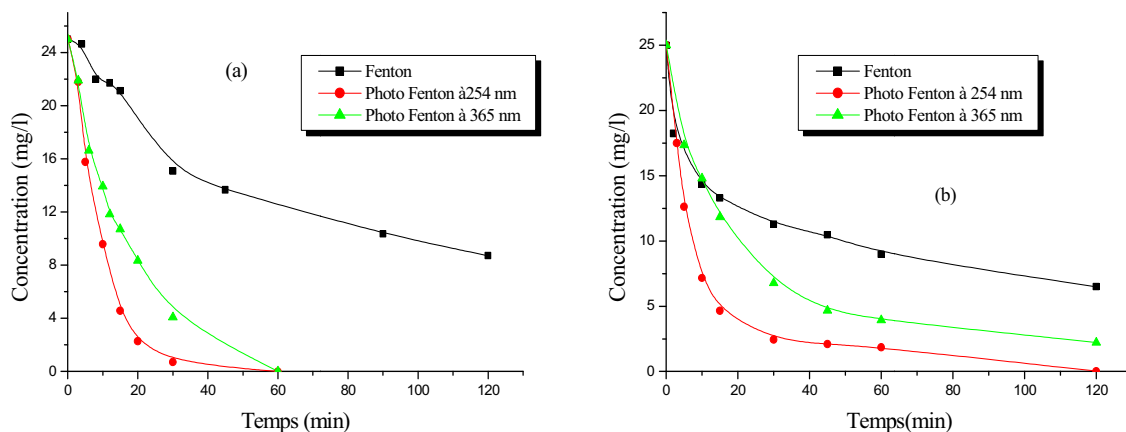
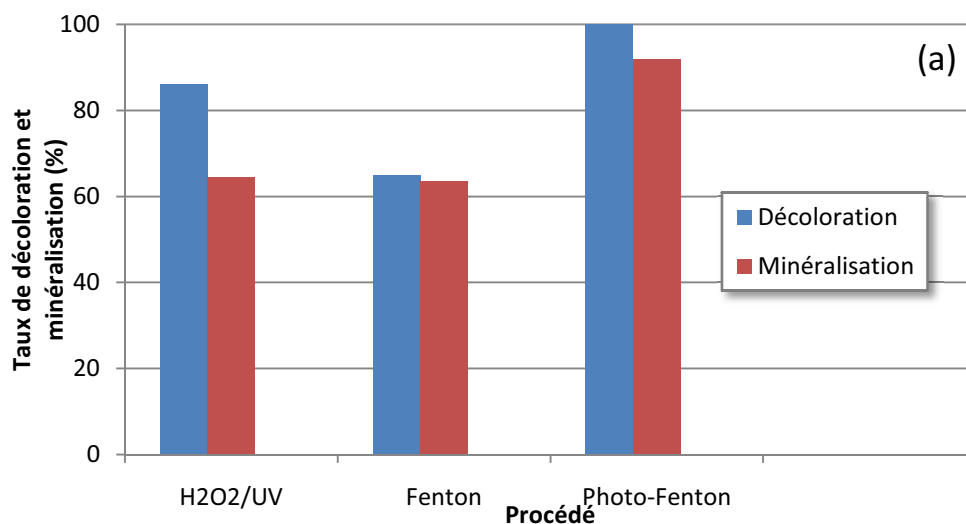


Figure III-37: Comparaison des procédés Fenton et Photo-Fenton au dégradation du VM et BCP, $[VM]_0 = [BCP]_0 = 25 \text{ mg. L}^{-1}$, $[H_2O_2] = 10^{-3} \text{ M}$, $FE(II) = 10^{-4} \text{ mol. L}^{-1}$, $pH=3$.
(a) : Vert de méthyle, (b) : Bromocrésol pourpre

On observe que le processus de dégradation des deux colorants (VM et BCP) par le procédé photo-Fenton à 254 nm, est plus rapide que celui obtenu à 365 nm et par le réactif de Fenton. Ceci est dû à la production supplémentaire des radicaux $\cdot OH$ obtenus par la photolyse de H_2O_2 à cette même longueur d'onde.

III-1-6-4- Comparaison entre la décoloration et la minéralisation des deux colorants par les procédés étudiés.

Les histogrammes ci-dessous (**Figure III-38a et b**), présentent une comparaison entre le rendement de décoloration (%) et de minéralisation (%) des deux colorants le VM et le BCP avec les systèmes H_2O_2/UV , Fenton et Photo-Fenton après un temps de contact de 120 minutes.



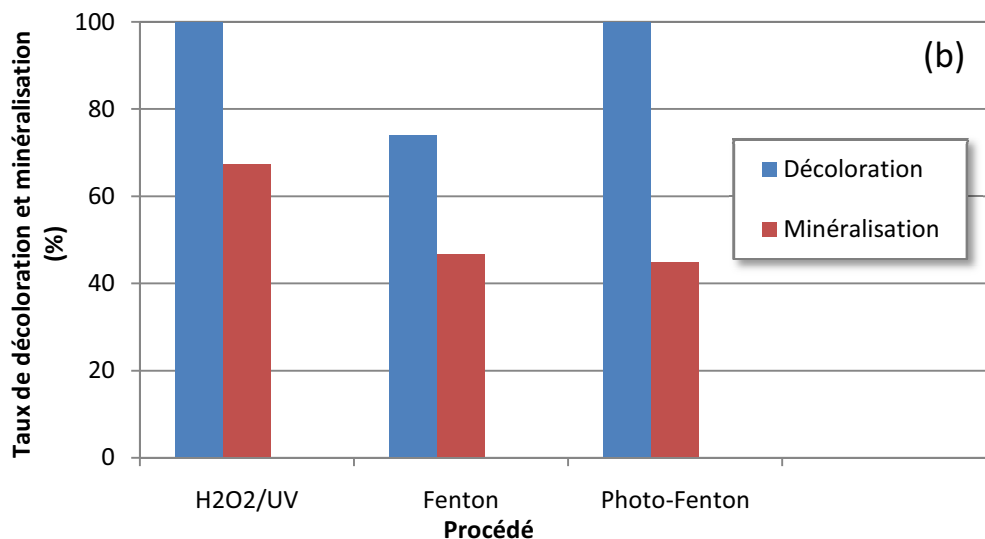


Figure III-38 : Comparaison entre la décoloration et la minéralisation des deux colorants VM et BCP (25 mg. L^{-1}) par différents procédés photochimiques: (a) Vert de méthyle, (b) Bromocrésol pourpre.

A partir de ces deux histogrammes, il est clair que les taux de décoloration des deux colorants utilisant les procédés $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, Fenton et Photo Fenton sont plus importants que les taux de minéralisation. Ainsi les taux de minéralisation obtenus en utilisant successivement ces procédés, dans le traitement du VM et du BCP et pour un temps de contact de 120 minutes, suivent l'ordre suivant :

(VM) : Photo -Fenton > $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ > Fenton

(BCP) : $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ > Fenton > Photo -Fenton

Conclusion

Les travaux menés sur l'oxydation du VM et du BCP ont montré :

- une bonne efficacité de leur processus de dégradation par les procédés Fenton et photo-Fenton que ce soit en lumière artificielle ou solaire.
- un taux de disparition du VM et de BCP par le réactif de Fenton et de photo-Fenton qui dépend du rapport $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 / [\text{Fe}^{+2}]_0$.
- un procédé photo-Fenton à 254 nm qui est plus efficace que celui utilisé à 365nm et de Fenton.
- une influence négligeable de l'oxygène.
- une minéralisation un peu lente que ce soit pour le VM ou le BCP en utilisant les procédés $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, Fenton et Photo-Fenton.

III-1-7-Dégradation du VM et de BCP par les systèmes like-Fenton et photo-like-Fenton

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., 1995]. 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 hydroxyles 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 [Chenini., 2012].

III-1-7-1- Propriétés spectrales

Nous avons travaillé avec une solution de Fe (III) 10^{-4} mol. L^{-1} obtenue par dilution de la solution mère à 10^{-3} mol. L^{-1} fraîchement préparée à température ambiante 20°C . Le spectre d'absorption UV-Visible de cette solution, présente une bande centrée à 297 nm caractéristique de l'espèce monomères $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ (**Figure III-39**).

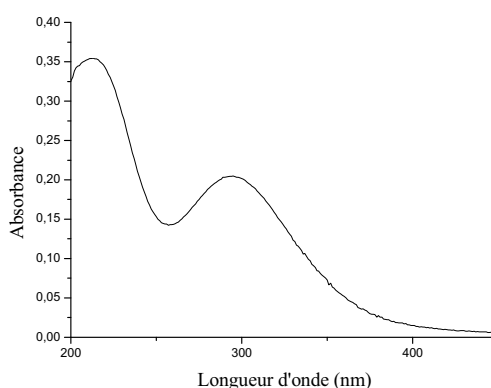


Figure III-39 : Spectre d'absorption UV-Visible d'une solution de Fe (III) 10^{-4} M préparée à partir d'une solution fraîche de Fe(III) 10^{-3} M

III-1-7-2- Etude thermique des mélanges Fe(III)-colorant

D'après l'étude préliminaire présentée sur les solutions de fer (III), nous avons examiné le comportement du mélange VM/Fe(III) et BCP/Fe(III). Nous avons enregistré le spectre d'absorption UV-Visible d'une solution fraîche du mélange VM/Fe (III) ou BCP /Fe(III) et pour des concentrations telles que : $[VM] = [BCP] = 25 \text{ mg. L}^{-1}$ et $[Fe(III)] = 10^{-4} \text{ M}$

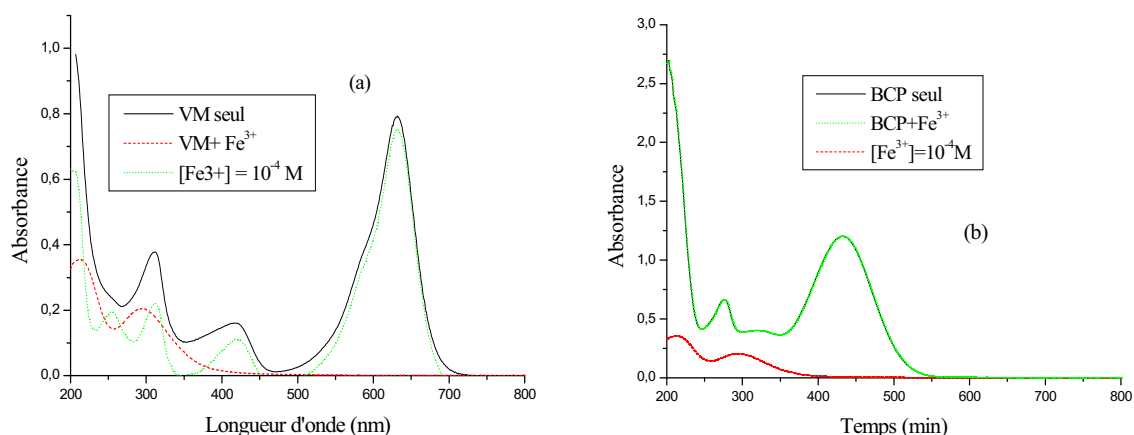


Figure III-40 : Evolution thermique du spectre UV-Visible du mélange VM/Fe(III) et BCP/Fe(III) (25 mg. L^{-1} ; $[Fe(III)] = 10^{-4} \text{ M}$, $\text{pH} = 3$). (a) ; Vert de méthyle (b) ; Bromocrésol pourpre.

Les résultats obtenus dans la **Figure (III-40a et b)**, montrent bien que les spectres d'absorption UV- Visible d'une solution aqueuse contenant du VM ou du BCP (25 mg. L^{-1}) et du fer ferrique (10^{-4} M), à $\text{pH} = 3$, sont semblables à ceux de VM et de BCP considérés seuls et au même pH . Dans ces conditions, on constate qu'il ne s'est pas produit de réaction de complexation entre le Fe(III) et les deux colorants (VM ou BCP). Ce qui indique que leur structure est complètement conservée.

III-1-7-3- Oxydation du VM et de BCP par le procédé like-Fenton (H_2O_2 / $[\text{Fe}^{3+}]$)

Le procédé (H_2O_2 / Fe^{+3}) appelé < like-Fenton > est largement utilisé dans la décomposition des polluants. Il est basé sur la décomposition du peroxyde d'hydrogène en présence d'ions ferriques à pH acide pour produire les radicaux $\cdot\text{OH}$ selon le mécanisme suivant [Gallard., 1998] :



Ce procédé est bien moins efficace que le procédé de Fenton. Cependant, sa combinaison avec les rayonnements UV donne des taux de dégradation très élevés.

III-1-7-3-1- Influence du rapport $[H_2O_2]_0 / [Fe^{3+}]_0$ sur la décoloration du VM et du BCP par le système like-Fenton

Afin de déterminer le meilleur rapport $[H_2O_2]_0 / [Fe^{3+}]_0$ de décoloration d'une solution de VM et de BCP à pH acide, nous avons préparé des mélanges contenant une concentration fixe pour les deux substrats (VM et BCP) (25ppm), du Fer (III) ($10^{-4}M$) et des concentrations variables en H_2O_2 de façon à avoir les rapports suivants : 0.5, 1, 2,5 et 10.

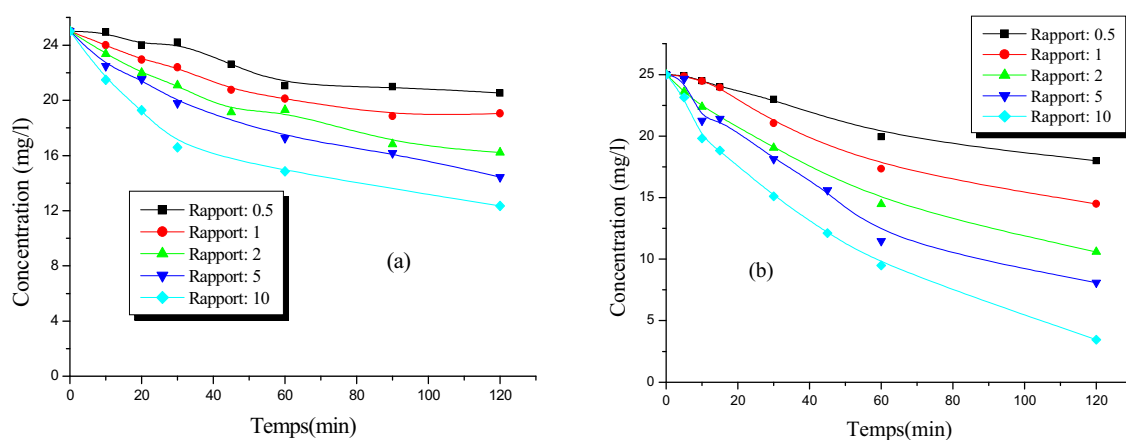


Figure III-41 : Influence du rapport sur la décoloration du VM et du BCP par le système like-Fenton $[VM] = [BCP] = 25 \text{ mg. L}^{-1}$. $[Fe^{3+}] = 10^{-4} M$. (a) ; Vert de méthyle (c) ; Bromocrésol pourpre

La **Figure (III-41a et b)**, montre que la vitesse d'oxydation du VM est lente, particulièrement pour les rapports égaux à 0.5, 1 et 2. Celle-ci augmente pour devenir performante pour la valeur 10 de ce rapport, particulièrement, pour le BCP où le taux de décoloration obtenu est de l'ordre de 85% pour un temps de réaction égale à 120 minutes. Notons par ailleurs que pour ce même temps, le taux de décoloration du VM est de l'ordre de 50%. Ce qui est donc moins efficace comparativement à celui obtenu avec le BCP. Ce fait pourrait donc être expliqué par une lente activation du peroxyde d'hydrogène par Fe^{3+} et donc par une production également lente des radicaux $\cdot OH$, attribuée à une formation d'un complexe intermédiaire

III-1-7-4- Oxydation du VM et de BCP par le procédé Photo-like-Fenton ($[H_2O_2]_0/[Fe^{3+}]/UV$)

III-1-7-4-1-Influence du rapport $[H_2O_2]_0/[Fe^{3+}]_0$ sur la photo-oxydation de VM et de BCP à 254 nm.

L'association du rayonnement UV (254 nm) au processus like-Fenton dans la dégradation des deux colorants (VM et BCP), pour la même concentration du colorant et pour les mêmes rapports $[H_2O_2]_0/[Fe^{3+}]_0$ à pH acide, a conduit à une meilleure efficacité de ce processus (**Figure III-42a et b**).

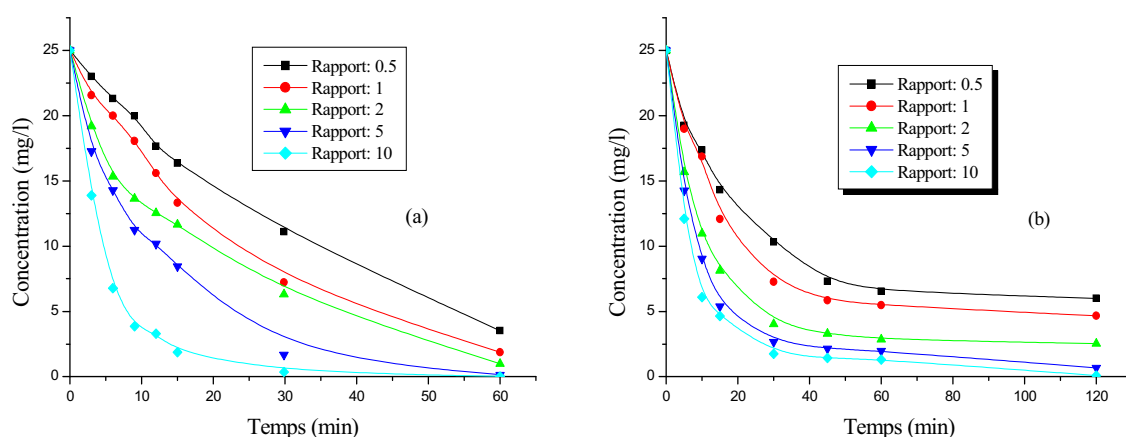


Figure III-42 : Influence de la concentration initiale de H_2O_2 sur la décoloration du VM et BCP par le procédé photo-like-Fenton, $[VM]_0=[BCP]_0=25 \text{ mg. L}^{-1}$, $[Fe^{3+}]=10^{-4} \text{ M}$, $pH=3$ et $\lambda_{irr}=254 \text{ nm}$. (a) ; Vert de méthyle (b); Bromocrésol pourpre

En effet, nous observons que la disparition des deux colorants est plus rapide lorsque le système like-Fenton est couplé à la lumière. Cette performance paraît liée à une production des radicaux par des réactions multiples [Djebbar., 2002] :

- la photoréduction de Fer (III) à 254 nm qui conduit directement à la libération des $\cdot OH$ et à la formation de Fer (II).
- la photolyse de H_2O_2 à cette même longueur d'onde qui génère des radicaux $\cdot OH$
- la réaction entre le H_2O_2 et Fer (II) qui, en plus de la production des radicaux $\cdot OH$ régénère le Fer (III) assurant par la même la production cyclique de ces entités très actives.

On note par ailleurs, que le meilleur taux d'abattement est obtenu pour le rapport 10 que ce soit pour le VM et le BCP. Dans ce cas, celui-ci est de l'ordre de 99.9 % et 94.76% respectivement au bout de 60 minutes.

Ce processus est bien représenté par une cinétique apparente d'ordre 1 (**Figure III-43a et b**). Les constantes cinétiques, les pourcentages d'élimination, les coefficients de corrélation et les temps de demi-réaction sont résumés dans les tableaux III-10-1 et III-10-2.

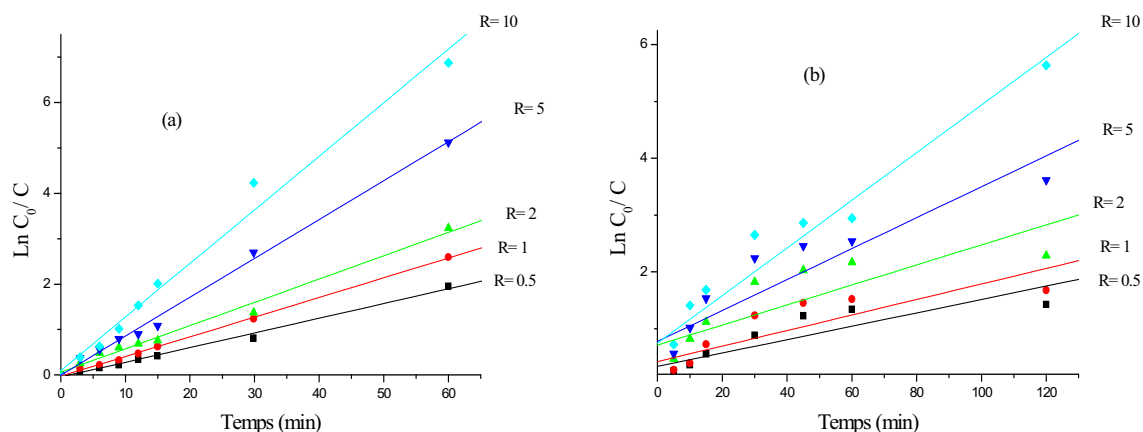


Figure III-43 : Cinétique de décoloration des deux colorants 25 mg/l (transformation linéaire $\ln C_0 / C$ vs t) dans le processus Photo-Like-Fenton, $\lambda_{irr} = 254 \text{ nm}$, $[\text{Fe}^{3+}] = 10^{-4} \text{ M}$, $\text{pH} = 3$ (a): Vert de méthyle; (b): Bromocrésol pourpre.

Tableau III-10-1: Photo-oxydation du VM par le système photo-like-Fenton: Effet du $R = [\text{H}_2\text{O}_2]_0 / [\text{Fe}^{3+}]_0$. Calcul des pourcentages d'élimination, des coefficients de corrélation, des constantes cinétiques apparentes et du temps de demi-réaction

$[\text{H}_2\text{O}_2] / [\text{Fe}^{3+}]$	Pourcentage de dégradation % 60 min	$t_{50\%}(\text{min})$	Coefficient de corrélation R^2	Constante cinétique apparente $k (\text{min}^{-1})$
0.5	85,88	26,59	0,99653	$3,2 \cdot 10^{-2}$
1	92,56	17,47	0,99942	$4,3 \cdot 10^{-2}$
2	96,06	12,51	0,99386	$5,11 \cdot 10^{-2}$
5	99,4	7,81	0,9977	$8,5 \cdot 10^{-2}$
10	99,9	3,68	0,99277	$1,79 \cdot 10^{-1}$

Tableau III-10-2: Photo-oxydation du BCP par le système photo-like-Fenton: Effet du $R = [H_2O_2]_0/[Fe^{3+}]_0$. Calcul des pourcentages d'élimination, des coefficients de corrélation, des constantes cinétiques apparentes et du temps de demi-réaction

$[H_2O_2]/[Fe^{3+}]$	Pourcentage de dégradation % 60 min	$t_{50\%}$ (min)	Coefficient de corrélation R^2	Constante cinétique apparente k (min^{-1})
0.5	73,84	22,96	0,86821	$1,1 \cdot 10^{-2}$
1	78,12	15,62	0,89679	$1,3 \cdot 10^{-2}$
2	88,6	8,27	0,89749	$1,7 \cdot 10^{-2}$
5	92,16	6,64	0,91176	$2,27 \cdot 10^{-2}$
10	94,76	5,4	0,96687	$4,1 \cdot 10^{-2}$

III-1-7-4-2- Influence de la longueur d'onde d'irradiation sur la photo-oxydation du VM et BCP par le procédé photo-like-Fenton à 365 nm

Il est clair que la longueur d'onde d'irradiation affecte sur le procédé photo-Like-Fenton. Pour cela, nous avons irradié le VM et le BCP ($25 mg \cdot L^{-1}$) à 365 nm à pH=3, en présence de Fe^{+3} ($10^{-4} M$), à des concentrations variables en H_2O_2 et en fonction des mêmes rapports que ceux utilisés à 254 nm. La **Figure (III-44a et b)**, montre clairement que la vitesse de décoloration des deux colorants est un peu plus faible que celle obtenue à 254 nm. Ce qui pourrait être attribué à une production insuffisante de radicaux $\cdot OH$ à cette longueur d'onde. (Cette production insuffisante, n'est que légère au regard des taux de décoloration obtenus à 254 nm).

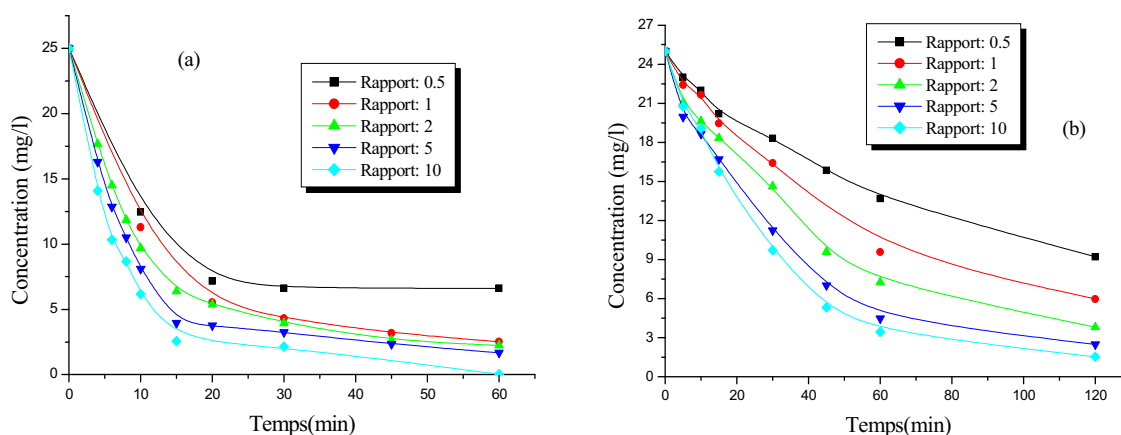


Figure III-44 : Influence de la de la longueur d'onde d'irradiation sur la décoloration du VM et BCP par le procédé photo- like-Fenton, $[VM]_0=[BCP]_0= 25 mg \cdot L^{-1}$, $[Fe^{3+}]=10^{-4} M$, pH=3 et $\lambda_{irr}=365 nm$. (a) ; Vert de méthyle (b) ; Bromocrésol pourpre

III-1-7-5-Comparaison des efficacités des systèmes Like-Fenton et Photo-Like-Fenton

La Figure (III-45 a et b), permet de comparer les cinétiques de dégradation du VM et de BCP par les deux procédés Like-Fenton et photo-Like-Fenton (à 254 nm et 365 nm). Pour comparer ces deux procédés, nous avons conservé les mêmes conditions expérimentales à savoir :

- un rapport $[H_2O_2]_0/[Fe^{+3}]_0=10$ (où $[Fe^{+3}]=10^{-4}$ M).
- une même concentration en VM et BCP (25mg.L^{-1}).
- un pH acide du milieu (pH=3).

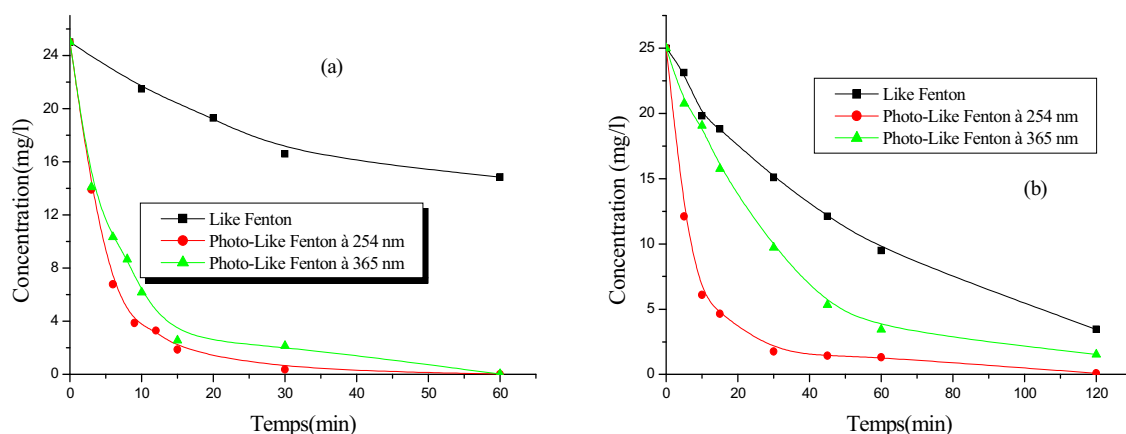


Figure III-45: Comparaison des procédés Like-Fenton et Photo-Like Fenton au dégradation du VM et BCP, $[VM]_0=[BCP]_0=25 \text{ mg. L}^{-1}$, $[H_2O_2]=10^{-3} \text{ mol. L}^{-1}$, $F(III)=10^{-4} \text{ mol. L}^{-1}$, pH=3.

(a):Vert de méthyle, (b) : Bromocrésol pourpre.

On observe que le processus de dégradation des deux colorants (VM et BCP) par le procédé photo-Like-Fenton à 254 nm est plus rapide que celui obtenu à 365 nm et par le réactif de Like-Fenton. Ceci est dû à la production supplémentaire des radicaux $\cdot OH$ obtenus par la photolyse de H_2O_2 à cette même longueur d'onde (254 nm). De plus, le nombre des radicaux $\cdot OH$ issus de la photolyse du peroxyde d'hydrogène est plus élevé que celui obtenu par la photoréduction des ions ferriques à 365 nm via l'espèce monomère $Fe(OH)^{2+}$. Pour ces raisons, le procédé Photo-like-Fenton à 254 nm est plus efficace pour la dégradation de VM et de BCP comparativement au procédé like-Fenton.

Conclusion

Nous pouvons conclure que :

- La vitesse et le taux d'élimination du vert de méthyle et de Bromocrésol pourpre par les procédés like-Fenton et photo-like-Fenton, dépendent du rapport $[H_2O_2]_0 / [Fe^{3+}]_0$. Ainsi plus le rapport est élevé plus le taux d'abattement est grand.
- La disparition du VM et de BCP est plus rapide par le procédé $H_2O_2/Fe^{+3}/UV$ que par le procédé H_2O_2/Fe^{+3} .
- Le procédé $H_2O_2/Fe^{+3}/UV$ (254 nm) est un peu plus efficace que celui utilisé à 365 nm, particulièrement, avec le BCP.

III-2- Traitement photochimique de mélange des deux colorants en milieu homogène

La plupart des travaux réalisés sur la photodégradation des colorants concernent généralement des solutions renfermant une seule molécule de colorant. Or, les effluents industriels sont des matrices complexes contenant plusieurs contaminants chimiques, comme les colorants. Cette partie a pour objectif de vérifier l'efficacité de la photodégradation en phase homogène dans le traitement des eaux contenant un mélange de colorants tels que le vert de méthyle et le Bromocrésol pourpre lesquels sont pris comme molécules modèles dans ce travail [Barka *et al.*, 2008].

III-2-1- Etude spectrale de mélange (VM – BCP)

Le spectre UV-visible du mélange de colorants a été enregistré dans le même spectrophotomètre pour des longueurs d'onde comprise entre 200 à 800 nm et pour des concentrations égales à 25mg/l pour chaque substrat. Ainsi, les bandes obtenues sont clairement séparées (aucun chevauchement) et où le maximum d'absorption de chacun est distant l'un de l'autre de 200 nm (**Figure III-46**). De plus, on note qu'aucun changement dans les bandes d'absorption n'a été observé mais seulement une légère diminution de leur maximum d'absorption de chaque pic pour les deux composés. Ce qui montre bien une interaction négligeable entre eux. Les mesures d'absorption sont effectuées à 632 nm et à 432 nm et à pH égal à 4,4.

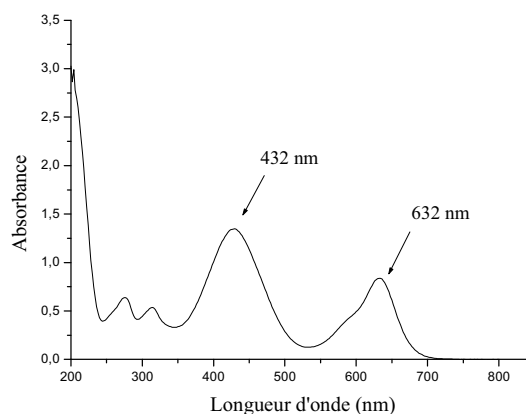


Figure III-46: Spectre UV/Visible de mélange de Vert de méthyle et de Bromocrésol pourpre.

$$[VM] = [BCP] = 25 \text{ mg. L}^{-1}$$

III-2-2- Photolyse directe de mélange (VM – BCP)

La photolyse UV directe du mélange de VM et de BCP à 254 nm est réalisée avec une solution contenant des concentrations différentes pour chaque colorant et dans le même type de réacteur.

La **Figure (III-47)** montre l'évolution de la décoloration du mélange au cours de son traitement par photolyse directe à 254 nm. Par conséquent, pour une concentration fixe en vert de méthyle (25 mg/l), on observe une diminution de la vitesse d'élimination lorsque la concentration de deuxième colorant en l'occurrence le BCP ajouté, augmente pour des valeurs suivantes : 10, 20, 25 et 30 mg/l. Cependant, le cas inverse présente un taux d'élimination négligeable, pour une concentration fixe cette fois de BCP (25 mg/l) et des concentrations variables du second colorant (le VM) et dont les valeurs sont telles que: 10, 20, 25 et 30 mg/l (**Figure-III-48**).

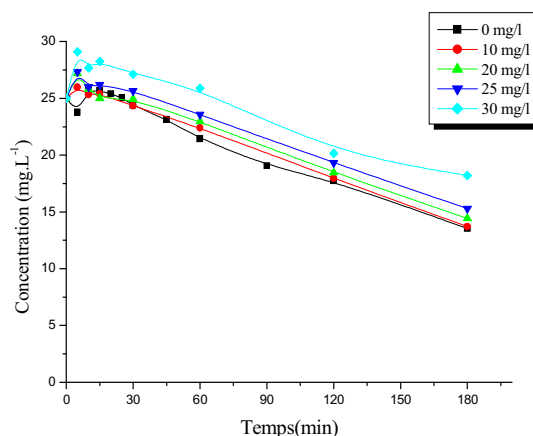


Figure III-47: Influence de la concentration de Bromocrésol pourpre sur la cinétique de dégradation de Vert de méthyle à 25 mg / l. $\lambda_{irr} = 254$ nm.

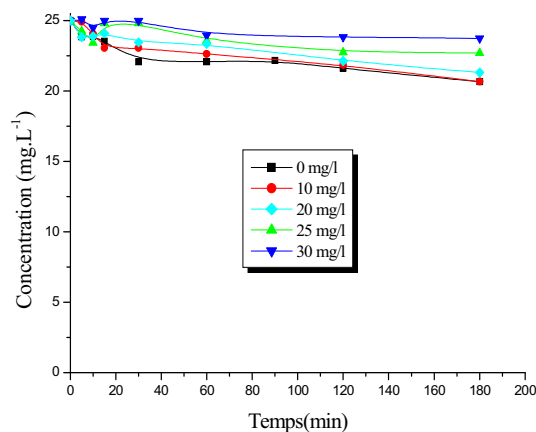


Figure III-48: Influence de la concentration du Vert de méthyle sur la cinétique de dégradation de Bromocrésol pourpre à 25 mg / l. $\lambda_{irr} = 254$ nm.

III-2-3- Photosensibilisation du mélange (VM – BCP) par acétone/ UV

Le mélange des deux colorants (VM- BCP) est traité maintenant par le procédé acétone/ UV à 254 nm. Ainsi, pour une concentration fixe du VM (25 mg/l) et des concentrations variables en BCP (10, 20,25 et 30 mg/l), on observe une diminution de l'efficacité lorsque la concentration en BCP ajouté augmente. En effet, le taux de décoloration est égal à 80% pour la concentration la plus élevée en BCP (30 ppm) et ce pour un temps de réaction de 120 minutes (**Figure III-49**). Ce fait peut être expliqué par une faible excitation de l'acétone dû à une participation insuffisante des photons émis par la source. Dans ces conditions, on peut constater que le transfert d'énergie est considérablement gêné lorsque la solution devient de plus en plus colorée, c'est à dire plus concentrée. En effet, la lumière émise peut être perturbée par la présence d'un nombre élevé de particules dans le milieu. Ce même comportement est remarqué dans le cas du BCP, possédant une concentration fixe (25 mg/l) et en présence du VM ayant des concentrations variables, soient : (10, 20, 25 et 30 mg/l) (**Figure III-50**).

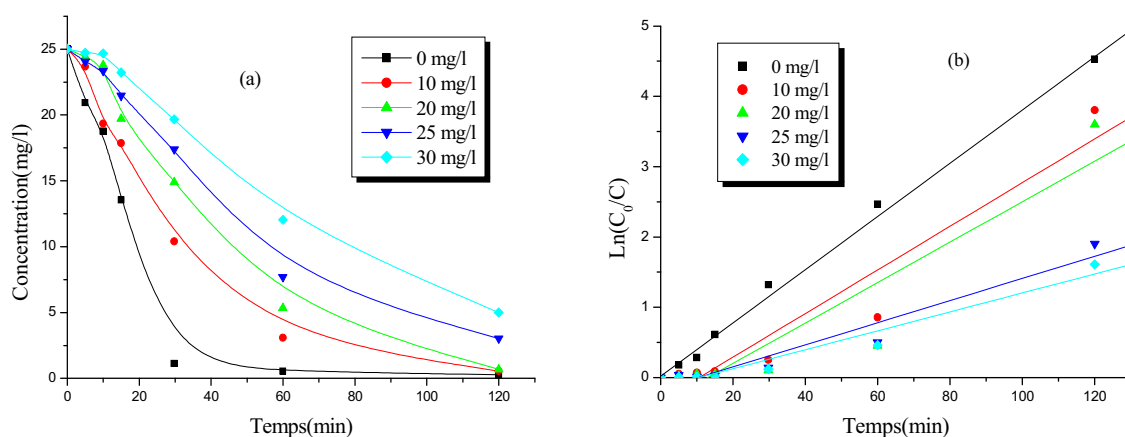


Figure III-49 : (a) : Effet de la concentration de bromocrésol pourpre sur le processus de décoloration du vert de méthyle à 25 mg / l en présence d'acétone (10^{-1} M), (b): Cinétique de décoloration du Vert de méthyle (transformation linéaire $\text{Ln}(C_0 / C_t)$ en fonction du temps) par le processus acétone/ UV. $\lambda_{\text{irr}} = 254$ nm.

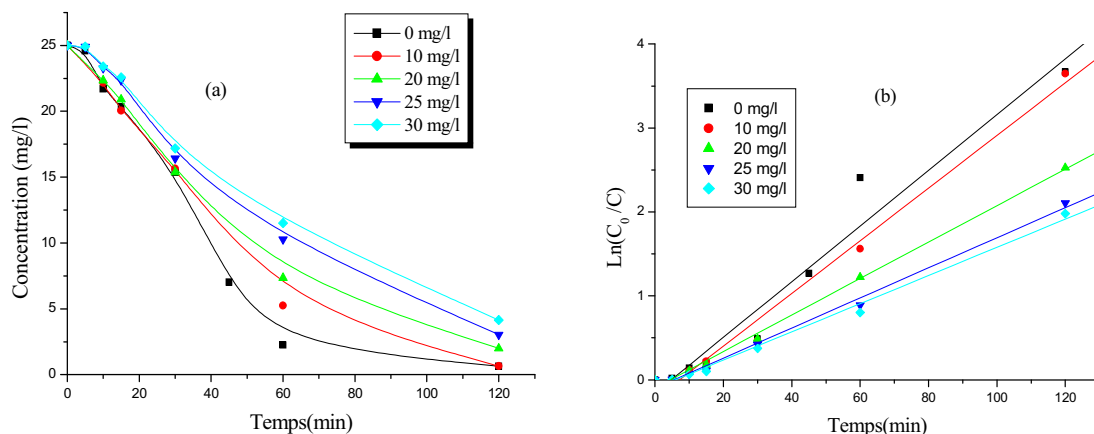


Figure III-50 : (a) : Effet de la concentration du Vert de méthyle sur le processus de décoloration du Bromocrésol pourpre à 25 mg /l en présence d'acétone (10^{-1} M), (b): Cinétique de décoloration de Bromocrésol pourpre (transformation linéaire $\ln(C_0/C)$ en fonction du temps) par le processus acétone/ UV. $\lambda_{irr} = 254$ nm.

Donc les **Figures (III-49a et III-50a)**, montrent que, l'ajout d'un deuxième colorant ralentit la vitesse de dégradation de l'autre [Barka *et al.*, 2008].

De plus, aucun changement dans le modèle cinétique de pseudo-premier-ordre n'est observé lorsque le mélange est irradié simultanément. En effet, l'ensemble des résultats expérimentaux comme les valeurs de R^2 , le pourcentage de dégradation et les constantes apparentes de vitesse, sont récapitulés dans les tableaux III-11 et III-12. On remarque dans ce cas que le modèle du pseudo-premier-ordre représente bien le processus de décoloration [Barka *et al.*, 2008].

Tableau III-11 : Photosensibilisation du VM par acétone/ UV_{254nm} en présence de BCP à différentes concentrations. Calcul des pourcentages d'élimination, des coefficients de corrélation, des constantes cinétiques apparentes

[VM](mg/l)	[BCP](mg/l)	Pourcentage de dégradation%	Coefficient de corrélation R^2	Constante apparente k (min^{-1})
25	0	100	0,97236	$3.42 \cdot 10^{-2}$
	10	97.77	0,95962	$3.10 \cdot 10^{-2}$
	20	97.26	0,92919	$2.87 \cdot 10^{-2}$
	25	85.1	0,96857	$1.57 \cdot 10^{-2}$
	30	80	0,97384	$1.34 \cdot 10^{-2}$

Tableau III-12 : Photosensibilisation du BCP par acétone/ UV_{254nm} en présence du VM à différentes concentrations. Calcul des pourcentages d'élimination, des coefficients de corrélation et les constantes cinétiques apparentes

[BCP](mg/l)	[VM](mg/l)	Pourcentage de dégradation%	Coefficient de corrélation R ²	Constante apparente k (min ⁻¹)
25	0	97.44	0,9791	3.3.10 ⁻²
	10	97.39	0,99322	3.13. 10 ⁻²
	20	92	0,99819	2.17. 10 ⁻²
	25	87.83	0,99655	1.79. 10 ⁻²
	30	86.19	0,99535	1.67. 10 ⁻²

III-2-4- Photo-oxydation du mélange (VM-BCP) par H₂O₂/ UV

De bons résultats ont été également obtenus lorsque nous avons combiné le peroxyde d'hydrogène avec la lumière d'irradiation à 254 nm. En effet et comme indiqué précédemment, cette combinaison conduit à la production des espèces très réactives: les radicaux [•]OH. Toutefois, sur la base du test de sensibilité du VM en présence de H₂O₂, nous avons choisi une concentration égale à 10⁻⁴ M en H₂O₂ afin de minimiser la part de l'oxydation classique qui est engagé au cours du processus de décoloration (celui-ci est égale à 19% pour VM en l'absence de lumière). En effet, au-delà de cette concentration, nous remarquons une part croissante de celle-ci dans le cas du VM. Ainsi, des expériences sont effectuées avec une solution contenant le mélange des deux colorants ayant différentes concentrations initiales. La **Figure (III-51a)** représente la décoloration du VM, à une concentration fixe (25 ppm) et en présence de BCP à des concentrations variables telles que: 10, 20, 25 et 30 mg/l.

En effet, l'efficacité diminue au fur et à mesure que la concentration de BCP augmente pour atteindre finalement un taux de décoloration de 40% pour la concentration la plus élevée (30 mg/l).

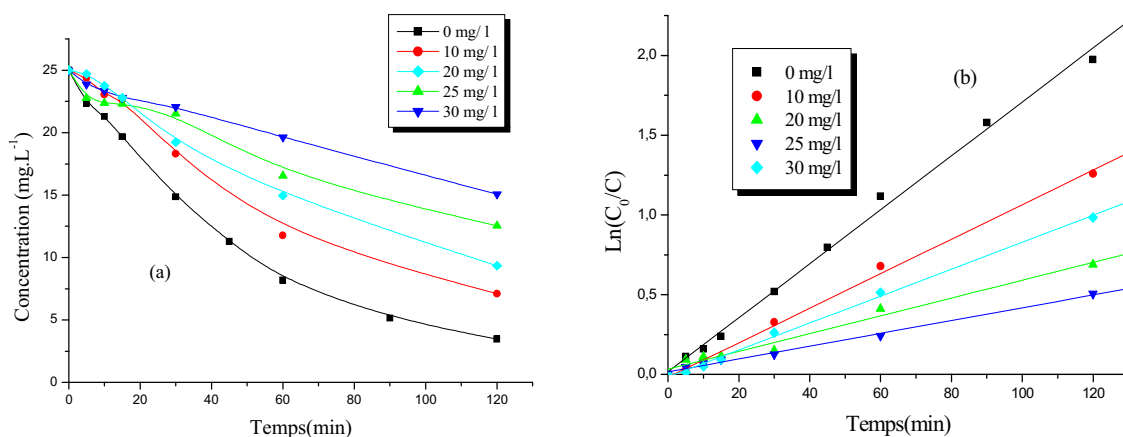


Figure III-51 : (a) : Effet de la concentration de bromocrésol pourpre sur la décoloration du vert de méthyle à 25 mg / l par le procédé H_2O_2/UV . (b): Cinétique de décoloration du VM (linéaire transformant $\ln(C_0 / C_t)$ vs t) en présence de H_2O_2 (10^{-4} M). $\lambda_{irr} = 254$ nm.

En se référant à la **Figure (III-51 b)**, nous observons aucun changement concernant le modèle cinétique de pseudo-premier ordre lorsque le mélange est irradié simultanément.

Un comportement similaire est remarqué dans la situation inverse: une concentration fixe pour le BCP (25 ppm) et des concentrations variables pour le VM (10, 20, 25 et 30 ppm) (**Figure III-52**). Ce résultat, peut être expliqué d'une part par à une faible production des radicaux $\cdot OH$, étant donnée que la concentration en H_2O_2 utilisée qui est de l'ordre de 10^{-4} M (donc non suffisante) et d'autre part par la concentration du mélange où une augmentation de celle-ci diminue la participation des photons émis dans le processus binaire de décoloration. La raison principale est attribuée à la lumière émise, qui est encore une fois, perturbée par la forte concentration de chaque colorant dans le milieu. En conséquence, on remarque que le processus d'oxydation attribué aux radicaux $\cdot OH$, devient insuffisant et que l'ajout du deuxième colorant ralentit la vitesse de décoloration du premier colorant (**Figure III-51 et III-52**).

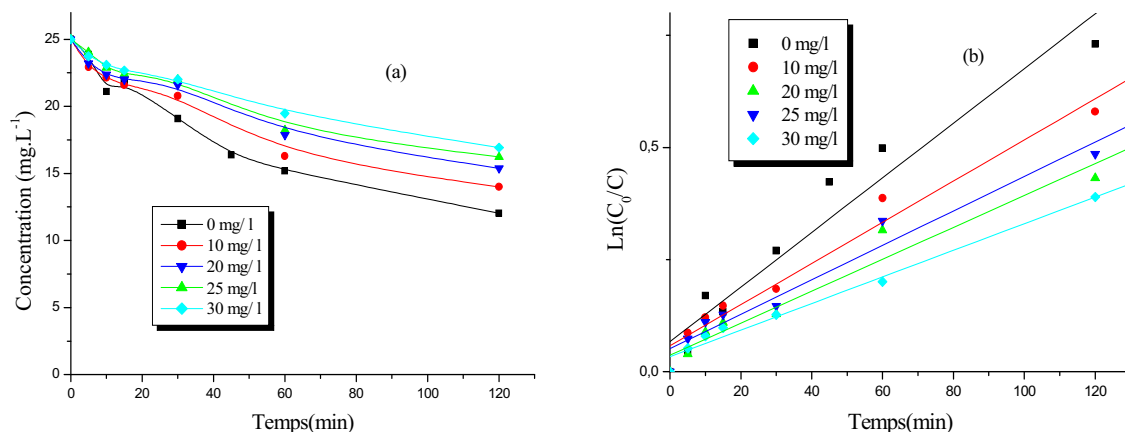


Figure III-52 : Effet de la concentration du Vert de méthyle sur la décoloration du Bromocrésol pourpre à 25 mg / l par le procédé H₂O₂/UV. (b): Cinétique de décoloration du BCP (linéaire transformant Ln (C₀ / Ct) vs t) en présence de H₂O₂ (10⁻⁴ M). λ_{irr} = 254 nm.

Comme dans les cas précédemment, le modèle de pseudo-premier ordre représente bien le processus de décoloration (**Figures III-51b et III-52b**) [Barka *et al.*, 2008] et n'a subi aucun changement. Les tableaux III-13 et III-14 récapitulent l'efficacité de taux, le modèle cinétique de pseudo-premier ordre, les constantes de vitesse apparentes et les coefficients de régression linéaire R².

Tableau III-13 : Photooxydation du VM par le procédé UV / H₂O₂ (10⁻⁴ M) à 254 nm, en présence de BCP à des différentes concentrations. Calcul des constantes de vitesse apparente, R² et le taux de dégradation

[VM](mg/l)	[BCP](mg/l)	Pourcentage de dégradation%	Coefficient de corrélation R ²	constante apparente k (min ⁻¹)
25	0	86.2	0,99792	1.69.10 ⁻²
	10	71.6	0,99781	1.08.10 ⁻²
	20	62.68	0,98948	5.5.10 ⁻³
	25	49.56	0,99656	4.10 ⁻³
	30	40	0,99847	8.4.10 ⁻³

Tableau III-14 : Photooxydation du BCP par UV / H₂O₂ (10⁻⁴ M) à 254 nm, en présence du VM à des différentes concentrations. Calcul des constantes de vitesse apparente, R² et le taux de dégradation.

[BCP](mg/l)	[VM](mg/l)	Pourcentage de dégradation%	Coefficient de corrélation R ²	constante apparente k (min ⁻¹)
25	0	51.44	0,97044	6.10 ⁻³
	10	44	0,9833	4.5.10 ⁻³
	20	38.2	0,97322	3.5.10 ⁻³
	25	34.96	0,97769	3.8.10 ⁻³
	30	32.08	0,99017	2.9.10 ⁻³

III-2-5- Comparaison de l'efficacité des différents systèmes utilisés

Les histogrammes ci-dessous montrent l'ensemble des techniques photochimiques utilisé dans le processus de dégradation des deux colorants séparément (VM et BCP). Dans le cas des deux colorants considérés séparément, la comparaison est possible, mais à partir de critères tels que **(Figure III-53a):**

- un même Temps de réaction (120 minutes).
- des Concentrations identiques en H₂O₂ ([H₂O₂] = 10⁻⁴ M).
- une Concentration d'acétone égale à 10⁻¹ M.
- un rayonnement à 254 nm.

Dans le cas d'un mélange des deux colorants, la comparaison est possible à partir de certains critères tels que **(Figure III-53b):**

- un même temps de réaction 120 minutes.
- des concentrations identiques en H₂O₂ ([H₂O₂] = 10⁻⁴ M
- une concentration fixe du premier substrat (25 mg / l) et des concentrations variables du deuxième substrat ajouté (VM ou BCP)
- un rayonnement à 254 nm.

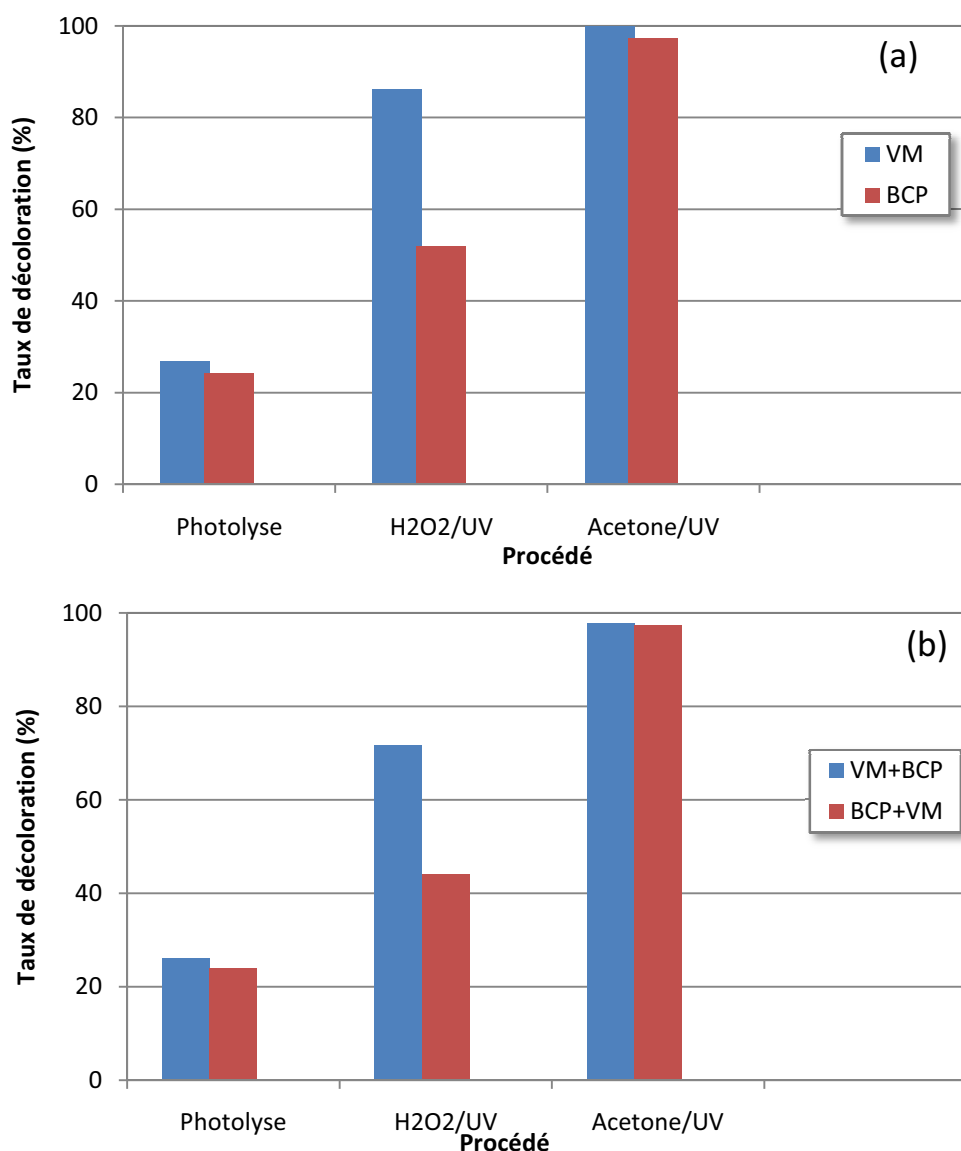


Figure III-53 : Comparaison des différents procédés de décoloration des deux colorants VM et BCP (25 mg / l) par différents procédés photochimiques: (a) séparément, (b) dans un mélange.

A partir de cet histogramme, il est clair que l'efficacité obtenue en utilisant successivement la photolyse directe, H₂O₂ / UV et de l'acétone / UV, diminue selon l'ordre suivant: acétone / UV > H₂O₂/UV > photolyse, et ce, pour les deux colorants qu'ils soient séparés et mélangés.

Conclusion

A partir des résultats expérimentaux, on observe que :

- le processus de décoloration du colorant diminue par la présence de deuxième colorant, principalement, à sa plus forte concentration.

- le procédé acétone / UV semble être le meilleur système comparativement à la photolyse directe UV et à H₂O₂ / UV.
- le procédé de décoloration obtenu par photolyse directe, par acétone / UV et H₂O₂ / UV, est correctement décrite par des modèles pseudo-zéro-ordre et pseudo-premier-ordre pour chaque colorant pris séparément. Dans le mélange, ces modèles sont restés inchangés.

*DÉGRADATION
PHOTOCATALYTIQUE DE
DEUX COLORANTS EN
MILIEU HÉTÉROGÈNE*

IV- Dégradation Photocatalytique de deux colorants en milieu hétérogène

Les rejets colorés constituent un problème environnemental car ils peuvent être toxiques, non biodégradables et résistants à une destruction par les méthodes de traitements physicochimiques conventionnels. Pour ce type de polluants, il faut donc trouver une méthode efficace en vue de leur élimination des eaux résultant des effluents d'industries textiles. Dans ces conditions, la photocatalyse hétérogène, pourrait être une technique alternative, car elle permet une destruction des polluants organiques, comme les colorants, tout en menant à une minéralisation complète [Karkmaz *et al.*, 2004].

Les recherches relatives à la photocatalyse ont commencé au début des années 1970 [Formenti *et al.*, 1971]. En ce qui concerne les applications dans le domaine de l'environnement, elle a tout d'abord été développée pour le traitement de l'eau. De nombreuses études ont démontré l'efficacité de la méthode sur des familles de composés organiques très différentes telles que les hydrocarbures saturés ou insaturés [Bahnmann *et al.*, 1994 ; Pichat., 1997], les composés oxygénés [Bahnmann *et al.*, 1994 ; Pichat., 1997], les pesticides [Malato., 2000], les colorants [Reutergadh et Iangphasuk.,1997], les acides aliphatiques [Herrmann *et al.*, 1983], les tensioactifs [Hidaka *et al.*, 1996] et divers composés aromatiques [Bahnmann *et al.*, 1994 ; Pichat., 1997].

Le procédé photocatalytique dépend principalement des caractéristiques de la molécule à dégrader, de la source lumineuse UV (puissance, longueur d'onde maximale, procédé d'irradiation) et du type de semi-conducteur.

Dans ce chapitre, nous avons étudié et comparé la dégradation par photocatalyse de deux colorants (Vert de méthyle et Bromocrésol pourpre), en présence de deux semi-conducteurs : l'oxyde de titane de la famille Tiona (TiO₂ PC500) lequel est fabriqué par la société Millenium, par l'oxyde de Zinc (ZnO) (fourni par la société dite vieille montagne) et couplés aux irradiations UV à 365 nm.

IV-1- Dégradation de deux colorants (VM et BCP) par le système TiO₂

Le but de cette étude consiste à déterminer les cinétiques de disparition de deux substrats par le système TiO₂/UV, en faisant varier plusieurs paramètres qui peuvent affecter ce processus tels que : la concentration du substrat, celle du TiO₂PC500, le type du semi-conducteur, l'ajout d'accepteurs d'électrons comme le peroxyde d'hydrogène, l'ajout de l'alcool, les ions persulfates, le pH du milieu réactionnel, les ions métalliques et les anions tels que les chlorures,

sulfates et autres qui sont présents couramment dans les eaux. L'évaluation de l'activité photocatalytique par l'énergie solaire a été également étudiée.

IV-1-1-Adsorption de deux colorants (VM et BCP) sur les TiO₂Tiona PC à l'obscurité

L'adsorption à la surface du catalyseur est l'étape initiale qui précède l'acte photocatalytique. Elle est le siège d'une interaction entre la molécule à dégrader et la surface du catalyseur. Ce sont en principe ces molécules à l'état adsorbé qui conditionneraient la vitesse initiale de la photocatalyse.

Bien que le TiO₂ Degussa P25 soit le semi-conducteur le plus largement utilisé dans les études photocatalytiques, il a été rapporté que de nouveaux types de TiO₂ de la famille Tiona comme : le TiO₂ PC500, le TiO₂ PC105, le TiO₂ PC100 et le TiO₂ PC50, fabriqués par la société Millenium Inorganic Chemicals, ont aussi une grande photoréactivité vis-à-vis des composés organiques [Rachela *et al.*, 2002]. Les taux d'adsorption en l'absence de lumière ont été déterminés à partir des solutions du VM et de BCP (25 mg. L⁻¹) et pour une concentration fixe en semi-conducteur : 1 g/l. La méthode spectroscopique d'adsorption a été utilisée pour la mesure des absorbances des solutions à 632 nm et à 432 nm respectivement. Les capacités d'adsorption du VM et de BCP à l'obscurité sur ces photocatalyseurs au bout de 3 heures, ont été calculées et reportées dans le tableau IV-1

Tableau IV-1: Taux d'adsorption du VM et BCP en absence de lumière sur différents types de TiO₂. [VM] = [BCP] = 25 mg. L⁻¹ et [TiO₂] = 1 g. L⁻¹

TiO₂	PC500	PC50	PC100	PC105
Aire spécifique (m ² .g ⁻¹)	> 250	45 ± 5	80 ≤ S ≤ 100	75 ≤ S ≤ 95
Taux d'adsorption % VM	19	7,8	8,1	11,5
Taux d'adsorption % BCP	15,4	7.1	8,5	10,8

Les résultats obtenus montrent clairement que les taux d'adsorption du VM et de BCP sur les différents types de TiO₂ restent pratiquement proches, principalement, pour les "Tiona" PC50, PC100, PC105 malgré les différences observées dans leur surface spécifique respective. Ces résultats indiquent que le semi-conducteur Tiona PC500, est celui qui possède le taux d'adsorption le plus fort comparativement aux autres.

IV-1-2- Décoloration du VM et du BCP par le système TiO₂/UV

IV-1-2-1- Evolution spectrale UV-Visible des deux colorants par TiO₂/UV

L'irradiation à 365 nm d'une suspension aqueuse de TiO₂ PC500 (1 g. L⁻¹) renfermant le VM et le BCP à une concentration 25 mg. L⁻¹, a été réalisé dans les conditions naturelles de pH et de température (18 ± 2°C), a conduit à une diminution de l'intensité de la bande la plus intense localisée à 632 nm pour le VM et à 432 nm pour le BCP (**Figure IV-1a et b**). La disparition complète de la couleur a été obtenue au bout de deux heures d'irradiation pour le VM et de trois heures pour le BCP.

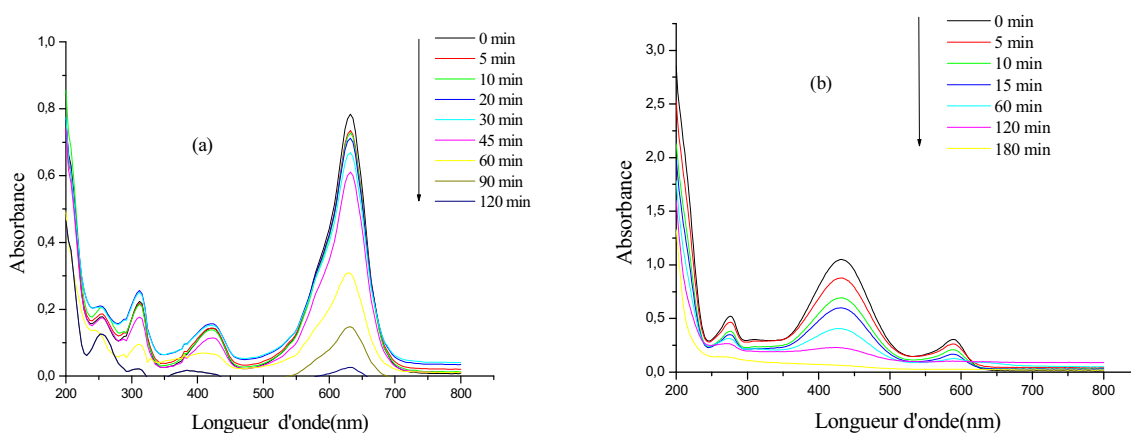


Figure IV-1 : Spectre UV-visible de VM et de BCP (25 mg. L⁻¹) en fonction du temps d'irradiation en présence de TiO₂PC500 (1 g. L⁻¹), $\lambda_{\text{irr}} = 365$ nm. (a) : Vert de méthyle
(b) : Bromocrésol pourpre.

IV-1-2-2- Part de la photolyse directe dans le processus photocatalytique des deux colorants par TiO₂PC500 à 365 nm

La photolyse directe des composés présents dans l'eau à travers l'irradiation UV, peut jouer un rôle important. Cependant, une absorption suffisante du rayonnement par ces substances, est nécessaire pour qu'elles puissent être ensuite éliminées de manière sélective avec les conditions de processus appropriés. Dans la perspective de montrer l'efficacité du phénomène photocatalytique, il est nécessaire de vérifier dans quelle mesure la photolyse directe contribue à la dégradation des deux colorants choisis dans nos conditions opératoires. A cet effet, nous avons effectué une étude préliminaire pour vérifier la part de la photolyse directe de ces deux colorants sous irradiation directe et en absence du TiO₂ (Tiona PC500). Cette étude a été effectuée sur des solutions de concentrations initiales de 25 mg. L⁻¹ pour chaque colorant lesquelles ont été

soumises à une irradiation UV à 365 nm dans les mêmes conditions opératoires utilisées pour la photocatalyse. Les résultats obtenus sont représentés par les courbes dans la **Figure (IV-2a et b)**.

Ainsi on remarque :

- que sous irradiation et en l'absence du photocatalyseur, une diminution de la concentration des deux colorants est observée où les rendements d'élimination sont de l'ordre de 27.1% et 21.52 % respectivement. A travers ces résultats, on remarque que la part de la photolyse directe est faible pour les deux colorants.

- qu'en présence de TiO₂ PC500 et de lumière UV, l'irradiation de la solution conduit à une élimination totale du VM et de BCP dans la solution au bout de 120 minutes et de 180 minutes respectivement. Ces résultats confirment la nature photocatalytique de la réaction. En effet, les particules de TiO₂ sont à l'origine de cette activation où elles vont absorber les radiations UV pour donner naissance à des espèces très réactives : les radicaux [•]OH lesquels sont issus du système TiO₂ PC500 /UV.

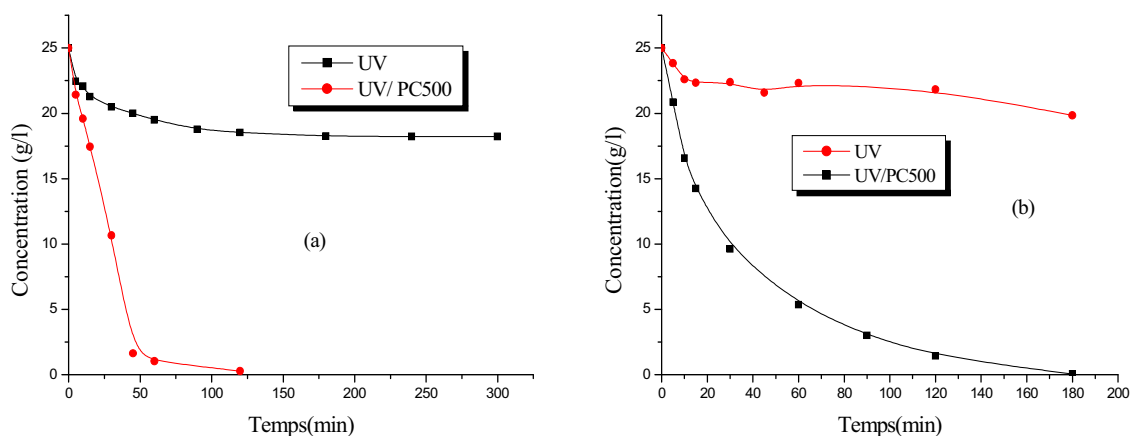


Figure IV-2 : Cinétique de disparition en présence et en absence de TiO₂ PC500 d'une solution aqueuse de VM et de BCP (25 mg. L⁻¹) ; $\lambda_{\text{irr}} = 365 \text{ nm}$. . (a) : Vert de méthyle
(b) : Bromocrésol pourpre

IV-1-2-3-Influence de quelques paramètres sur la photocatalyse des deux colorants par TiO₂ PC500/UV

Afin de comprendre le fonctionnement du procédé de dégradation photocatalytique des deux substrats étudiés en présence d'une suspension de dioxyde de titane TiO₂PC500, nous avons examiné l'influence de certains paramètres sur la photodégradation des deux colorants étudiés comme : la concentration du catalyseur, la concentration initiale du colorant, le pH de la

solution, la température, l'ajout du peroxyde d'hydrogène, la présence des sels inorganiques (NaCl, Na₂SO₄) et le tertio-Butanol.

IV-1-2-3-1- Effet de la nature de semi-conducteur

Dans cette étude, nous avons testé en plus du TiO₂PC500, quelques semi-conducteurs de différents types de TiO₂ "Tiona PC" (PC 50, 100 et 105) afin de comparer leur activité photocatalytique vis-à-vis de la dégradation du VM et du BCP (**Figure IV-3a et b**).

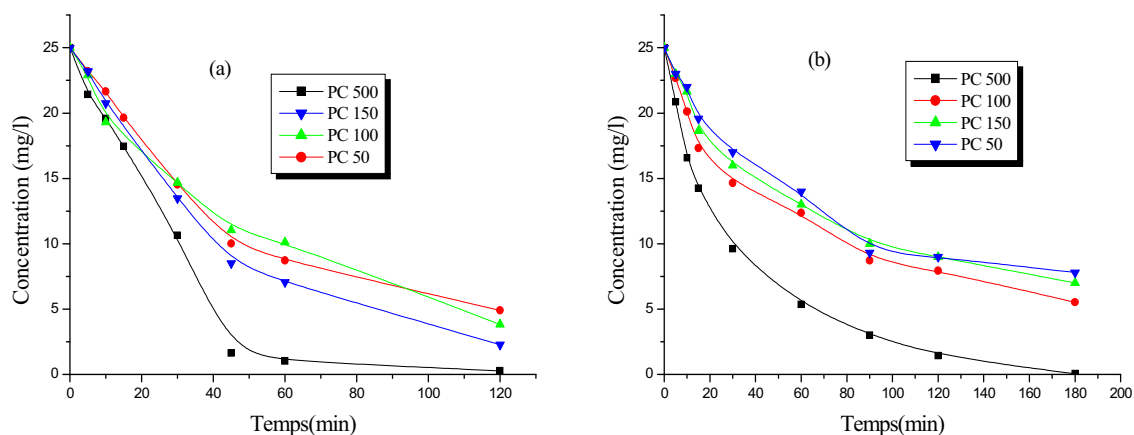


Figure IV-3 : Cinétique de la photodégradation de [VM]=[BCP] = 25 mg. L⁻¹ par différents types de TiO₂ (1 g. L⁻¹). (a):Vert de méthyle (b): Bromocrésol pourpre.

On note que le TiO₂ PC500 apparaît comme le photocatalyseur le plus performant de tous. Aussi, le choix s'est porté sur ce dernier pour toutes les expériences qui vont suivre étant donné que le semi conducteur TiO₂ PC500 a une activité photocatalytique plus importante, comparativement aux autres types de semi-conducteurs. Au sein de la série des Tiona, ceux comme : le PC105, le PC100, et le PC 50 ont presque la même activité photocatalytique bien que leurs surfaces spécifiques sont différentes : 95 m².g⁻¹ pour le PC105, 80 m².g⁻¹ pour le PC100 et 45 m².g⁻¹ pour le PC50.

Le Tiona PC500 qui présente une grande surface spécifique (> 250 m².g⁻¹), se singularise par une meilleure activité 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 cette surface ont aussi un rôle fondamentale quant à son utilisation.

IV-1-2-3-2-Influence de la concentration du catalyseur

La vitesse de dégradation de certains polluants peut varier en fonction du catalyseur utilisé. En effet, elle dépend fortement du mode de préparation du TiO₂ PC500 (support, cristallinité...) et des conditions expérimentales (poudre, disposition du support, vitesse d'agitation etc..). Ainsi, le TiO₂ PC500 peut se présenter sous diverses formes cristallographiques dont les principales sont l'anatase et le rutile. Ainsi, elle dépend de la quantité du TiO₂ PC500, un paramètre important qui a été intensivement étudié par Assabbane et al [Assabbane *et al.*, 2000]. L'effet de la concentration de TiO₂PC500 sur la vitesse de dégradation du vert de méthyle et de Bromocrésol pourpre, a été étudié pour une concentration initiale des deux colorants (25 mg. L⁻¹) et pour des concentrations de TiO₂ PC500 comprises entre 0.2 et 2 g. L⁻¹ (**Figure IV-4a et b**).

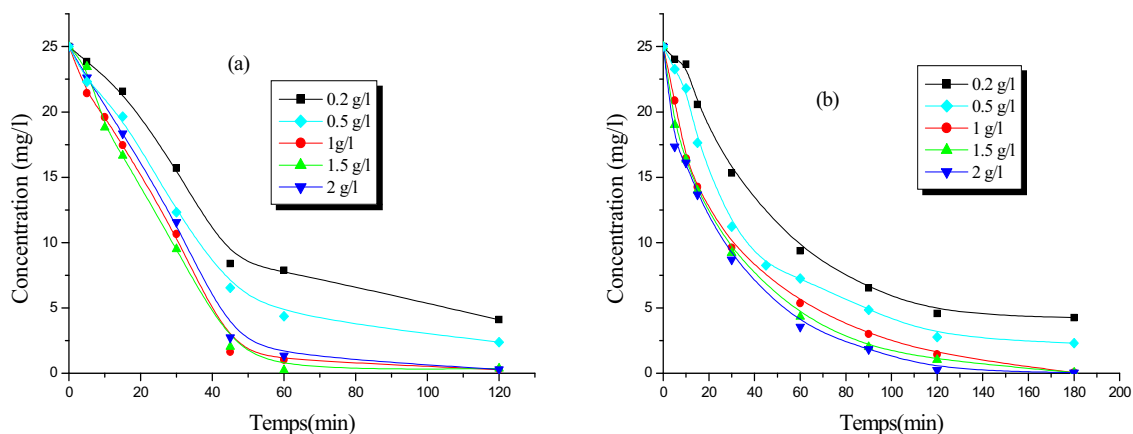


Figure IV-4: Influence de la concentration de TiO₂PC500 sur la photocatalyse d'une solution du VM et BCP (25 mg. L⁻¹) ; $\lambda_{irr} = 365$ nm. (a) : Vert de méthyle, (b) : Bromocrésol pourpre

Cette représentation montre que dans le domaine des faibles concentrations, la vitesse de dégradation de VM et de BCP augmente avec la concentration en TiO₂. Cette augmentation est observée jusqu'à une concentration d'environ 1 g/l puis pour des concentrations de catalyseur plus élevé, on constate qu'aucun effet positif sur la vitesse n'est observé. On peut déduire que pour notre réacteur, la concentration optimale déterminée est d'environ 1 g/l. Ce fait s'explique par l'augmentation du nombre des particules de TiO₂, par celle du nombre de photons absorbés et aussi par le nombre de molécules de chaque polluant adsorbé. Ainsi, dans les suspensions possédant les concentrations les plus élevées, la dégradation se produit seulement sur les bords du réacteur à cause des effets de dispersion de la lumière. Ce qui entraîne une diminution de l'activité du catalyseur [Rahmanet Muneer., 2005]. Par ailleurs, il convient de signaler que

l'agrégation des particules, peut réduire également l'activité catalytique [Garcia et Takashima., 2003].

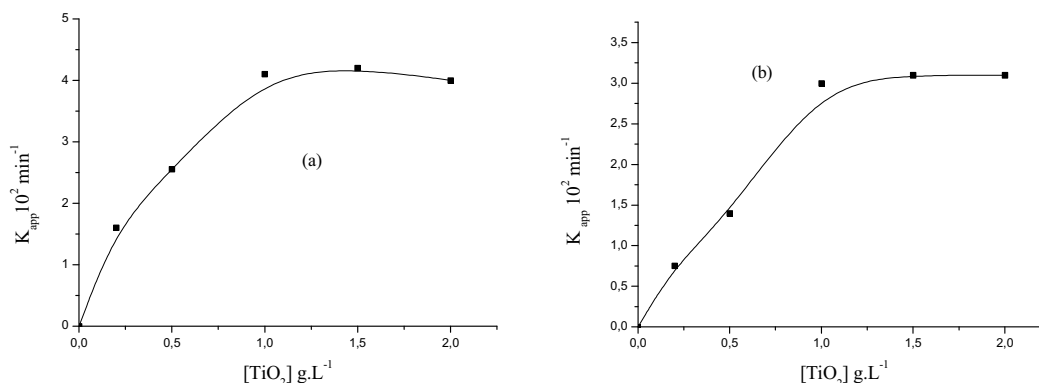


Figure IV-5: Effet de la concentration de TiO₂ sur la constante de dégradation du VM et BCP (25 mg. L⁻¹). λ_{irr} = 365 nm. (a) : Vert de méthyle, (b) : Bromocrésol pourpre

D'autre part, le processus d'absorption qui est caractérisé par la constante de vitesse, augmente graduellement avec la concentration des deux substrats jusqu'à atteindre un plateau d'équilibre (ou zone de saturation) (**Figure IV-5a et b**). Dans ces conditions, les valeurs de ces constantes sont de l'ordre de $4.11 \cdot 10^{-2}$ pour le VM et de $3 \cdot 10^{-2}$ pour le BCP. Des résultats similaires ont été rapportés lors de l'oxydation photocatalytique d'autres colorants [Sioi et al., 2006 ; Bouzaida *et al.*, 2004].

IV-1-2-3-3-Influence de la concentration initiale du colorant

Dans tous les procédés de traitement des eaux, l'effet de la concentration en polluant est d'une importance majeure. Il est donc intéressant d'étudier ce paramètre, étant donné que les concentrations caractéristiques en colorants dans l'eau utilisée par l'industrie textile persistent dans la gamme de 10 à 50 mg. L⁻¹ [Dai *et al.*, 1996 ; Arslan *et al.*, 1999 ; Vautier *et al.*, 2001]. Le but de cet essai est d'abord d'analyser l'influence de la concentration initiale de chaque colorant en solution aqueuse et de faire apparaître l'efficacité du procédé photocatalytique. En effet, comme une certaine part du rayonnement UV peut être absorbée par les molécules de chaque substrat plutôt que par la surface du TiO₂, il est clair que l'efficacité de la photocatalyse dépend de la concentration en colorant.

Des suspensions de TiO₂ PC500 (1 g. L⁻¹) renfermant le Vert de méthyle et le Bromocrésol pourpre à différentes concentrations variant de 10 à 25 mg. L⁻¹, ont été soumises à une irradiation lumineuse de 365 nm en utilisant le même dispositif d'irradiation.

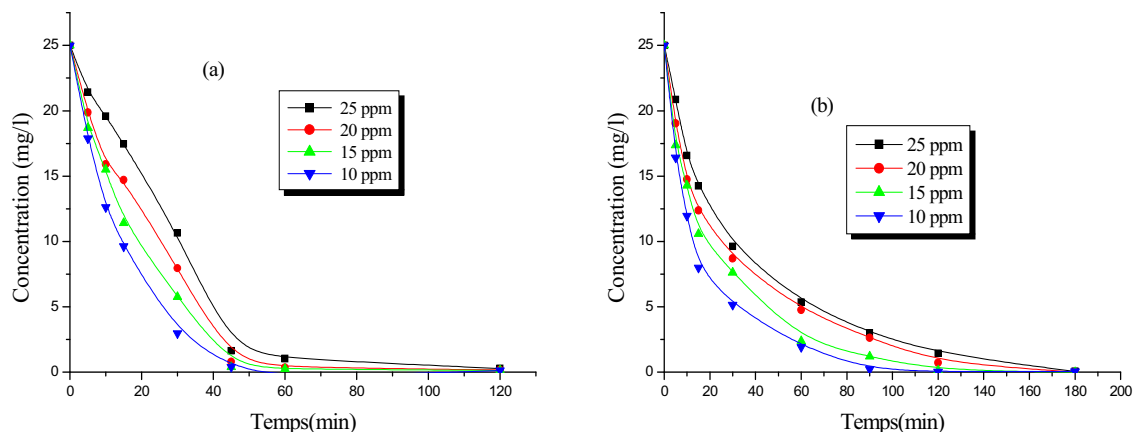


Figure IV-6 : Cinétique de décoloration du VM et BCP à différentes concentrations initiales en présence de TiO_2 (1g. L^{-1}). (a):Vert de méthyle, (b) : Bromocrésol pourpre

La cinétique de la décoloration présentée dans la **Figure (IV-6a et b)**, montre que celle-ci dépend de la concentration initiale de polluant. Le pourcentage d'élimination augmente lorsque la concentration initiale du VM et du BCP diminue. Ce qui s'explique par une forte participation des entités photoactives tels que : les radicaux HO^\bullet , les trous positifs h^+ et l'anion superoxyde $\text{O}_2^{\bullet-}$ et une forte concurrence des deux colorants vis-à-vis de ces mêmes entités. La dégradation du VM et BCP peut être représentée par une loi cinétique de pseudo-premier-ordre. La **Figure (IV-7a et b)**, montre clairement l'effet de la concentration initiale sur la vitesse d'élimination des deux colorants et représente bien ce processus, particulièrement, pour les faibles concentrations de chaque substrat.

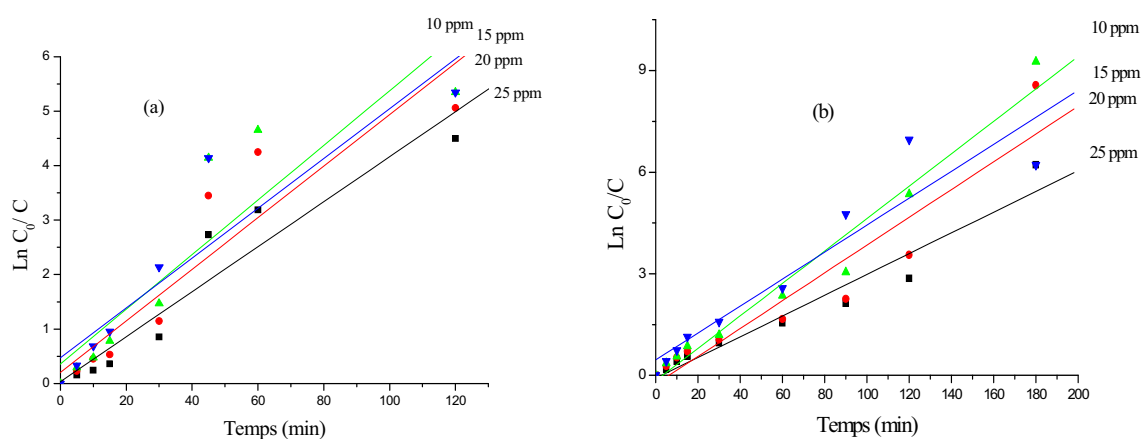


Figure IV-7: Représentation de la dégradation du VM et BCP selon un modèle cinétique de premier ordre apparent, $[\text{TiO}_2\text{PC500}]=1\text{g. L}^{-1}$, $[\text{VM}]$ et $[\text{BCP}]$ variant entre 10 et 25 mg. L^{-1})
(a) : Vert de méthyle, (b) : Bromocrésol pourpre.

Selon les Tableaux IV-2 et IV-3, la constante de vitesse de dégradation diminue lorsque la concentration du substrat augmente.

Tableau IV-2: Constantes de vitesse apparente de dégradation du VM par photocatalyse, ($[\text{TiO}_2] = 1 \text{ g. L}^{-1}$; $[\text{VM}]_0 = 10 \text{ à } 25 \text{ mg. L}^{-1}$).

Concentration du VM (mg. L ⁻¹)	Constante apparente (min ⁻¹)
10	$5.01.10^{-2}$
15	5.10^{-2}
20	$4.7.10^{-2}$
25	$4.1.10^{-2}$

Tableau IV-3: Constantes de vitesse apparente de dégradation du BCP par photocatalyse, ($[\text{TiO}_2] = 1 \text{ g. L}^{-1}$; $[\text{BCP}]_0 = 10 \text{ à } 25 \text{ mg. L}^{-1}$).

Concentration du VM (mg. L ⁻¹)	Constante apparente (min ⁻¹)
10	$4.9.10^{-2}$
15	$4.7.10^{-2}$
20	$4.1.10^{-2}$
25	3.10^{-2}

a- Etude du modèle Langmuir – Hinshelwood (L-H)

La photocatalyse est une des formes de catalyse hétérogène en présence de lumière mettant en jeu un processus de transfert électronique, bien décrit par le modèle de Langmuir-Hinshelwood (L-H) où les hypothèses fondamentales sont les suivantes [Chergui-Bouafia., 2007]:

- l'adsorption des molécules organiques obéit au modèle d'adsorption de Langmuir: lequel est défini par une monocouche, une surface homogène et sans aucune interaction entre les molécules adsorbées.
- les étapes d'adsorption et de désorption sont rapides par rapport à la réaction chimique, où celle-ci est l'étape limitante.
- la transformation chimique n'implique que des espèces adsorbées et des sites libres.

Le modèle cinétique de Langmuir-Hinshelwood est largement admis pour décrire la cinétique de réaction de l'oxydation photocatalytique des polluants organiques [Sauer *et al.*, 2002 ; So *et al.*, 2002 ; Poullos *et al.*, 2003 ; Senthilkumaar *et al.*, 2006]. Le modèle permet d'évaluer la vitesse de dégradation d'un polluant organique à différentes concentrations. La vitesse de la réaction s'écrit:

$$v_o = \frac{k.K.[Colorant]_o}{1+K.[Colorant]_o} \quad \text{IV-1}$$

Où:

v_o : vitesse initial de la réaction de dégradation.

k : la constante de la vitesse de réaction.

K : le coefficient d'équilibre d'adsorption sous irradiation.

$[Colorant]_o$: la concentration initiale du colorant.

Soit, en linéarisant:

$$\frac{1}{v_o} = \frac{1}{k.K [Colorant]_o} + \frac{1}{k} \quad \text{IV-2}$$

Les constantes cinétiques du modèle de Langmuir-Hinshelwood sont déterminées par la représentation graphique de cette équation.

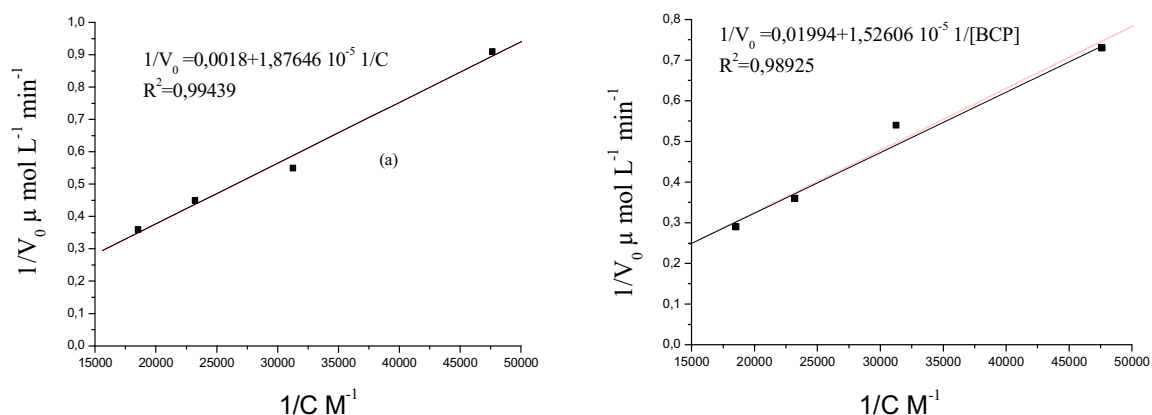


Figure IV-8: Application du modèle de L-H à la cinétique de disparition du VM et BCP.

$[TiO_2PC500] = 1 \text{ g. L}^{-1}$, (a): Vert de méthyle (b): Bromocrésol pourpre.

Les valeurs de l'ordonnée à l'origine ($1/k$) et de la pente ($1/ k.K$) peuvent être déterminées à partir du tracé de $1/v_o = f(1/ [colorant]_o)$. Pour nos conditions expérimentales, les valeurs obtenues de k et de K sont de : $5.55 \cdot 10^{-4} \text{ mol. L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ et de $9,63 \cdot 10^7 \text{ L. mol}^{-1}$ pour le VM et de $5.01 \cdot 10^{-5} \text{ mol. L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ et de $1.3 \cdot 10^7 \text{ L. mol}^{-1}$ pour le BCP. Il est à noter que k correspond à la vitesse de dégradation de colorant à la surface du TiO_2 et K correspond à la constante d'équilibre de la photoadsorption des colorants [Djebbar., 2002].

IV-1-2-3-4- Effet de la température

La réaction photocatalytique est souvent indépendante de la température à cause de la bande interdite élevée du TiO_2 anatase (3,2 eV). L'activation de TiO_2 est un processus photonique et non thermique. L'énergie d'activation vraie est nulle, bien que l'énergie d'activation apparente soit très faible (quelques J mol^{-1}) pour un intervalle de températures compris entre 20°C et 80°C [Bouanimba ., 2014].

L'effet de la température sur le processus de dégradation photocatalytique a été étudié pour les deux colorants (VM et BCP) dans une gamme de température comprise entre 20 et 60°C , pour une concentration initiale constante de chaque colorant (25 mg L^{-1}), à pH naturel, pour une quantité en $\text{TiO}_2\text{PC500}$ égale à 1 g. L^{-1} et pour un flux photonique constant ($2,5 \text{ mW cm}^{-2}$). Le **Figure (IV-9a et b)** montre l'évolution de la vitesse de photodégradation de chaque colorant à différentes températures et en présence de $\text{TiO}_2\text{PC500}$. On remarque que quelle que soit la température, la dégradation des deux colorants suit une loi cinétique de pseudo-premier-ordre (**Figure IV-9a et b en insertion**).

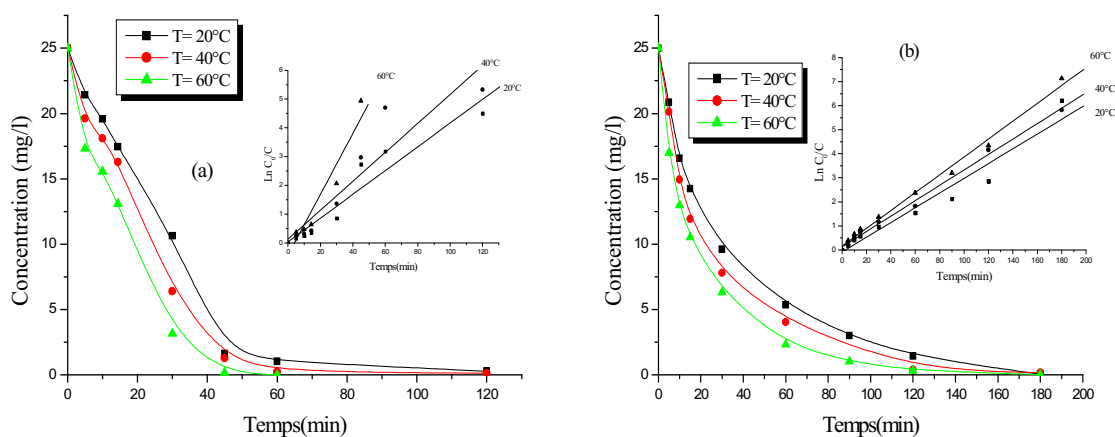


Figure IV-9 : Effet de la température sur la décoloration du VM et du BCP par le système TiO_2/UV , $[\text{VM}] = [\text{BCP}] = 25 \text{ mg. L}^{-1}$, $\text{TiO}_2 \text{ PC500}$ (1 g. L^{-1}). **En insertion :** linéarisation du modèle cinétique utilisé au cours des processus de décoloration des deux colorants (pseudo-premier ordre). (a): Vert de méthyle (b) : Bromocrésol pourpre.

On remarque que la température affecte positivement la vitesse de dégradation des deux colorants. Aussi, l'augmentation de la température augmente la quantité adsorbée des deux colorants sur le catalyseur $\text{TiO}_2\text{PC500}$ et qu'il ya une grande corrélation entre la capacité d'adsorption et la vitesse de dégradation de ces deux colorants avec la variation de la

température. Des résultats semblables ont été établis par certains auteurs [Hofstadler *et al.*, 1994; Barka., 2008]. Une façon de bien contrôler cet effet, est de calculer l'énergie d'activation en utilisant la loi d'Arrhenius laquelle est définie précédemment par la relation suivante (Chapitre III, paragraphe III-1-5-3) :

$$k=A.\exp (-E_a/RT) \quad \text{IV-3}$$

On rappelle que sa transformée logarithmique est de:

$$\text{Ln } k= \text{Ln } A-E_a/RT \quad \text{IV-4}$$

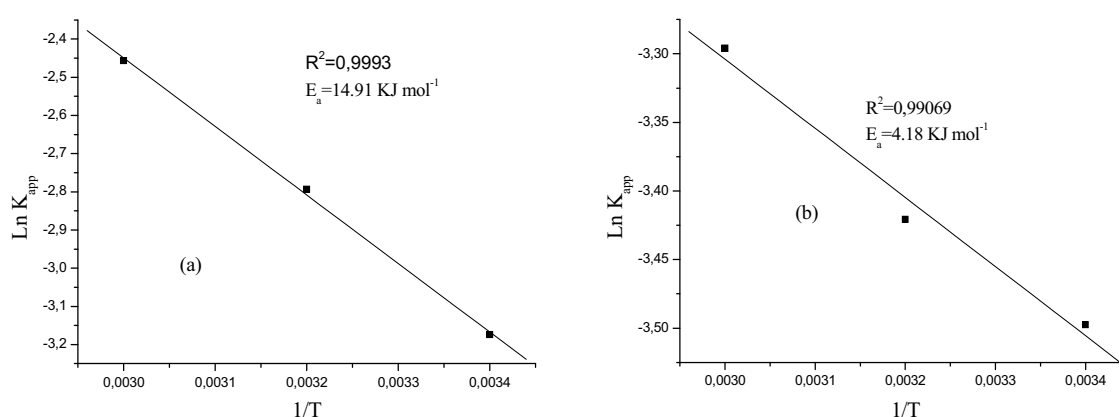


Figure IV-10 : Graphe d'Arrhenius de la constante de vitesse de disparition du Vert de méthyle et du Bromocrésol pourpre.

La **Figure (IV-10a et b)**, montre que la transformée logarithmique de la constante de vitesse de disparition est proportionnelle à l'inverse de la température dans le domaine étudié. La pente de la droite nous permet de déduire l'énergie d'activation apparente qui est de l'ordre de 14.91 kj. mol⁻¹ pour le VM et de 4.18 kj. mol⁻¹ pour le BCP. Ces valeurs sont en accord avec les résultats obtenus pour des réactions photocatalytiques [Daneshvar *et al.*, 2002 ; Zhang *et al.*, 2001; Daneshvar *et al.*, 2004 ; Fassi., 2014 ; Bouanimba., 2014]. Ainsi, elle est également du même ordre de grandeur que celle du naphthalène [Lair *et al.*, 2007], du 4-nitrophénol [Li *et al.*, 2001] et du phénol [Okamoto *et al.*, 1985].

D'autre part, ces valeurs montrent que les étapes d'activation thermique sont négligeables et que dans le domaine de température étudié, la variation de celle-ci affecte peu le processus. Le système photocatalytique ne requiert pas de chaleur et que l'irradiation photocatalytique du TiO₂

est la source primaire de la génération des paires électron/trou positif à une température ambiante, car la bande d'énergie gap est trop élevée pour être surmontée par l'activation thermique [Chen *et al.*, 1998].

IV-1-2-3-5- Influence du pH initial

L'eau usée des industries textiles présente habituellement beaucoup de valeurs de pH. Ce paramètre joue un rôle important dans les caractéristiques des rejets de ces industries et de la génération des radicaux hydroxyles [Neppolian *et al.*, 2002]. Le pH est l'un des paramètres physico-chimiques du milieu réactionnel ayant le plus d'impact sur le procédé photocatalytique. Il affecte à la fois la charge de surface des particules du photocatalyseur, la taille de ses agrégats, l'énergie des bandes de conduction et de valence, les équilibres des réactions radicalaires et éventuellement la nature des espèces à dégrader [Cazoir., 2011].

L'influence du pH sur les cinétiques de décoloration des deux substrats par photocatalyse, a été étudiée dans des milieux de différents pH: à pH naturel (5.8 pour le VM et 4.5 pour le BCP), près du point de charge zéro du semi-conducteur (6,2), en milieu acide (pH=2) et en milieu basique (10.5). 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 à 365 nm pour des solutions de concentration initiale identique en VM et BCP : 25 mg. L⁻¹ et en présence de 1g. L⁻¹ de TiO₂ PC500. La **Figure (IV-11a et b)** permet de comparer les taux de décoloration du VM et de BCP pour différentes valeurs de pH.

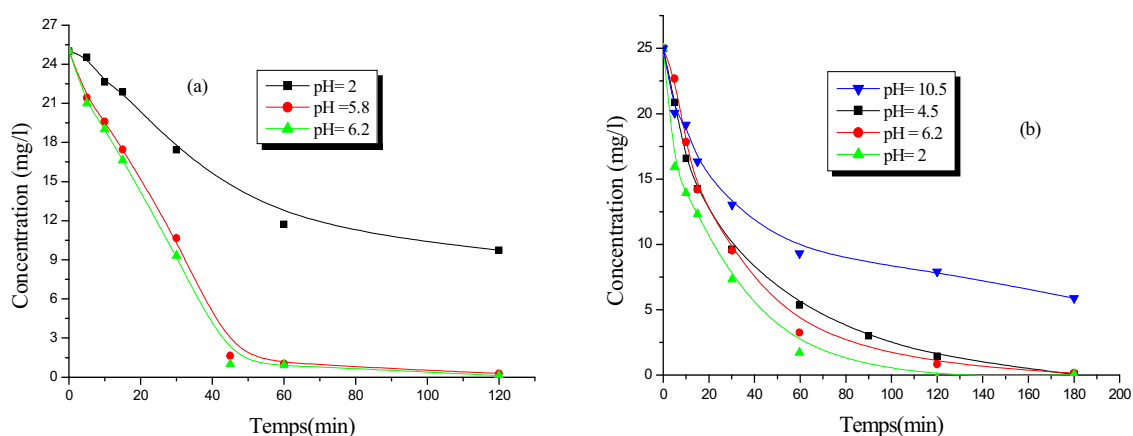


Figure IV-11: Influence du pH sur la photocatalyse du [VM] = [BCP]=25 mg. L⁻¹ en présence de TiO₂ PC 500 (1g. L⁻¹). (a): Vert de méthyle (b) : Bromocrésol pourpre.

D'après ces résultats on constate que :

- pour le VM, le processus est faible à pH acide et est constant dans un domaine de pH compris entre 5,8 et 6,2. Cette étude n'est pas possible à pH basique du fait de sa disparition (décoloration).

- pour le BCP ce même processus est rapide à pH acide, moins rapide à pH basique et est constant pour pH compris entre 4,5 et 6,2.

L'interprétation des effets du pH sur l'efficacité du processus de dégradation photocatalytique de ces deux colorants, est difficile à établir en raison de la diversité des rôles joués par ce paramètre où il peut être lié à l'état d'ionisation de la surface du catalyseur selon les réactions suivantes [Habibi *et al.*, 2005 ; Konstantinou *et al.*, 2004] :



La distribution des espèces chimiques en fonction du pH est la suivante :

PH	Espèce Chimique
pH < 3	TiOH ₂ ⁺ ≥ 20 %
3 < pH < 10	TiOH ≥ 80 %
pH > 10	TiO ⁻ ≥ 80 %

La surface de TiO₂ est positivement chargée dans des milieux acides (pH < pH_{PZC}) et négativement chargée dans des conditions basiques (pH > pH_{PZC}). De plus, on rappelle que le point de charge zéro (pzc), existe à pH= 6,2 pour le TiO₂PC500 [Gumy *et al.*, 2006 a].

En milieu acide, les radicaux hydroxyle peuvent être constitués par réaction entre les ions hydroxyles et les trous positifs; alors qu'en milieu basique, ces radicaux [•]OH sont plus facilement produits par oxydation d'ions hydroxyles disponibles sur la surface de TiO₂.

Pour le VM et puisque le colorant a une structure cationique (c.-à-d. chargé positivement), le processus de décoloration de ce substrat a été faible en milieu acide (**Figure IV-11a**). De plus, en milieu basique (pour pH > 10.5) cette décoloration est totale.

Pour le BCP (chargé négativement) et à un pH tel que : pH < pH_{PZC} (milieu acide), une forte adsorption de ce colorant sur les particules de TiO₂ PC500 est observée laquelle est attribuée probablement, à l'attraction électrostatique de la charge positive de TiO₂ (TiOH₂⁺) et de la charge négative de la forme anionique de colorant. Les changements dans la spéciation de ce colorant

qui sont représentés par la protonation ou la déprotonation de ce substrat, peuvent changer les caractéristiques d'adsorption et l'activité d'oxydoréduction. Dans la solution basique, il y a une répulsion Coulombienne entre la surface chargée négativement du semi conducteur et du colorant sous sa forme anionique. Ce qui diminue donc la photo-oxydation dans ces conditions [Habibi *et al.*, 2005 ; Konstantinou *et al.*, 2004 ; Bouanimba., 2014].

IV-1-2-3-6-Influence des anions inorganiques

A travers cette étude, on va essayer de montrer l'effet éventuel d'ions inorganiques, sur la cinétique de la décoloration du VM et de BCP en présence de TiO₂ PC500.

Pour évaluer l'importance de la présence des anions dans le milieu, un mélange de chaque colorant VM ou BCP et de TiO₂ PC500, a été irradié en présence des sels inorganiques, tels que les chlorures et les sulfates à température ambiante et à pH naturel du mélange.

a-Effet des chlorures

La Figure (IV-12a et b), montre l'effet inhibiteur des ions chlorures, sur la réaction de photodégradation des deux colorants (VM et BCP) en présence de TiO₂ PC500.

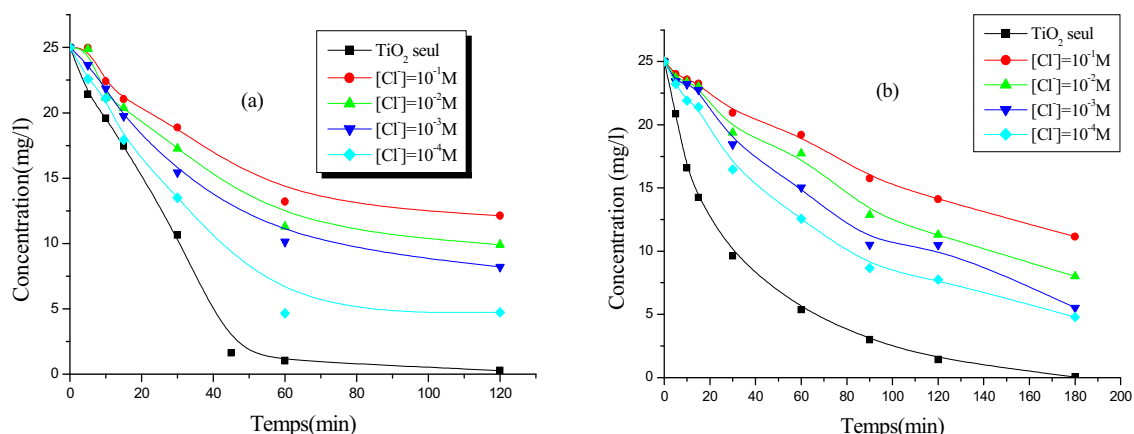
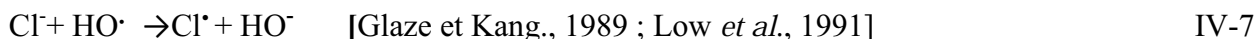


Figure IV-12: Influence des anions Cl⁻ sur la disparition du VM et de BCP (25 mg. L⁻¹) en présence de TiO₂PC500 (1 g. L⁻¹). (a): Vert de méthyle (b): Bromocrésol pourpre

En présence des ions chlorures, on constate que la vitesse de la décoloration du VM et de BCP diminue progressivement avec l'augmentation de la concentration du chlorure de sodium. Cet 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 [Lowet *et al.*, 1991 ; Lucas Vaz *et al.*, 1998 ; Qourzal *et al.*, 2007 ; Alahiane *et al.*, 2013]. De plus, il convient de mentionner que les ions chlorure peuvent ralentir la cinétique de la réaction par piégeage d'espèces oxydantes (les radicaux hydroxyle) selon la réaction suivante [Assabbane *et al.*, 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 étant des substances très nuisibles [Kiwi *et al.*, 2000].

b- Effet des sulfates

Des irradiations ont été faites en présence de diverses concentrations en sulfates. Les résultats de la **Figure (IV-13a et b)**, montrent clairement que lorsque les concentrations sont très élevées, le pourcentage de décoloration des deux colorants diminue. Ce fait, a pu être attribué à une adsorption concurrentielle entre le colorant et les anions.

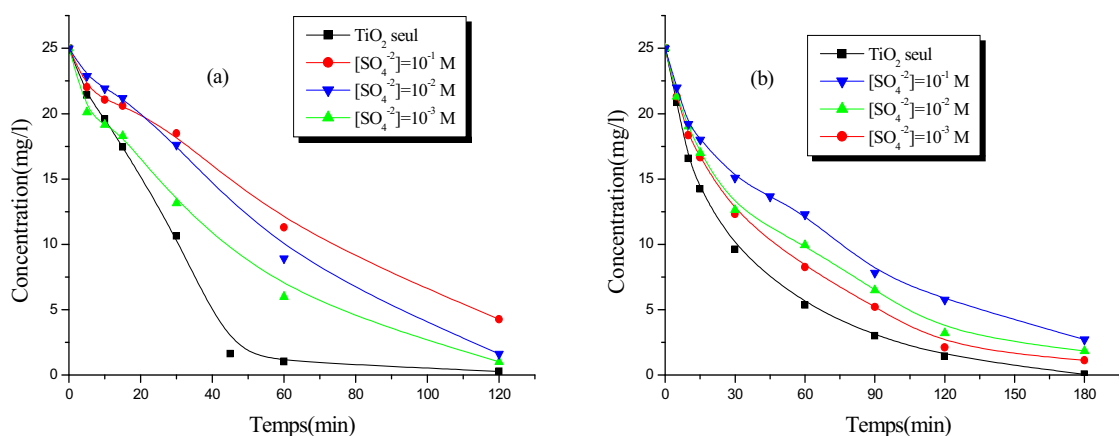


Figure IV-13 : Influence de la concentration en Na_2SO_4 sur la cinétique de dégradation du VM et BCP (25 mg. L^{-1}) en présence de $\text{TiO}_2 \text{ PC500}$ (1 g. L^{-1}). (a): Vert de méthyle
(b) Bromocrésol pourpre

IV-1-2-3-7-Effet de l'ajout d'accepteur d'électron (H_2O_2)

Le peroxyde d'hydrogène est meilleur accepteur d'électrons que l'oxygène. Ainsi l'énergie minimum requise à la réduction de l'oxygène pour réduire des radicaux hydroxyles est de 3,0 eV alors que celle de H_2O_2 est de 2,2 eV [Rivas *et al.*, 2001].

La concentration des deux colorants étant fixée à 25 mg L⁻¹, nous avons fait varier celle du H₂O₂ de 10⁻⁴ à 10⁻¹ M. La **Figure (IV-14a et b)**, montre que l'introduction de H₂O₂ dans le milieu réactionnel accélère la dégradation photocatalytique des deux colorants pour des concentrations en H₂O₂ comprises entre 10⁻² et 10⁻⁴M.

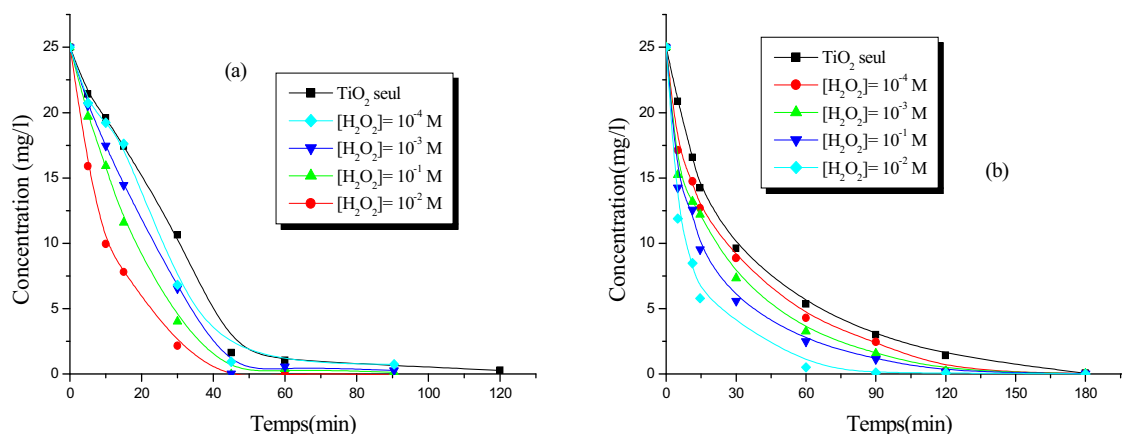
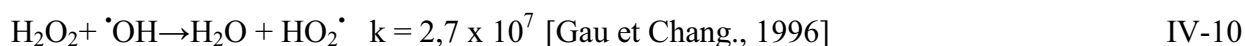


Figure IV-14 : Influence de l'ajout de H₂O₂ sur la cinétique de décoloration de VM et BCP [VM]= [BCP] = 25mg.L⁻¹ en présence de TiO₂ PC500 (1g. L⁻¹). (a): Vert de méthyle (c) : Bromocrésol pourpre.

L'augmentation graduelle de la concentration du peroxyde d'hydrogène permet la production d'une quantité plus élevée de radicaux hydroxyles nécessaires à l'oxydation de la matière organique [Daneshvar *et al.*, 2003; Chu et Wong., 2004 ; Berberidou *et al.*, 2009 ; Bouanimba., 2014]:



L'effet de H₂O₂ sur la cinétique de dégradation, n'est pas toujours positif et cela dépend du système étudié. Ainsi on remarque que pour une grande concentration en peroxyde d'hydrogène, plusieurs auteurs [Chen et Cao., 2002 ; Chu et Wong., 2004 ; Daneshvar *et al.*, 2003; Legrini *et al.*, 1993 ; Malato *et al.*, 1998] ont observé une inhibition des cinétiques de la photodégradation. Cela est du à la consommation des radicaux $\cdot\text{OH}$ et à la formation des radicaux $\text{HO}_2\cdot$ lesquels sont beaucoup moins réactifs. Ce comportement est illustré par les équations suivantes, comme :



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

IV-1-2-3-8- Effet d'un piège à radicaux

Il est bien connu, que les alcools agissent comme pièges pour les radicaux $\cdot\text{OH}$, lors des transformations se produisant en milieu homogène et hétérogène, associées ou non au rayonnement. Ils permettent ainsi de confirmer le rôle joué par ces entités dans les processus d'oxydation ou de photooxydation. Les données bibliographiques, indiquent que le choix est porté généralement sur l'éthanol, l'isopropanol et le ter-butanol en raison, de leur forte réactivité vis-à-vis des radicaux hydroxyles. Dans ce paragraphe, nous nous sommes proposé de tester un de ces alcools dans leur rôle de piège à radicaux lors de la photocatalyse de VM et de BCP.

Des solutions du VM et de BCP ont été irradiées en présence de TiO_2 PC500 et en ajoutant de faibles quantités (2%) du tertio-butanol utilisé comme piège à radicaux hydroxyle afin d'évaluer la participation de ces derniers au processus photocatalytique. La **Figure (IV-15a et b)**, montre l'effet d'inhibition ou de ralentissement pour l'addition de cet alcool. On peut conclure, que le processus de décoloration photocatalytique, pourrait se produire selon deux phases : une première, majoritaire qui est attribuée aux radicaux $\cdot\text{OH}$ et une seconde, minoritaire qui est attribuée aux trous positifs (h^+) formés par l'irradiation de la surface de photocatalyseur comme rapporté par des données bibliographiques [Richard et Boule., 1994; Draper et Fox., 1990]. Effectivement, on a constaté qu'au bout de 60 minutes d'irradiation, 37.28 % et 28.48 % du VM et de BCP ont disparu respectivement en présence de 2 % de tertio-butanol alors qu'en absence d'alcool la disparition a été de : 95.88 % et de 78.86% pour ce même temps d'irradiation. Ce qui confirme la participation des trous positifs et des radicaux $\cdot\text{OH}$ dans le processus photocatalytique de l'élimination des deux colorants.

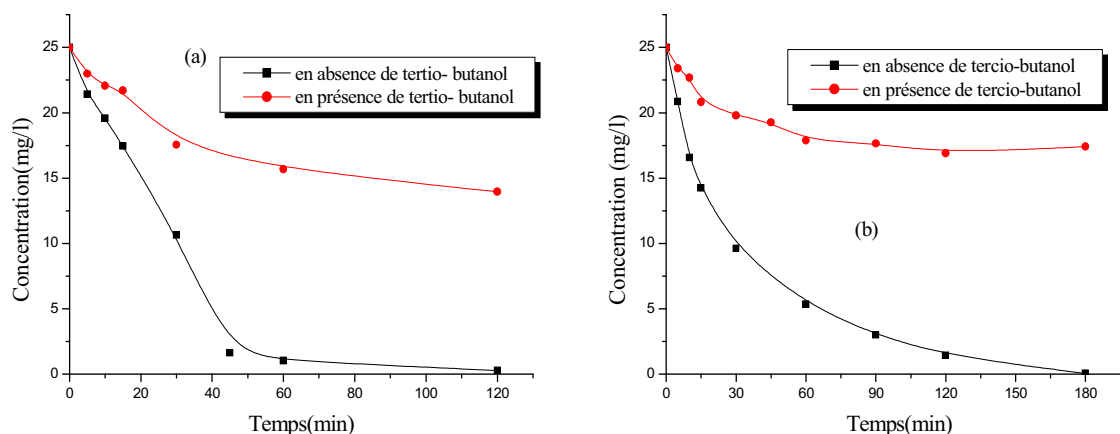


Figure IV-15: Influence du tertio-butanol sur la cinétique de phototransformation du VM et de BCP (25 mg. L^{-1}) en présence de TiO_2 PC500 (1 g. L^{-1}). (a): Vert de méthyle (b): Bromocrésol pourpre.

IV-1-2-3-9- Effet de l'énergie solaire

La photodégradation des polluants en utilisant le TiO_2 PC500 en présence de la lumière solaire, peut donner un procédé économiquement viable puisque l'énergie solaire est une source d'énergie naturelle, abondante non polluante et gratuite. De plus, cette énergie peut être utilisée à la place des sources de lumière artificielle qui ont besoin d'une haute puissance électrique et peuvent être de ce fait très dangereuses et très coûteuses. Dans les pays tropicaux comme l'Algérie, la lumière intense du soleil est disponible presque toute l'année et celle-ci pourrait être efficacement utilisée pour la destruction photocatalytique des polluants dans les eaux usées. Dans le cas d'une grande surface exigeant une dégradation photocatalytique, la lumière solaire serait la source ultime. Par conséquent, pour étudier la relation entre l'irradiation lumineuse et la dégradation du substrat, la lumière est comparée entre celle du soleil et celle d'une source de lumière artificielle. L'effet de la lumière UV (à 365 nm) et de l'irradiation solaire sur la décoloration des deux colorants (VM et BCP), ont été étudiées à une concentration identique : 25 mg L^{-1} , en présence de 1 g. L^{-1} du catalyseur et à leur pH naturel respectif. Les résultats expérimentaux sont reportés dans la **Figure (IV-16a et b)**.

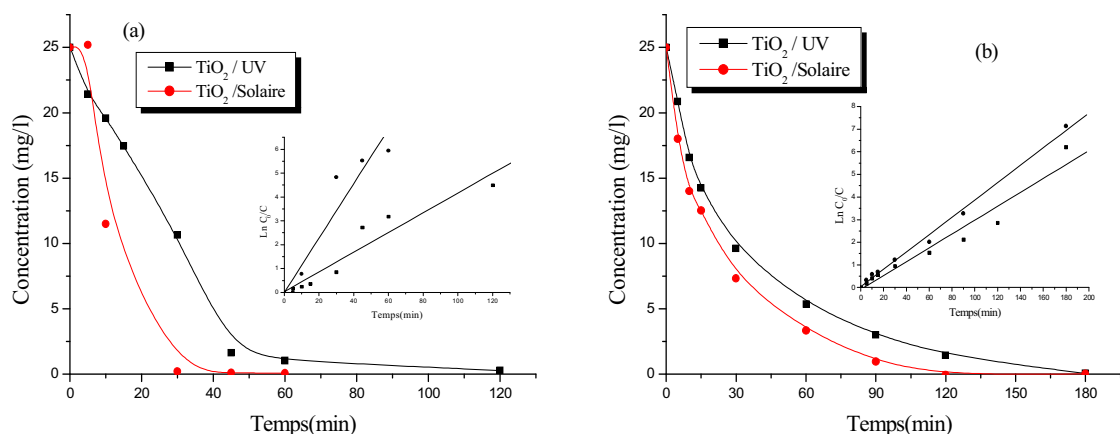


Figure IV-16 : Décoloration du VM et de BCP par l'énergie solaire en présence de TiO₂ PC 500 1 g. L⁻¹ T : 36°C, Flux photonique à 365 nm : 2,112 mW/ cm² (20/06/2011).

En insertion : linéarisation du modèle cinétique utilisé au cours des processus de décoloration des deux colorants (pseudo-premier ordre). (a) : Vert de méthyle (b): Bromocrésol pourpre

Les résultats acquis montrent une décoloration rapide du VM et du BCP comparativement à celle obtenue en lumière artificielle. Les taux de décoloration sont de l'ordre de : 99,74% en 60 minutes pour le VM et de l'ordre de 100% en 120 minutes pour le BCP. Ce qui pourrait être attribué à une participation importante des radicaux. De plus, ce processus est bien représenté par une cinétique apparente d'ordre 1 avec une constante cinétique de vitesse de 0,1141 min⁻¹ pour le VM et de 0,03835 min⁻¹ pour le BCP. Ceci prouve l'efficacité de la photocatalyse solaire. Compte tenu de ces résultats, on peut dire que le procédé photocatalytique sous l'irradiation solaire est plus performant pour la dégradation des deux colorants (**Figure IV-16a et b en insertion**).

IV-1-2-3-10- Minéralisation des deux colorants

Le processus de minéralisation photocatalytique des deux colorants (VM et BCP) a été étudié en fonction de la demande chimique en oxygène (DCO) afin d'évaluer le taux de la minéralisation et le temps nécessaire pour leurs dégradation complète. L'évolution de la DCO en fonction du temps d'irradiation, a été suivie pour les deux colorants à une concentration initiale de 25 mg L⁻¹, à pH naturel en présence de 1 g. L⁻¹ du catalyseur et à 365 nm. Les valeurs de la DCO mesurées des deux colorants en fonction du temps, sont reportées dans la **Figure (IV-17a et b)**.

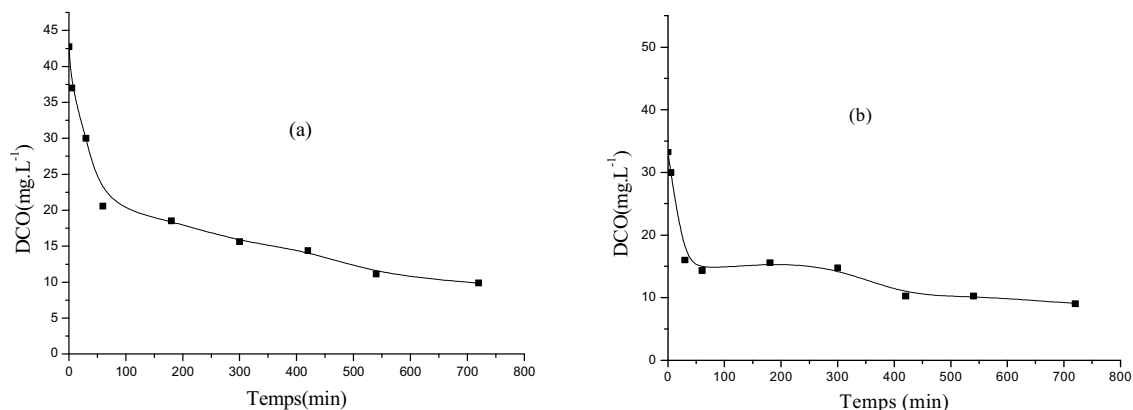


Figure IV-17: Evolution du DCO en fonction du temps lors du traitement par le procédé photocatalytique du VM et de BCP (25 mg. L⁻¹) en présence de TiO₂ PC500 (1 g. L⁻¹),
(a) : Vert de méthyle (b): Bromocrésol pourpre

Il apparait clairement que ces deux colorants se minéralisent au bout d'un temps de réaction assez long (720 minutes) : 76.93% pour le VM et 72% pour le BCP.

La décroissance lente de la DCO montre bien la dégradation des deux colorants et également la diminution de la teneur en matière organique. Cette diminution de la valeur de DCO au début de la réaction qui est relativement lente, est attribuée, principalement, aux sous-produits où ces derniers sont entrés en compétition avec chaque molécule ciblée, et ce, depuis le début de la réaction photocatalytique.

Conclusion

La dégradation des polluants organiques par photocatalyse hétérogène permet d'une façon générale, d'effectuer la destruction totale de la pollution organique en composés minéraux (eau, gaz carbonique et ions minéraux). Cette étude nous a permis de mettre en évidence l'influence de la structure chimique des colorants organiques sur l'efficacité de leur dégradation photocatalytique en présence du photocatalyseur TiO₂ PC500. Les essais menés sur ces deux substrats, ont démontré que ce procédé était plus efficace pour ce processus. Ainsi l'ensemble de ces résultats montre que :

- les capacités photocatalytiques des semi-conducteurs de différents types de TiO₂ de la famille des Tiona (PC 50, 100 et 105), sont moins bonnes que celle de TiO₂ PC500, bien qu'ils présentent des surfaces spécifiques différentes.
- la concentration optimale en TiO₂ PC500 pour notre réacteur est de 1g. L⁻¹.

- la cinétique de disparition du VM et de BCP est correctement décrite par le modèle de Langmuir-Hinshelwood
- la décroissance lente de la DCO confirme que la dégradation des colorants conduit également à la diminution de la teneur en matière organique. Il est intéressant de remarquer que la DCO diminue plus lentement que la décoloration des solutions des colorants étudiés. Une irradiation de longue durée est nécessaire afin d'assurer la minéralisation totale.
- l'étude de dégradation des deux colorants dans des réacteurs cylindriques en Pyrex utilisant le rayonnement solaire, a montré que l'efficacité à cette échelle est plus importante comparativement à celle observée dans les manipulations réalisées à l'échelle du photoréacteur de laboratoire.
- la présence des anions Cl^- et SO_4^{2-} conduit à une inhibition partielle de la dégradation du VM et de BCP. Ce résultat serait attribué soit à une compétition de réaction de deux colorants vis-à-vis des radicaux hydroxyles, soit à une concurrence d'adsorption de ces deux polluants.
- la température affecte positivement la vitesse de dégradation des deux colorants. Par ailleurs, l'augmentation de la température augmente la quantité adsorbée des colorants sur le catalyseur où l'on observe une corrélation satisfaisante entre la capacité d'adsorption et la vitesse de dégradation de ces colorants avec la variation de la température.
- l'inhibition significative de la réaction photocatalytique par l'addition du tertio-butanol confirme que la voie majoritaire de la dégradation des colorants est due aux radicaux $\cdot\text{OH}$ formés par l'irradiation de la surface du photocatalyseur.
- l'addition de H_2O_2 dans la solution 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.

IV-2- Transformation des deux colorants (VM et BCP) par l'oxyde de Zinc (ZnO)

L'oxyde de zinc (ZnO) est un semi-conducteur qui a été étudié dans les années 70. L'étude et le développement de ce semi-conducteur sont d'actualité en raison de ses propriétés comme : sa grande énergie de liaison d'excitation, sa structure cristallographique de type hexagonal compacte stable et enfin sa non-toxicité [Formenti *et al.*, 1970 ; Ozerov *et al.*, 2000 ; Faÿ., 2003 ; Peternel *et al.*, 2007]. De plus l'oxyde de zinc est très absorbant à des longueurs d'onde inférieures à 380 nm, lui conférant ainsi un grand rôle en photocatalyse [Iacoste *et al.*, 1987].

IV-2-1-Adsorption des deux colorants (VM et BCP) sur l'oxyde de Zinc (ZnO)

Avant de procéder à l'étude photocatalytique de la décoloration du VM et du BCP par ZnO/ UV, nous avons jugé utile de vérifier d'abord, la capacité d'adsorption du ZnO vis-à-vis des deux substrats en l'absence de rayonnement UV. Pour ce faire, nous avons suivi l'évolution de ce processus pour un temps de 180 minutes et pour les conditions expérimentales suivantes: [VM]=[BCP]= 25 mg. L⁻¹, T = 20°C et [ZnO]= 1g/l ($v_{ag} = 500$ tours/minutes).

Les résultats obtenus, ont montré que la capacité de l'adsorption du BCP sur ce semi conducteur, a été très faible (de l'ordre de 9%) pour ce temps de réaction, contrairement au VM où celle-ci a été de 92% pour ce même temps. Ceci va donc nous permettre, de bien situer l'efficacité propre du système ZnO/ UV vis-à-vis du BCP (**Figure IV-18**).

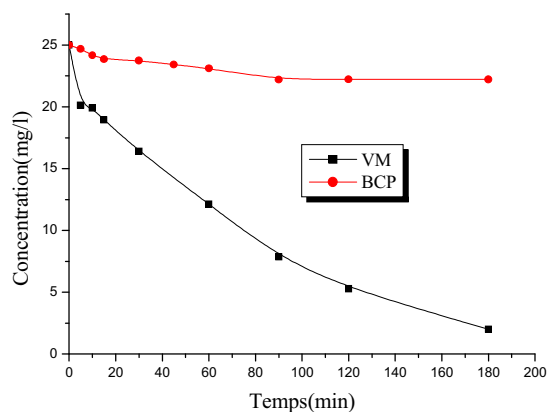


Figure IV-18: Cinétique d'adsorption du VM et du BCP sur ZnO, [VM]= [BCP] = 25 mg. L⁻¹

$$m_{ZnO} = 1g/l ; T^{\circ} = 20^{\circ}C ; V_{ag} = 500 \text{ tours/min}$$

IV-2-2-Etude de l'adsorption du VM sur ZnO

Dans cette partie, nous présentons les résultats relatifs à l'adsorption du vert de méthyle sur le ZnO en poudre. Pour ce faire, nous avons déterminé successivement:

- 1- Le temps de contact nécessaire à l'établissement de l'équilibre ou de saturation du support (adsorbant).
- 2- L'influence de paramètres tels que le pH, la concentration initiale du substrat, le rapport S/L (S=adsorbant, L=adsorbat), la vitesse d'agitation V_{ag} , les sels et la température. Ce qui permettra de bien situer l'efficacité de ce support par rapport à ces paramètres.
- 3- La cinétique d'adsorption qui conduit à la détermination d'une part, l'ordre de la cinétique de rétention de vert de méthyle sur le ZnO ainsi que les constantes de vitesse et d'autre part, aux constantes de diffusion intraparticulaires du substrat.
- 4- Les isothermes d'adsorption qui jouent un rôle important dans la détermination des capacités maximales d'adsorption. Dans notre étude, nous nous intéresserons à quelques modèles comme ceux de Langmuir, Freundlich, Dubinin- Radushkovich et Temkin.

IV-2-2-1-Diffraction de rayons X (DRX)

Les structures cristallines des échantillons préparés ont été analysées par DRX et les résultats sont montrés dans la **Figure (IV-19)**. Le motif DRX de ZnO présente des pics évidents pour l'oxyde de zinc et montre bien que cet oxyde cristallise dans un système hexagonal (JCPDS no.79-0206). Les plus intenses sont localisés à $2\theta = 31,7^\circ$, $2\theta = 34,4^\circ$, $2\theta = 36,6^\circ$, $2\theta = 47,56^\circ$, $2\theta = 56,5^\circ$, $2\theta = 62,7^\circ$, $2\theta = 66,3^\circ$, $2\theta = 67,8^\circ$ et $2\theta = 69^\circ$ [Sun *et al.*, 2015].

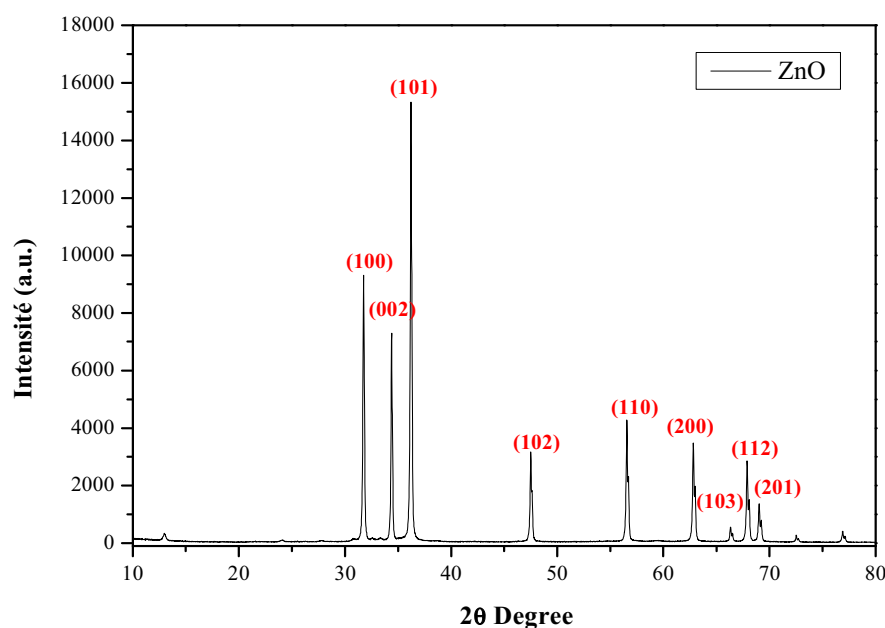


Figure IV-19: Spectre de diffraction des rayons X de l'oxyde de zinc

IV-2-2-2- Spectroscopie d'absorption infrarouge (IR)

Les spectres FITR du VM seul (I), du mélange : VM + ZnO (II) et de la poudre du ZnO (III) sont reportés sur la **Figure (IV-23)**, Il apparait que :

- pour le VM seul, les bandes qui le caractérisent sont celles à 1584 cm^{-1} (vibration de la liaison C=C des noyaux aromatiques), à 2980 cm^{-1} (vibration de valence de la liaison C-H), à 1300 cm^{-1} (vibration de la liaison C-N), à 1650 cm^{-1} (vibration de la liaison C=N) et enfin à 840 et 760 cm^{-1} (vibration de déformation des liaisons C-H des noyaux aromatiques). Outre cela, les bandes observées à 3400 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations de valence des groupements "O-H" de l'eau.
- pour le mélange, les bandes du VM n'apparaissent pas étant donné la faible concentration du colorant utilisée et adsorbée.
- pour la poudre de ZnO, la bande observée à 3400 cm^{-1} est encore une fois de plus attribuée à l'eau physisorbée alors que celle caractérisant cette poudre et devant apparaître vers 440 cm^{-1} [Hasmath Farzana et Sankaran., 2015], n'est pas apparue vu que l'enregistrement de ce spectre a commencé à 550 cm^{-1} .

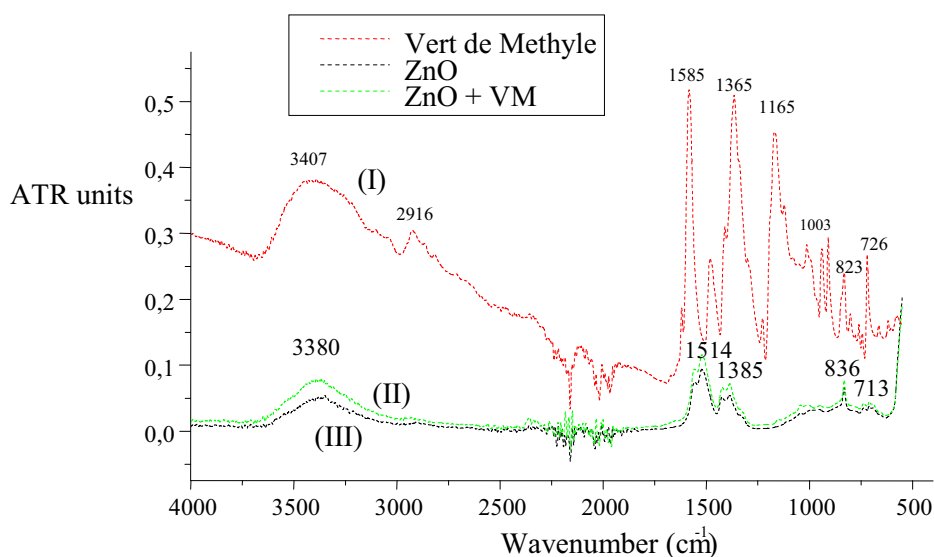


Figure IV-20 : Spectre infrarouge du vert de méthyle, de l'oxyde de zinc+VM et de l'oxyde de Zinc seul.

IV-2-2-3-Etude du temps de contact

L'étude de l'adsorption du VM en poudre de ZnO, implique de toute évidence la détermination du temps de contact qui correspond à un état de saturation du support par le substrat. Elle consiste à mettre en contact, 25 mg. L^{-1} du vert de méthyle et 1 g / l de poudre de ZnO jusqu'à ce

que cet état soit atteint. Les résultats obtenus à la fin de cette expérience, ont montré que ce temps de contact est égal à 180 minutes et correspond à une élimination quasi-totale du colorant : 92% (**Figure IV-21**)

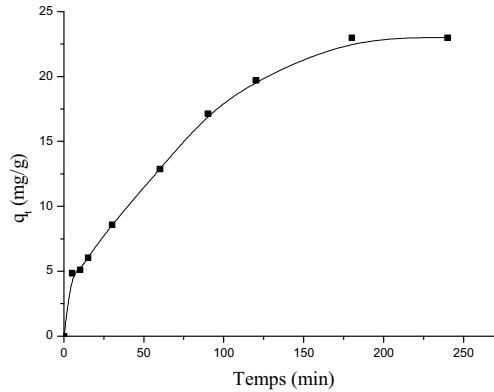


Figure IV-21 : Cinétique d'adsorption du Vert de méthyle sur le ZnO, [VM] = 25 mg. L⁻¹ ;
m_{ZnO} = 1g/l ; T° = 20°C ; V_{ag} = 500 tours/min; pH =7.2

Ainsi, la capacité d'adsorption est déduite à partir de la relation suivante :

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)}{m_{\text{adsorbant}}} V \quad \text{IV-12}$$

Où :

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

C₀ : Concentration initiale (mg/l) à t=0.

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

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

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

La détermination du temps d'équilibre est importante pour le calcul de la capacité d'adsorption maximale et des isothermes d'adsorption lesquelles sont essentielles pour l'identification du type d'adsorption qui peuvent se produire en monocouche ou en multicouche. D'autres facteurs tels que la concentration initiale, la température et l'effet de sel peuvent influencer le processus d'adsorption.

IV-2-2-4- Influence de paramètres sur l'adsorption

IV-2-2-4-1-Influence de la concentration initiale

L'examen de la **Figure (IV-22)**, montre l'influence de la concentration initiale du substrat pour une variation de 8 ppm à 30 ppm. Notons que son augmentation, a également conduit à un accroissement sensible de la quantité absorbée de VM pour la même masse de ZnO. Ce fait, pourrait être dû en partie à une grande disponibilité des sites libres d'adsorption et aussi à un transfert de masse caractérisé par une amélioration du processus d'adsorption [Senthil Kumar *et al.*, 2010]. Par conséquent, nous avons observé une série de courbes superposés en monocouches et qui possèdent le même temps d'équilibre: 180 min.

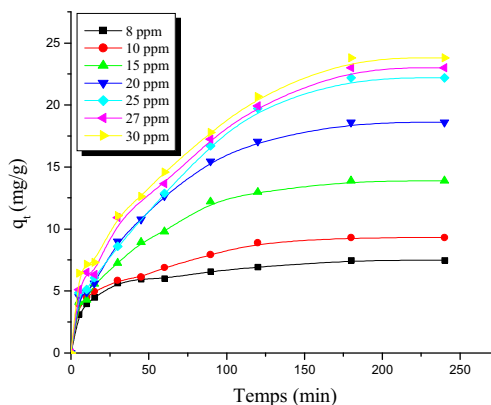


Figure IV-22 : Influence de la concentration initiale du Vert de méthyle, $m_{\text{ZnO}} = 1\text{g/l}$;

$T^\circ = 20^\circ\text{C}$; $V_{\text{ag}} = 500$ tours/min ; $\text{pH} = 7.2$

IV-2-2-4-2- Influence du rapport S/L

L'examen de l'influence du rapport S/L sur la capacité d'adsorption de ZnO, se fait en variant la quantité initiale de l'adsorbant tout en conservant la concentration du colorant constante en solution. Les résultats de la **Figure (IV-23)**, montrent que l'accroissement de la masse de l'adsorbant dans le milieu réactionnel, influe inversement sur la capacité de rétention et par conséquent sur la quantité adsorbée de Vert de méthyle. On peut donc conclure qu'une diminution de la masse du support entraîne une amélioration dans le rendement d'élimination du substrat [Bellir *et al.*, 2005 ; Abdessamed., 2009].

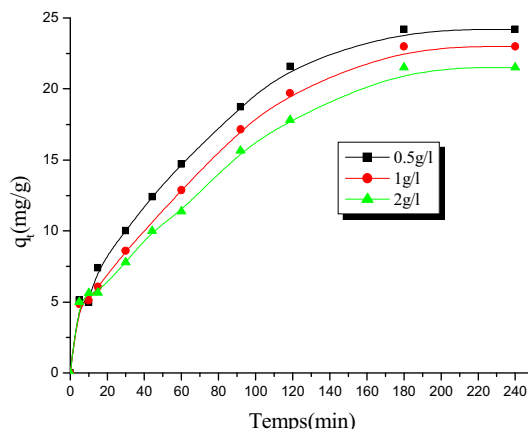


Figure IV-23 : Influence du rapport S/L sur la rétention de Vert de méthyle par ZnO ;
 [VM] = 25 mg. L⁻¹ ; T° = 22°C ; pH=7.2 ; V_{ag} = 500 tours/min

IV-2-2-4-3-Influence du pH

L'influence de ce paramètre a été étudiée expérimentalement, en ajustant les solutions aux valeurs désirées du pH par NaOH (3N) tout en gardant la concentration du substrat constante (25 ppm). En se reportant à la **Figure (IV-24)**, on constate que l'augmentation de pH du milieu considéré, entraîne une faible élévation de la quantité adsorbée de Vert de méthyle sur le ZnO. Ainsi, le palier de saturation obtenu à partir de 180 minutes est sensiblement le même pour les trois valeurs du pH à savoir : 7.2 ; 8.5 et 9.5. Cette faible augmentation peut être expliquée par l'accroissement des sites chargés négativement à la surface du support en raison de la perte des ions H⁺ (Eq IV-13). Ce qui permet l'adsorption de quelques molécules du colorant cationique sur ces sites [Dogan., 2003 ; Ko *et al.*, 2003 ; Ghosh et Bhattacharyya., 2002]. Ces résultats ont été relatés lors de l'adsorption du bleu de méthylène sur la kaolinite [Ghosh et Bhattacharyya., 2002].



IV-13

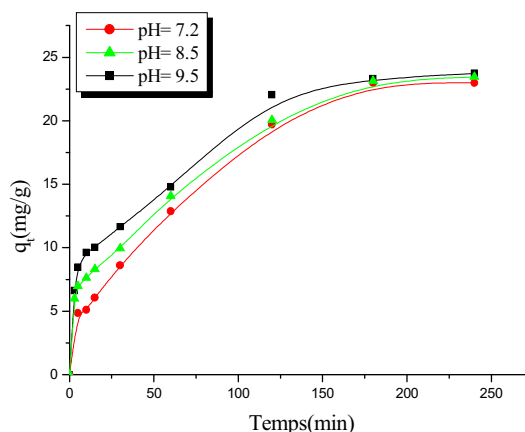


Figure IV-24 : Influence du pH sur la rétention de Vert de méthyle par ZnO

$[VM] = 25 \text{ mg. L}^{-1}$; $m_{ZnO} = 1 \text{ g/l}$; $T^{\circ} = 20^{\circ}\text{C}$; $V_{ag} = 500 \text{ tours/min}$

IV-2-2-4-4-Influence de la vitesse d'agitation (V_{ag})

Les résultats de la variation de la vitesse d'agitation sur la rétention de vert de méthyle par l'adsorbant sont représentés sur la **Figure (IV-25)**. D'après les courbes obtenues, on remarque que la capacité de rétention du colorant augmente légèrement avec la vitesse d'agitation. Ces résultats peuvent s'expliquer par le fait que l'augmentation de la vitesse d'agitation favorise la probabilité de contact du substrat avec le support et par la diminution de l'épaisseur de couche de limite autour des particules d'adsorbants. Ce processus appelé "mixing", favorise largement ce processus d'adsorption [Weber et Digiano., 1996 ; Abdessemed., 2009]. Ces résultats sont similaires à ceux obtenus par Ho et Chiang [Ho et Chiang., 2001] bien que l'adsorption des colorants se produit sur l'argile activé.

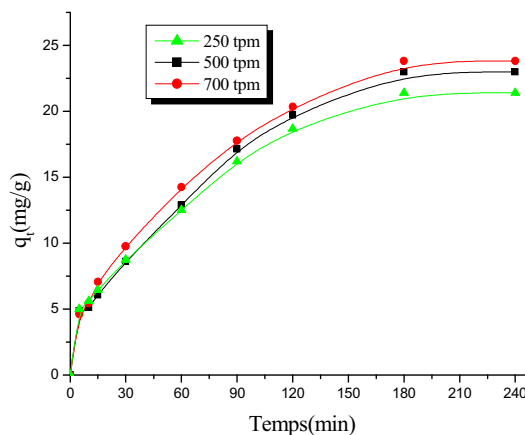


Figure IV-25 : Influence de la vitesse d'agitation sur la rétention de Vert de méthyle par le ZnO,

$[VM] = 25 \text{ mg. L}^{-1}$; $m_{ZnO} = 1 \text{ g/l}$; $T^{\circ} = 20^{\circ}\text{C}$; $\text{pH}=7.2$

IV-2-2-4-5-Influence des sels

Il est bien connu que les eaux naturelles ou contaminées, contiennent des ions à des concentrations variables. Ce sont par exemple: NO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- , NaHCO_3 , CO_2^{-3} , Ca^{2+} ... Afin de comprendre leur impact sur le processus de rétention, des expériences ont été réalisées en mélangeant à chaque solution du substrat (25 mg. L^{-1}), des sels de cations monovalents (NaCl , Na_2SO_4 et NaHCO_3) et de cations bivalents ($\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), à des concentrations pouvant exister dans le milieu. Auparavant, il convient de mentionner que des expériences réalisées en absence du support (ZnO) et en présence de sels comme : NaCl , Na_2SO_4 et $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ pris à des concentrations compris entre 10^{-1} à 10^{-4} M et du substrat à 25 mg. L^{-1} , n'ont conduit à aucune réaction de transformation (substitution ou destruction), pour un temps de réaction de 240 minutes. Des résultats similaires ont été observés en présence de sels tels que: NaHCO_3 et $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ pris à des concentrations faibles ($<10^{-4}$ M). En effet, pour une concentration supérieure à 10^{-4} M, nous avons remarqué une décoloration totale du colorant en présence de ces deux sels (**Figure IV-26a et b**).

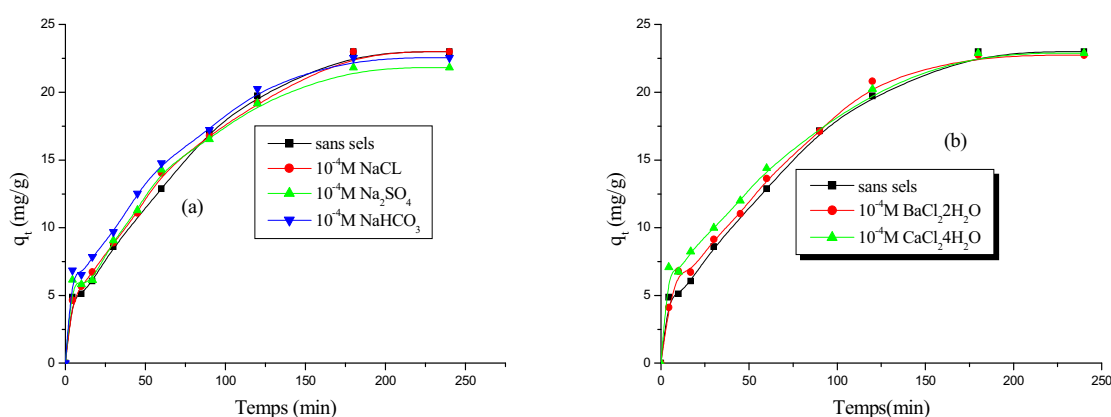


Figure IV-26 : Influence des sels [10^{-4} M] sur l'adsorption de Vert de méthyle sur le ZnO, $[\text{VM}] = 25 \text{ mg. L}^{-1}$; $m_{\text{ZnO}} = 1 \text{ g/l}$; $T^\circ = 20^\circ\text{C}$; $V_{\text{ag}} = 500$ tours/min ; $\text{pH} = 7.2$
(a) : Sels monovalents ;(b) : Sels bivalents

Les résultats obtenus, montrent qu'aucun effet significatif n'a été remarqué dans le processus de rétention, en raison de l'absence de concurrence entre le substrat et les sels pour les sites du catalyseur. Les mêmes résultats ont été obtenus avec du bleu de méthylène [Baghriche *et al.*, 2006].

IV-2-2-4-6- Influence de la température et l'évaluation des fonctions thermodynamiques

a- Influence de la température

La **Figure (IV-27)**, représente l'effet de la température sur l'adsorption de ce colorant. Des expériences sont effectuées pour des valeurs de température égales à 22°C, 30°C, 40°C et 50° C. Les résultats obtenus, nous permettent d'expliquer l'impact de cet effet sur le processus d'adsorption. Une augmentation de ce paramètre, a conduit à une amélioration sensible de la capacité d'adsorption où elle a atteint une valeur de 23,8 mg /g à 50° C. Ce résultat pourrait être attribué à une augmentation de l'activité de surface, facilitant ainsi la fixation de la molécule de colorant via une liaison chimique. On observe également un même comportement, pour les deux dernières courbes. Ce qui pourrait indiquer un processus de chimisorption du VM sur le support utilisé [Bellir *et al.*, 2005].

b- Calcul des fonctions thermodynamiques

Le Calcul de ces fonctions s'effectue en utilisant une régression linéaire $\ln k_d = f\left(\frac{1}{T}\right)$ à des températures différentes. Ce qui a permis l'évaluation des fonctions thermodynamiques: ΔH° , ΔG° et ΔS° et de confirmer la nature du processus de rétention (**Figure IV-27 en insertion**):

$$\frac{q_e}{C_e} = e^{\left(\frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT}\right)} \implies \ln K_d = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad \text{IV-14}$$

K_d : Constant d'équilibre et définie comme :

$$K_d = \frac{q_e}{C_e} \quad \text{IV-15}$$

Où:

q_e : la quantité de substrat à l'état adsorbé à l'équilibre

C_e : la Concentration en état d'équilibre

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \quad \text{IV-16}$$

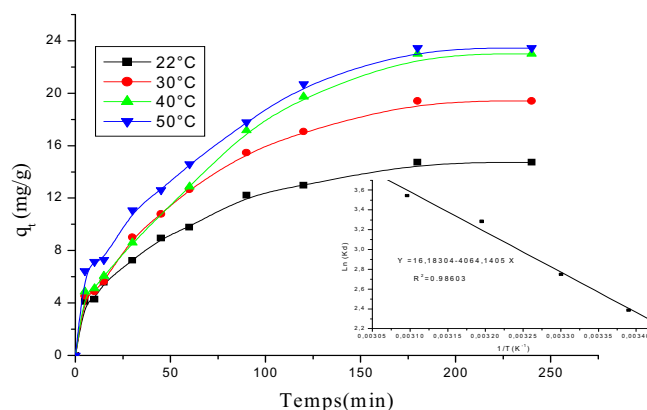


Figure IV-27 : Influence de la température sur l'adsorption de Vert de méthyle sur le ZnO, $[VM] = 25 \text{ mg. L}^{-1}$; $m_{ZnO} = 1 \text{ g/l}$; $T^{\circ} = 20^{\circ}\text{C}$; $V_{ag} = 500 \text{ tours/min}$; $\text{pH} = 7.2$

La **Figure (IV-27)** en insertion, montre que la valeur de ΔH° déduite graphiquement est de l'ordre de $33,78 \text{ k J.mol}^{-1}$.

Il est possible de trouver par un simple calcul les valeurs de ΔS° et ΔG° lesquelles sont récapitulées dans le tableau IV-4

Tableau IV-4: Paramètres thermodynamiques du processus d'adsorption de vert de méthyle sur ZnO à différentes températures

	ΔH° (kJ.mol ⁻¹)	ΔS° (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	ΔG° (J.mol ⁻¹)			
			20°C	30°C	40°C	50°C
ZnO	33,78	133,96	-5470,28	-6809,88	-8149,48	-9489,08

La valeur de ΔH° confirme donc la chimisorption de ce processus tandis que celle de ΔG° montre sa spontanéité.

IV-2-2-5-Etude de la cinétique de rétention

Le processus de rétention du Vert de méthyle sur le ZnO peut être expliqué par différents modèles cinétiques tels que :

- l'équation de Lagergren qui décrit le transfert de masse (ou lois cinétiques du pseudo- premier-ordre).

- l'équation ou loi du pseudo-second-ordre (qui décrit le processus de chimisorption).
- la diffusion intraparticulaire qui décrit l'étape de contrôle par celle-ci.

a-Modèle de pseudo-premier-ordre (équation de Lagergren)

Le transfert de masse, représentant toutes les résistances à l'interface, est généralement décrit par une loi de la cinétique de premier ordre dite de " Lagergren " où l'équation de base et sa forme intégrée, sont exprimées par les relations suivantes [Senthil Kumar *et al.*, 2010]:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 \cdot (q_e - q_t) \quad \text{IV-17}$$

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad \text{IV-18}$$

Où:

q_e : Capacité d'adsorption à l'équilibre.

q_t : Capacité d'adsorption au temps t.

k : représente la constante de vitesse.

La **Figure (IV-28 a)**, représente l'ensemble des valeurs expérimentales de ce processus. Compte tenu de leur répartition, on peut conclure que le modèle cinétique du pseudo-premier ordre ne décrit pas convenablement ce processus dans le domaine des concentrations étudiées.

b-Modèle de pseudo-deuxième-ordre

La vitesse de réaction dans le pseudo-second ordre, dépend de la quantité adsorbée sur la surface d'adsorbant et de la quantité adsorbée à l'équilibre. Le modèle de pseudo-second ordre peut être représentée comme suit ([Ho et Mckay., 1,999 ; Senthil Kumar *et al.*, 2010]):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 \cdot (q_e - q_t)^2 \quad \text{IV-19}$$

k_2 : constante de vitesse d'adsorption du modèle de pseudo-second ordre ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$).

L'intégration de l'équation (IV-19) donne:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad \text{IV-20}$$

La représentation de t/q_t en fonction de temps (t) a conduit à une meilleure représentation linéaire de ce processus pour les concentrations étudiées. Les constantes q_e et k_2 sont calculées à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine respectivement (**Figure IV-28b**).

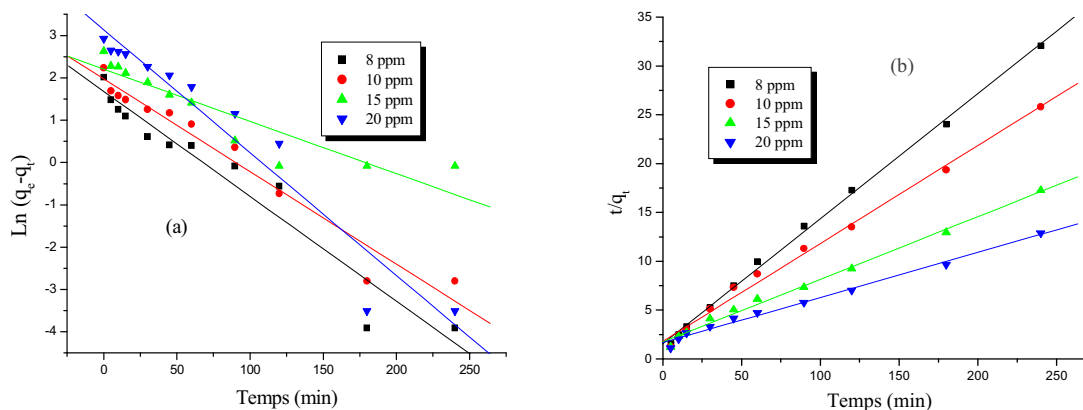


Figure IV-28 : Cinétique d'adsorption de Vert de méthyle sur ZnO (1g. L⁻¹)

(a) Pseudo-premier-ordre, (b) : pseudo-deuxième-ordre

Le tracé linéaire de $\ln(q_e - q_t)$ en fonction du temps, conduit à la détermination de la constante de vitesse k_1 pour différentes concentrations du colorant: 8, 10, 15 et 20 ppm (**Figure IV-28a**). Les valeurs de corrélation R^2 , confirment que ce modèle ne vérifie pas le processus d'adsorption. L'ensemble des résultats sont représentés dans le tableau IV-5.

Tableau IV-5: Paramètres caractérisant l'adsorption de vert de méthyle sur le ZnO selon la loi du pseudo-premier-ordre

Cinétique 1 ^{er} ordre				
C ₀ (ppm)	q _{e(exp)} (mg/g)	q _{e(cal)} (mg/g)	k ₁ (min ⁻¹)	R ²
8	7,5	5,37	0,024	0,937
10	9,3	7,21	0,021	0,957
15	13.89	12.37	0,021	0,987
20	18.63	23,06	0,029	0,936

Les paramètres q_e et k_2 du modèle pseudo-deuxième-ordre sont résumés dans le tableau IV-6.

Tableau IV-6: Paramètres caractérisant la cinétique d'adsorption de vert de méthyle sur ZnO selon le pseudo-second-ordre

Cinétique 2^{ème} ordre				
C₀ (ppm)	q_e (exp) (mg/g)	q_e (cal) (mg/g)	k₂ (g.mg⁻¹mn⁻¹)	R²
8	7,5	7.81	0,010	0,997
10	9,3	9,97	0,005	0,992
15	13.89	15.32	0,002	0,993
20	18.63	19,42	0,039	0,989

Ces résultats montrent que les coefficients de corrélation calculés R^2 , sont plus proches de l'unité pour le modèle cinétique du pseudo-second ordre par rapport à ceux du pseudo- premier-ordre. Ce qui indique que ce modèle, décrit bien les résultats expérimentaux relatifs à l'adsorption de Vert de méthyle sur le ZnO et que celui-ci pourrait être une chimisorption. Des travaux similaires ont été relatés dans la littérature [Senthil Kumar *et al.*, 2010].

IV-2-2-6- Coefficient de diffusion

Le coefficient de diffusion intraparticulaire est déterminé par le modèle de Weber et Morris (1963) dont l'équation du modèle est de la forme suivante :

$$q_t = k_{id} \cdot \sqrt{t} + C \quad \text{IV-21}$$

Où

q_t : quantité adsorbée au temps t (mg .g⁻¹)

k_{id} : coefficient de diffusion intraparticulaire de Weber (mg. g⁻¹.min^{-1/2})

C : valeur de l'épaisseur de la couche limite

t : temps (min).

Ils établissent expérimentalement que lorsque la diffusion intraparticulaire se produit dans le processus d'adsorption, celui-ci peut être décrit correctement par une droite ne passant pas par

l'origine. Les constantes k_{id} et C sont déduits graphiquement à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine (l'axe des ordonnées). En outre, il convient de mentionner que les valeurs de C , donnent en bonne approximation l'épaisseur de la couche limite où sa grandeur est liée à celle de C . La représentation des données expérimentales sur la **Figure (IV-29)**, montre que la droite ne passe pas par l'origine et indique que la diffusion intraparticulaire est complexe et se produit en deux étapes telles que : adsorption en surface et diffusion intraparticulaire [Benmerabet., 2016].

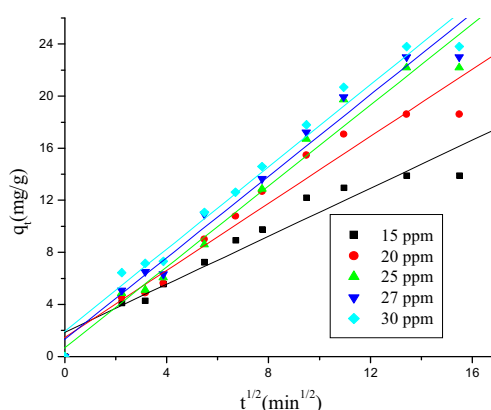


Figure IV-29 : Représentation graphique de l'équation de la diffusion de Vert de méthyle dans les pores de ZnO; $m_{ZnO} = 1\text{g/l}$; $T^\circ = 22^\circ\text{C}$ $\text{pH}=7.2$; $V_{ag} = 500$ tours/min.

Les valeurs des coefficients de corrélation et les valeurs des coefficients de diffusion intraparticulaire de Weber, sont rassemblées dans le tableau IV-7.

Tableau IV-7 : Valeurs des coefficients de diffusion intraparticulaire de Weber et coefficients de corrélation.

Support	Concentration du colorant (ppm)	K_{id} ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$)	R^2	C_{lim} ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)
ZnO	15	1.864	0.938	0.921
	20	1.465	0,953	1,287
	25	1.741	0,974	1,553
	27	1.331	0.975	1.564
	30	1.924	0,978	1.579

IV-2-2-7-Système d'agrégation

Comme avec TiO_2 , le semi-conducteur ZnO pourrait être constitué par un agrégat micrométrique où la dimension de leurs particules aurait probablement la même taille que celle de TiO_2 . Pour étudier ce phénomène deux modes d'agitation sont réalisés: l'un par une simple agitation à l'aide d'un agitateur magnétique et l'autre par ultrason. Les expériences sont réalisées avec deux valeurs de la masse de ZnO : 0,5 et 1 g/l. Les résultats représentés sur la **Figure (IV-30)**, montrent une augmentation non seulement de la capacité d'adsorption mais également de la vitesse d'adsorption. En effet, en présence d'ultrasons et pour une masse de ZnO égale à 1 g/l, nous avons constaté que le taux de rétention est de 1.62% fois supérieur à celui obtenu en présence d'un agitateur magnétique, et ce, pour un temps de réaction égal à 50 minutes. Nous avons remarqué que pour les deux masses de ZnO , la vitesse initiale d'adsorption était environ 2 fois plus élevée en présence d'ultrason que celle en présence d'un agitateur magnétique (**Figure IV-30**). Ce qui indique donc qu'une agitation spécifique peut détruire l'agrégation, rendant ainsi plus facile le processus d'adsorption. En effet, l'agrégation peut réduire l'activité de la surface de contact [Bekkouche *et al.*, 2004].

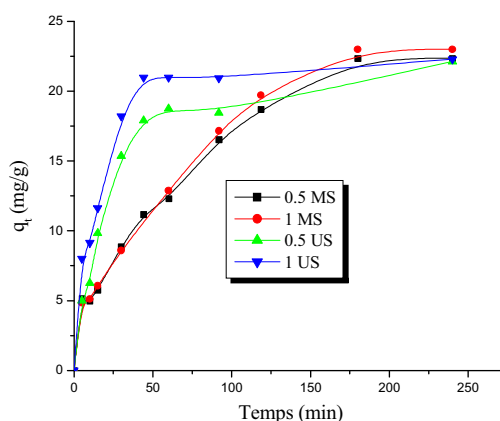


Figure IV-30: Influence du mode d'agitation sur la rétention du Vert de méthyle sur ZnO avec agitateur magnétique (AM) et les ultrasons (US)

IV-2-2-8-Etude des isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont importantes pour déterminer la capacité d'adsorption maximale et d'identifier le type d'adsorption devant se produire. Elles sont obtenues, essentiellement, par la connaissance du temps de contact et ensuite par la représentation graphique du q_e en fonction de C_e , où q_e et C_e sont respectivement la quantité de substrat adsorbée par gramme d'adsorbant et la

concentration de ce substrat à l'équilibre. Les résultats expérimentaux, indiquent une augmentation de l'adsorption lorsque la concentration d'adsorbat augmente. Ce qui correspond à un type "L" d'après la classification de Giles [Giles *et al.*, 1960] (**Figure IV-31**).

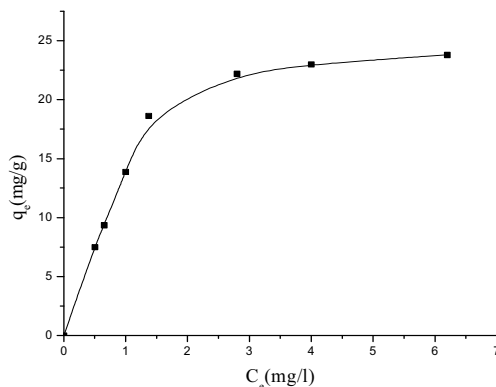


Figure IV-31: Isotherme d'adsorption de vert de méthyle (25 mg. L⁻¹), T ° = 22°C; m_{ZnO} = 1 g / l; pH = 7,2; V_{ag} = 500 tours / min

a- Processus de linearization

Les résultats expérimentaux ont été traités par différentes équations linéarisées et déduites à partir de modèles connus tels que: Langmuir, Freundlich, Temkin et Dubinin- Radushkevich. Ceci a conduit donc à la détermination de certains paramètres utiles.

a)- Isotherme de Langmuir

Dans le cas d'une adsorption en monocouche, à l'équilibre nous avons la relation suivante :

$$q_e = \frac{q_m a C_e}{1 + a C_e} \quad \text{IV-22}$$

Où

C_e : concentration à l'équilibre (mg. L⁻¹)

q_e : quantité adsorbée à l'équilibre (mg. g⁻¹)

q_{max} : quantité maximale adsorbée à la saturation de la monocouche ou capacité maximale d'adsorption (mg. g⁻¹)

a : constante d'équilibre d'adsorption, dépendant de la température (L.mg⁻¹).

Cette relation est linéarisable sous deux formes :

Par passage aux inverses selon la représentation de Stumm et Morgan (forme I) :

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m a C_e} + \frac{1}{q_m} \quad \text{IV-23}$$

La représentation de Weber (forme II) :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m a} + \frac{C_e}{q_m} \quad \text{IV-24}$$

Si l'équation de Langmuir est vérifiée, nous obtenons une droite dont la pente et l'ordonnée à l'origine nous permettent de déterminer q_{\max} et a . Les représentations graphiques de l'isotherme de Langmuir sous ses deux formes linéarisées sont présentées sur la **Figure (IV- 32a et b)**.

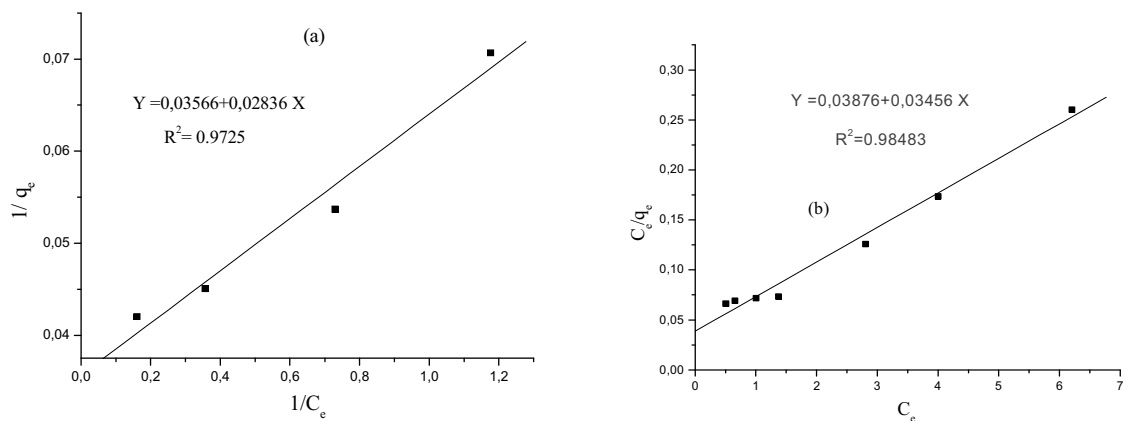


Figure IV-32 : Modélisation des isothermes d'adsorption par l'équation de Langmuir

$T^\circ = 22^\circ\text{C}$; $m_{\text{ZnO}} = 1\text{g/l}$; $\text{pH}=7.2$; $V_{\text{ag}} = 500$ tours/min,(a) : Forme I ;(b) : Forme II.

Ce modèle a permis la détermination de la capacité maximale (q_{\max}) avec un bon coefficient de corrélation $R^2(0,98)$. Nous avons ainsi obtenu une valeur identique à celle acquise expérimentalement (Tableau IV-8). Ceci montre que l'adsorption de colorant s'effectue en monocouche). Néanmoins, ce modèle est considéré comme un modèle idéal au regard de la texture du support et de l'existence de la limite supérieure pour ce modèle tel que: $\frac{q}{q_{\max}} \rightarrow 1$ si $C \rightarrow \infty$) (**Figure IV-32b**).

b)- Isotherme de Freundlich

L'isotherme d'adsorption de Freundlich suppose que l'adsorption se produit sur une surface hétérogène et que celle-ci est incompatible avec la saturation. En outre, la quantité adsorbée augmente avec la concentration selon l'équation suivante :

$$q_e = k_f \cdot C_e^{1/n} \quad \text{IV-25}$$

Linéarisable en :

$$\text{Ln} q_e = \text{Ln} k_f + \frac{1}{n} \text{Ln} C_e \quad \text{IV-26}$$

Où

q_e : la quantité du Vert de méthyle adsorbée par masse d'unité du ZnO (mg. g⁻¹).

k_f : Constante de la relation de Freundlich.

n : Coefficient de l'équation de Freundlich.

Les résultats obtenus sont présentés sur la **Figure (IV-33)**

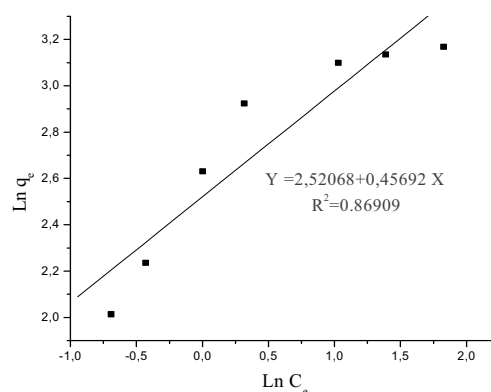


Figure IV-33 : Modélisation des isothermes d'adsorption par l'équation de Freundlich

T° = 22°C ; m_{ZnO} = 1g/l ; pH=7.2 ; V_{ag} = 500 tours/min

Cependant, la faible valeur du coefficient de corrélation R²(0,869) lors de l'adsorption du Vert de méthyle sur ZnO, montre que ce modèle ne décrit pas correctement le processus d'adsorption du VM sur ZnO.

c)- Isotherme de Temkin

Dans le modèle Temkin, la linéarisation est utilisée pour calculer la chaleur d'adsorption ΔQ en sachant que celle-ci varie linéairement avec le rapport q_e/q_{max}. L'équation de Temkin est

applicable dans le cas d'une adsorption chimique où θ est le taux de recouvrement. Celle-ci est donnée par la relation :

$$\frac{q_e}{q_m} = \left(\frac{RT}{\Delta Q}\right) \text{Ln}(C_e) + \left(\frac{RT}{\Delta Q}\right) \text{Ln}(k_{Tem}) \quad \text{IV-27}$$

θ : taux de recouvrement (q_e/q_{max})

R : constante des gaz parfaits ($\text{J. mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$)

T : température (K)

ΔQ : variation de l'énergie d'adsorption (KJ. mol^{-1})

Les résultats de la linéarisation de l'isotherme de Temkin sont présentés sur la **Figure (IV-34)**

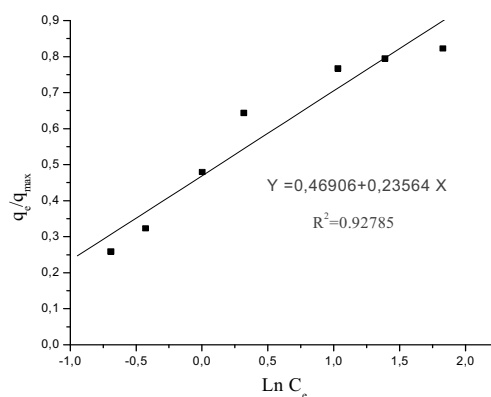


Figure IV-34 : Modélisation des isothermes d'adsorption par l'équation de Temkin

$T^\circ = 22^\circ\text{C}$; $m_{\text{ZnO}} = 1\text{g/l}$; $\text{pH}=7.2$; $V_{\text{ag}} = 500$ tours/min

Il est intéressant de mentionner que θ peut avoir une valeur comprise entre 0,4 et 0,8 (dans notre travail, θ est égale à 0,807) [Zarrouki., 1990]. Dans ce cas, ΔQ a été déterminée graphiquement en représentant θ en fonction de q_e/q_{max} où q_{max} est un paramètre déterminé précédemment par le modèle de Langmuir. La valeur positive obtenue qui est de 102,93 J/ mg, a montré que le processus était endothermique.

e) Isotherme de Dubinin- Radushkevich

L'équation de Dubinin- Radushkevich est applicable dans le cas d'une adsorption chimique et est donnée par la relation :

$$\ln q_e = \ln q_m - k_{D-B} \varepsilon^2$$

IV-28

Dans ce modèle, la représentation graphique de $\ln q_e$ en fonction de ε^2 a conduit à la détermination de q_{max} . Par ailleurs, il est important de rappeler que ε désigne le potentiel de Polanyi où celui est exprimé par la relation suivante : ($\varepsilon = RT \ln (1 + 1 / C_e)$) avec :

R : étant la constante universelle des gaz parfait

T : la température en ° K

C_e : la concentration à l'équilibre)

q_{max} : la capacité maximale d'adsorption de ce modèle.

Cette représentation a conduit à la détermination de q_{max} qui est relativement faible. En conséquence, la valeur du coefficient d'interaction K_{D-B} obtenu est également faible (**Figure IV-35**). La valeur de ce coefficient est reportée dans le tableau IV-8.

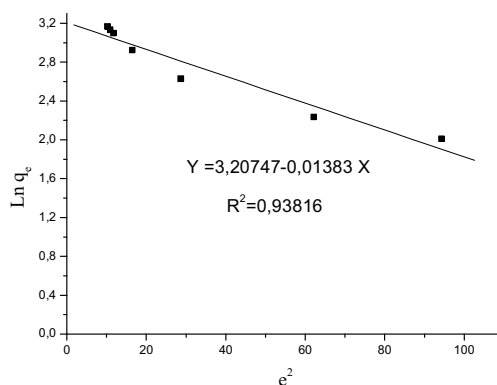


Figure IV-35 : Modélisation des isothermes d'adsorption par l'équation de Dubinin-Radushkevich, $T^\circ = 22^\circ\text{C}$; $m = 1\text{g/l}$; $\text{pH}=7.2$; $V_{ag} = 500$ tours/min

IV-2-2-9-Reconstitution des isothermes d'adsorption de Langmuir, Freundlich, Temkin et Dubinin- Radushkevich

La reconstitution des isothermes de Langmuir, Freundlich, Dubinin- Radushkevich et Temkin a été effectué à partir de q_{max} , un paramètre précédemment déterminé par le modèle de Langmuir et présentant une valeur précise. En se reportant à la **Figure (IV-36)**, on a constaté une bonne concordance entre la courbe expérimentale et celles obtenues à partir des modèles utilisées, particulièrement, ceux de Temkin, de Langmuir et de Dubinin- Radushkevich. Cependant un grand écart est observé entre la courbe expérimentale et celle de Freundlich étant donné la non

validité de ce modèle pour la description du processus d'adsorption du VM sur ZnO [Ferrandon *et al.*, 1995].

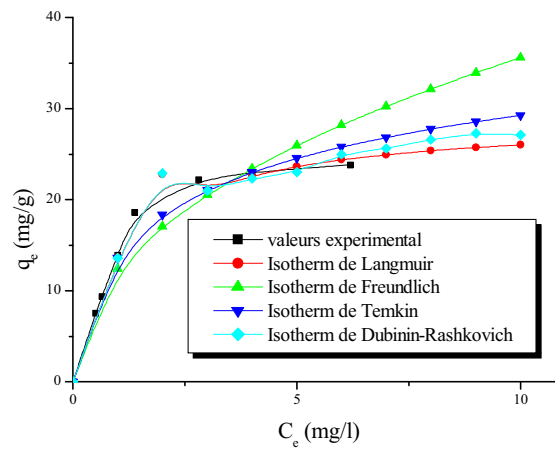


Figure IV-36 : Isotherme d'adsorption du Vert de méthyle sur le ZnO ;
 $T^{\circ} = 22^{\circ}\text{C}$; $m = 1\text{g/l}$; $\text{pH}=7.2$; $V_{\text{ag}} = 500\text{ tours/min}$

Les principaux paramètres caractérisant chaque modèle sont résumés dans le tableau IV-8.

Tableau IV-8 : Paramètres caractérisant chaque modèle d'adsorption sur ZnO.

Modèles	q_m (mg/g)	k_{Lang} l/mg)	$1/n,$ $k_f(\text{mg/g}).(\text{l/g})$	$k_{\text{D-B}}$ ($\text{mg}^2\text{kJ}^{-2}$)	k_{Tem} (l/mg)	ΔQ (KJ/mg)	R^2
Langmuir	28.395	0.891	-	-	-	-	0.984
Freundlich	-	-	$1/n=0.456$ $k_f=12.437$	-	-	-	0,869
Dubinin-Radushkevich	24.716	-	-	0.0138	-	-	0,939
Temkin	-	-	-	-	7.322	102.93	0,927

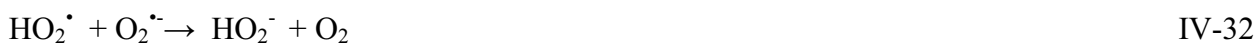
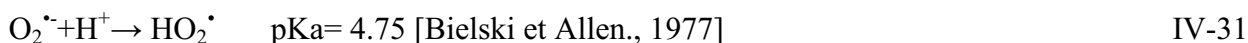
Conclusion

Les résultats obtenus dans ce travail ont montré que:

- le vert de méthyle (25 ppm) est bien adsorbé sur ZnO (92%) pour un temps de contact égal à 180 minutes.
- la température et la concentration initiale en substrat, influencent positivement la capacité de rétention et la cinétique d'adsorption du vert de méthyle. De simples calculs de ΔG et ΔH , confirment la spontanéité du processus et ainsi que sa chimisorption.
- les sels n'affectent pas la capacité d'adsorption, signifiant ainsi l'absence totale de compétition pour les sites du support.
- la cinétique d'adsorption est bien décrite par une loi cinétique du second ordre confirmant ainsi la nature chimique du processus.
- les capacités d'adsorption résultant d'une agitation par ultrason, sont supérieures à celles obtenues par l'agitateur magnétique classique.
- ce processus est bien représenté par des adsorptions isotherme telles que: Langmuir > Dubinin-Radushkevich > Temkin. Celle de Freundlich n'a pas donné une bonne description de celui-ci.
- la possibilité d'utiliser ce semi-conducteur comme support en adsorption, en absence de rayonnement.

IV-2-3- Etude de la dégradation photocatalytique du BCP en présence de ZnO à 365 nm

Lorsque l'oxyde de zinc est soumis à une excitation d'énergie supérieure à sa largeur de bande interdite, soit 3,2 eV (ce qui correspond environ à l'énergie d'un photon à 380 nm), il provoque la promotion d'un électron de la bande de valence à la bande de conduction. Ainsi, l'électron libre est capté par l'oxygène et conduit d'abord à la formation d'ions superoxyde puis après protonation et dismutation, à du peroxyde d'hydrogène [Izumli *et al.*, 1980; Okamoto *et al.*, 1985 ; Fujihira *et al.*, 1982; Izumli *et al.*,1981; Matthews., 1984; Cundall *et al.*, 1976; Harvey *et al.*, 1983; Munuera *et al.*, 1979] :



Il a également été suggéré que l'oxydation des ions superoxyde par les trous positifs, pourrait conduire à la formation d'oxygène singulet [Mayeda *et al.*, 1973]



Par ailleurs, les données bibliographiques indiquent que le ZnO peut oxyder certains composés via leur trou positif. Cependant ce mode d'action n'est pas majoritaire comparativement à celui obtenu par les radicaux $\cdot\text{OH}$ [Augugliaro *et al.*, 1988]



Dans le but d'étudier la dégradation du BCP dans le système ZnO/UV, les cinétiques de disparition ont été suivies en variant plusieurs paramètres qui peuvent les influencer tels que : la concentration du substrat, celle du ZnO et l'ajout des accepteurs d'électrons comme le peroxyde d'hydrogène.

IV-2-3-1-Optimisation de la masse de ZnO

L'effet de la quantité du ZnO sur la cinétique de photodégradation du BCP a été étudié pour une concentration initiale de BCP égale à 25 mg. L⁻¹ et des concentrations en ZnO comprises entre

0,5 g/l et 2 g/l. La température des solutions a été maintenue fixe à 20 ± 1 °C. Les cinétiques pour les différentes concentrations de BCP sont représentées en fonction du temps d'irradiation dans la **Figure (IV-37)**. Il est intéressant de noter que le taux de décoloration du substrat augmente légèrement au fur et à mesure que la masse du catalyseur augmente, jusqu'à une concentration maximale en catalyseur de 2g/l où il est resté constant.

Une augmentation jusqu'à un degré limité de la concentration en catalyseur, peut favoriser l'adsorption des molécules des colorants et une activation des particules de ZnO, impliquant dans ces conditions, une amélioration du taux de décoloration. Néanmoins, une dose élevée du catalyseur, peut affecter la diffusion légère dans la solution, entraînant ainsi une diminution de sa photoactivité ainsi que celle du taux de décoloration. La concentration de 1 g L^{-1} , a donc été considérée comme une concentration optimale et a été retenue dans les expériences de la transformation photocatalytique du BCP (**Figure IV-37**). Cette valeur est également reportée par les données bibliographiques [Hung-Yee Shu et Ming-Chin Chang., 2005; Sauer *et al.*, 2002].

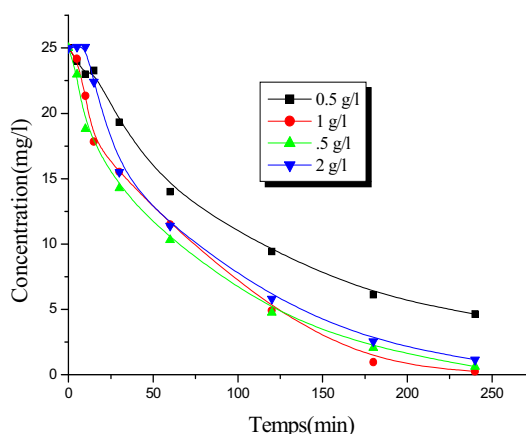


Figure IV-37: Influence de la masse du catalyseur sur le processus de décoloration du BCP (25 mg. L^{-1}) en présence de ZnO/ UV, $\lambda= 365\text{nm}$, $\text{pH}=7.2$

IV-2-3-2- Part de la photolyse directe dans le processus photocatalytique par ZnO/UV_{365 nm}

Pour faire apparaître l'efficacité du procédé photocatalytique, il est indispensable de vérifier dans quelle mesure la photolyse directe contribue à la dégradation du BCP dans nos conditions expérimentales. Des solutions aqueuses de BCP à la même concentration initiale de 25 mg. L^{-1} ont été irradiées en absence et en présence de 1 g. L^{-1} de photocatalyseur à 365 nm. Les résultats obtenus sont représentés sur la **Figure (IV-38)**. Deux remarques sont à présenter :

- sous irradiation et en l'absence du photocatalyseur, une diminution de la concentration de BCP de l'ordre de 12 % est observée. La photolyse directe est donc très faible.

• en présence de ZnO et de lumière UV, l'irradiation du mélange conduit à une destruction totale de BCP dans la solution au bout de 240 minutes. Ces résultats confirment la nature photocatalytique de la réaction. Les particules de ZnO sont donc à l'origine de cette activation. Elles vont donc absorber les radiations UV pour donner naissance à des espèces très réactives comme $\cdot\text{OH}$. Des résultats similaires ont été obtenus en présence de TiO_2 PC500 (paragraphe IV-1-2-2).

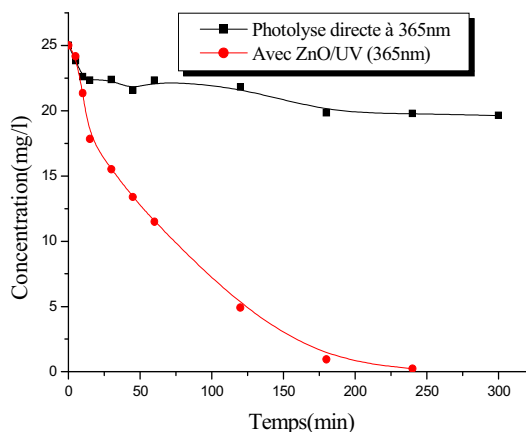


Figure IV-38: Cinétique de disparition de BCP (25 mg. L^{-1}) en présence et en absence de ZnO
 $[\text{ZnO}]_0 = 1 \text{ g/l}$, $\lambda = 365 \text{ nm}$

IV-2-3-3-Influence des différents paramètres sur la transformation photocatalytique du BCP en présence de ZnO

IV-2-3-3-1- Influence de la concentration initiale de BCP

L'influence de la concentration initiale du bromocrésol pourpre a été étudiée à pH égal à 7.2, à température ambiante et pour une concentration fixe en ZnO. La concentration du BCP varie de 10 ppm à 25 ppm. Ces variations qui sont représentées dans la **Figure (IV-39)**, démontrent que le pourcentage de la photodégradation dépend fortement de la concentration initiale et où le colorant irradié, est éliminé pour l'ensemble des concentrations utilisées. En effet, la vitesse de disparition du BCP est plus rapide pour les faibles concentrations.

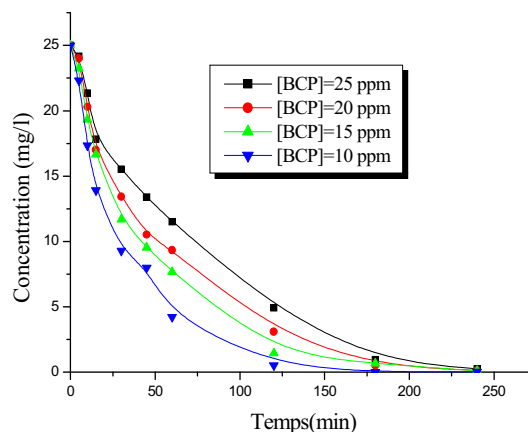


Figure IV-39: Influence de la concentration initiale du Bromocrésol pourpre sur le processus de décoloration ($[ZnO]_0 = 1\text{g/l}$, $\text{pH}=7.2$).

Dans nos conditions expérimentales, une étude cinétique montre que ce processus peut être décrit par une cinétique apparente d'ordre 1 (**Figure IV-40**).

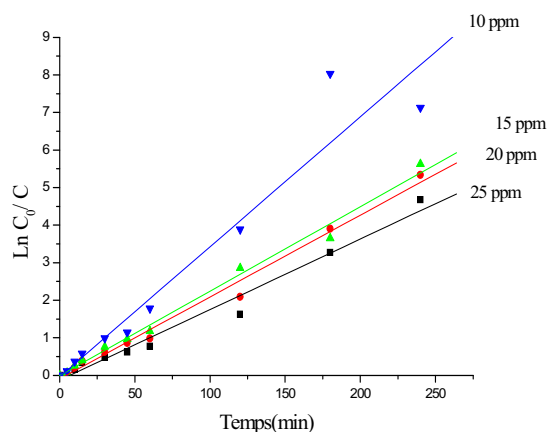


Figure IV-40: Etude cinétique du processus de décoloration photocatalytique du Bromocrésol pourpre. $[ZnO]_0=1\text{g.L}^{-1}$

Les mesures des paramètres à savoir les divers temps de demi-réactions ($t_{1/2}$), les constantes apparentes de vitesse, les pourcentages de dégradation et les coefficients de corrélation sont récapitulés dans le Tableau IV-9.

Tableau IV-9: Photooxydation du BCP par le système ZnO/UV: Effet de la concentration initiale du colorant. Calcul des pourcentages d'élimination, des coefficients de corrélation des constantes cinétiques apparentes et du temps de demi- réaction

[BCP]	Pourcentage de dégradation %	$t_{50\%}$ (min)	Coefficient de corrélation R^2	Constante cinétique apparente k (min^{-1})
25	99,07	52,36	0,98956	0,0188
20	99,52	35,66	0,99442	0,02179
15	99,64	27,92	0,99552	0,02248
10	99,92	19,46	0,96795	0,03461

D'après le tableau IV-9, nous avons observé que la constante de vitesse (k_{app}) diminue à mesure que la concentration du substrat augmente.

IV-2-3-3-2-Influence de l'ajout du peroxyde d'hydrogène

La dégradation photocatalytique du BCP a été étudiée à différentes concentrations en peroxyde d'hydrogène (10^{-1} , 10^{-2} et 10^{-3} M). Les résultats représentés dans la **Figure (IV-41)**, ont prouvé que le pourcentage de processus de décoloration du substrat, croît avec l'augmentation de la concentration de H_2O_2 . Cette accélération, pourrait être liée à l'inhibition de la recombinaison de la paire "électron-trou" et également par la production de plus de radicaux $\cdot\text{OH}$ dans le milieu [Joaquin *et al.*, 2005 ; Chatterjee et Mahata., 2002; Daneshvar *et al.*, 2003; Djebbar et Sehili., 1998].

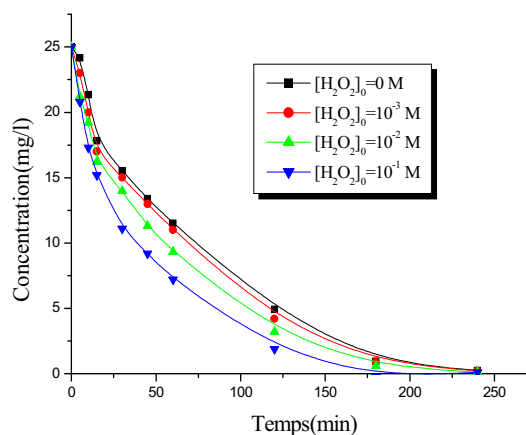


Figure IV-41 : Effet de H_2O_2 sur la vitesse de décoloration de BCP (25 mg. L^{-1}), $[\text{ZnO}] = 1 \text{ g/L}$, $T = 25^\circ\text{C}$; pH naturel)

Les vitesses de dégradation par ZnO/UV augmentent en présence des faibles concentrations en peroxyde d'hydrogène, en accord avec les réactions IV-36 et IV-37. Toutes ces réactions indiquent ce mode de réaction des radicaux HO[•] avec les colorants selon



Selon nos résultats expérimentaux représentés dans la **Figure (IV-42)**, le processus de décoloration a été bien décrit par une cinétique apparente d'ordre 1, démontrant de ce fait, le rôle positif joué par H₂O₂.

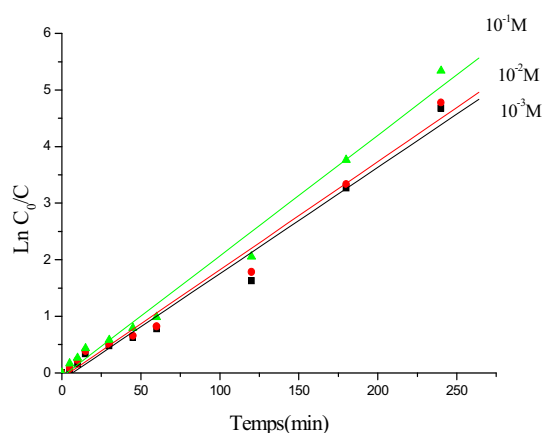


Figure IV-42: Etude cinétique de la décoloration photocatalytique du BCP (25 mg. L⁻¹) en présence de H₂O₂

Tableau IV-10 : Constantes cinétiques apparentes du BCP en présence de H₂O₂ par le système ZnO/UV

[H ₂ O ₂] M	Constante apparente k (mn ⁻¹)	Coefficient de corrélation R ²
10 ⁻³	0,0188	0,98956
10 ⁻²	0,01912	0,99142
10 ⁻¹	0,02134	0,99287

On note également une augmentation de la constante apparente à mesure que la concentration de H₂O₂ augmente (tableau IV-10).

IV-2-3-4-Minéralisation de BCP par le système ZnO/UV

L'évolution de la DCO en fonction du temps d'irradiation a été suivie pour le BCP à une concentration initiale de 25 mg L^{-1} , à pH naturel en présence de 1 g. L^{-1} du catalyseur et à 365 nm . Les valeurs de la DCO mesurées pour ce colorant en fonction du temps, sont reportées dans la **Figure (IV-43)**.

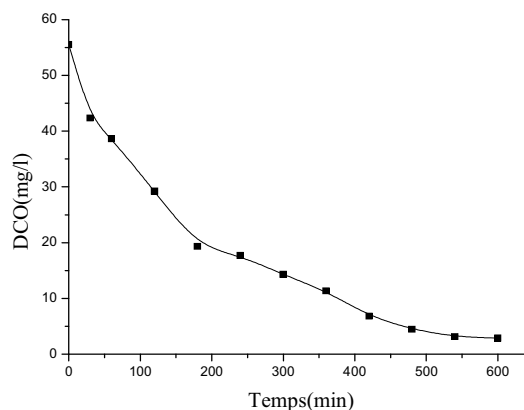


Figure IV-43: Evolution du DCO en fonction du temps lors du traitement par le procédé photocatalytique de BCP (25 mg. L^{-1}) en présence de ZnO (1 g. L^{-1}),

D'après la **Figure (IV-43)**, Il apparait clairement que la minéralisation du substrat nécessite une durée d'irradiation beaucoup plus longue que celle observée lors de sa disparition où l'on a obtenu un taux de 94.8% de la DCO au bout de 660 minutes. Ce résultat est dû aux intermédiaires formés au cours de la réaction qui se dégradent plus lentement que le réactif initialement introduit.

Conclusion

Le système ZnO / UV a été plus efficace que la photolyse directe UV, dans le processus de décoloration de BCP à 365 nm . L'effet de la concentration initiale du substrat, l'ajout de H_2O_2 et la concentration de semi conducteur ont influencé le pourcentage de décoloration de BCP. Ainsi, l'addition de H_2O_2 a entraîné une augmentation sensible du processus de décoloration de ce substrat. Le système ZnO/UV pourrait être considéré comme une méthode prometteuse pour le traitement des eaux usées

IV-3- Comparaison entre la décoloration et la minéralisation des deux colorants par les systèmes TiO_2/UV et ZnO/UV

L'histogramme ci-dessous (IV-44), présente une comparaison entre le rendement de la décoloration (%) et de minéralisation (%) du VM et du BCP en présence TiO_2 PC500 (1g/l) et ZnO/UV (1g/l) après un temps de réaction de 120 minutes.

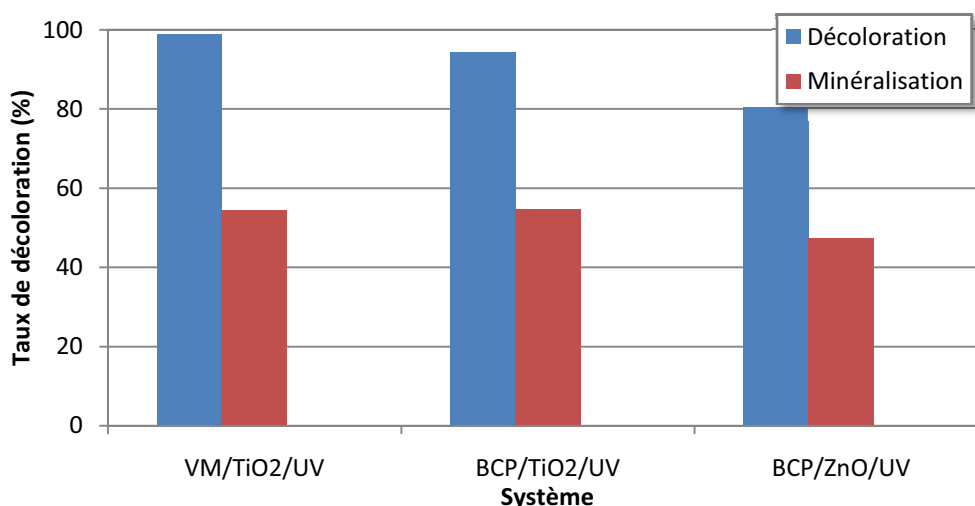


Figure IV-44: Comparaison entre la décoloration et la minéralisation du VM et de BCP (25 mg L^{-1}) lors du traitement par les procédés photocatalytiques

La dégradation photocatalytique des deux colorants (VM et BCP) étudiés sur le TiO_2 PC500 montre que ces colorants, sont décolorés plus facilement que lorsqu'ils sont minéralisés et la comparaison entre les taux de minéralisation des deux substrats sur le même support, sont presque les mêmes pour un temps de réaction de 120 minutes. En ce qui concerne le traitement du BCP avec les deux catalyseurs utilisés TiO_2 PC500 et ZnO , les résultats obtenus montrent qu'une décoloration plus importante est observée avec le TiO_2 PC500 par rapport au ZnO .

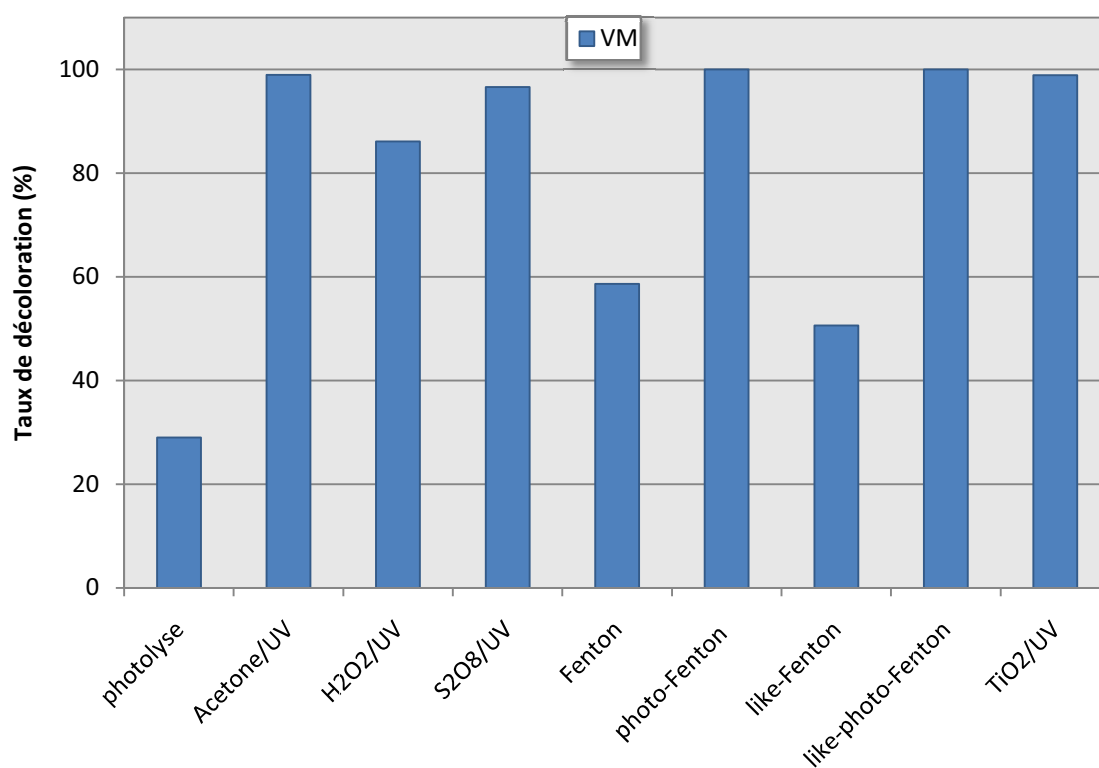
Les taux de minéralisation du BCP en présence des deux catalyseurs (TiO_2 et ZnO) suivent la séquence suivante: $\text{BCP}(\text{TiO}_2) > \text{BCP}(\text{ZnO})$. Cet ordre est également observé par les taux de décoloration.

IV-4- Comparaison de l'efficacité des différents procédés étudiés

Les histogrammes ci-dessous montrent l'ensemble de techniques photochimiques utilisées dans le processus de dégradation des deux colorants séparément (VM et BCP). Dans le cas des deux

colorants considérés séparément, la comparaison est possible, selon certains critères tels que **(Figure IV-45):**

- un même temps de réaction (120 minutes).
- des concentrations identiques en H_2O_2 et $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ($[\text{H}_2\text{O}_2] = [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] = 10^{-4} \text{ M}$).
- une concentration d'acétone égale à 10^{-1} M .
- un rayonnement à 254 nm pour les procédés en phase homogène.
- une concentration en support ($\text{TiO}_2 = 1 \text{ g/l}$)
- une concentration en support ($\text{ZnO} = 1 \text{ g/l}$)
- un rayonnement à 365 nm pour les procédés en phase hétérogène.



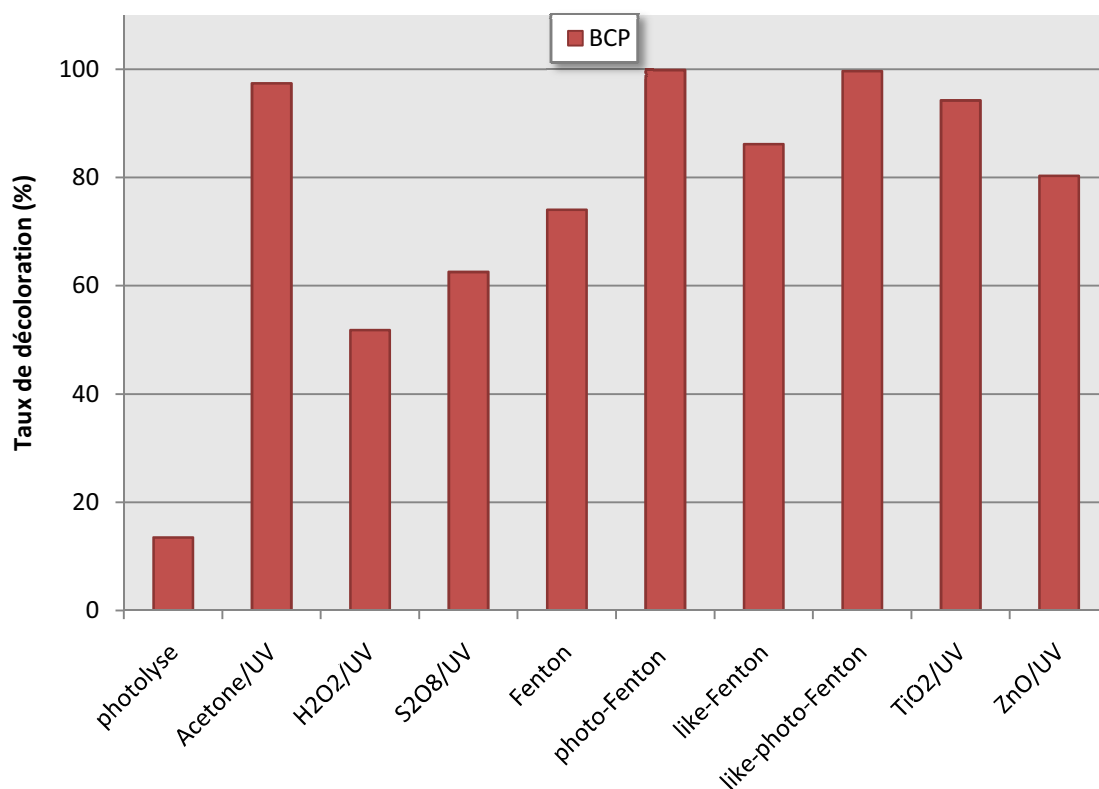


Figure IV-45 : Comparaison des différents procédés de décoloration des deux colorants VM et BCP (25 mg / l) par différents procédés photochimiques

Il ressort de ces histogrammes que l'efficacité décroît dans l'ordre suivant :

(VM): Photo-Fenton > photo-like-Fenton > Acétone/ UV > TiO₂/UV > S₂O₈²⁻/UV > H₂O₂/UV > Fenton > like Fenton > photolyse.

(BCP): Photo-Fenton > photo-like-Fenton > Acétone/ UV > TiO₂/UV > like Fenton > ZnO/UV > Fenton > S₂O₈²⁻/UV > H₂O₂/UV > photolyse.

***CONCLUSION
GÉNÉRALE***

Conclusion générale

Les études réalisées au cours de ce travail s'inscrivent dans le cadre général d'études et de comparaisons des performances et de l'efficacité de divers procédés photochimiques pour le traitement des eaux polluées par des colorants de textile. Ces procédés ont été appliqués à la dégradation, en milieu aqueux, de deux colorants de structure différente, en l'occurrence le vert de méthyle (VM) et le Bromocrésol pourpre (BCP). Ces études se sont déroulées en phase homogène où les deux colorants ont été étudiés séparément et mélangés et en phase hétérogène. Cette décoloration des deux colorants est effectuée par l'action oxydante des radicaux hydroxyles produits dans le milieu à traiter qu'il soit homogène ou hétérogène et par le radical sulfate formé par photolyse de solutions aqueuses en présence d'ions persulfate à 254 nm. Nos objectifs étaient donc de démontrer l'efficacité de ces procédés pour l'élimination de ces colorants et d'optimiser les paramètres expérimentaux affectant la vitesse de décoloration.

La photolyse UV n'a pas permis la décoloration de ces deux substrats en raison du faible pourcentage d'élimination obtenu, particulièrement, pour le BCP (66.1% pour le VM et 26.6% pour le BCP). Cependant, celle-ci a été fortement améliorée d'une part, par l'augmentation du flux lumineux et d'autre part, par la présence d'un photosensibilisateur : l'acétone à 0.1M.

Le couplage H_2O_2 / UV est nettement plus efficace que la photolyse directe pour décolorer les deux colorants (VM et BCP). La concentration optimale de H_2O_2 est de 10^{-2} M pour la décoloration des solutions de BCP où au delà de cette valeur, on n'observe aucune amélioration de la vitesse de réaction, en raison des réactions d'autoinhibition. Pour le VM, cette optimisation n'a pu être déterminée en raison de la part de l'oxydation classique qui devient importante lorsque la concentration en H_2O_2 est supérieure à 10^{-5} M. Dans ces conditions, les taux de minéralisation obtenus par ce procédé sont de 90.54% pour le VM ($[H_2O_2]=10^{-4}$ M) et de 93.26% pour le BCP ($[H_2O_2]=10^{-2}$ M).

Par ailleurs, l'utilisation du système $S_2O_8^{2-}$ /UV a également mené à des résultats similaires à ceux obtenus par H_2O_2 /UV, particulièrement, pour le BCP lequel n'a montré aucune sensibilité pour le domaine des concentrations utilisées. Pour le VM, celle-ci a été décelée vis-à-vis de ce réactif pour une concentration supérieure à 10^{-5} M. Ce qui a donc permis de faire des choix afin de mettre en exergue la valeur intrinsèque de ce procédé.

Le traitement photochimique du mélange des deux colorants en milieu homogène devient assez compliqué. En effet, à partir des résultats expérimentaux on a observé que le processus de décoloration du colorant diminue par la présence de deuxième colorant, principalement, à sa plus forte concentration. Ainsi, le procédé acétone / UV semble être le meilleur système comparativement à la photolyse directe UV et à H_2O_2 / UV. Le processus de décoloration

Conclusion générale

obtenu par photolyse directe, par acétone / UV et H_2O_2 / UV, est correctement décrit par des modèles du pseudo-ordre-zéro et du pseudo-premier-ordre, pour chaque colorant pris séparément. Par ailleurs, et dans le mélange binaire, il convient de mentionner que l'ordre cinétique de ces modèles est resté inchangé.

Le processus de décoloration des solutions des deux colorants a été également étudié par le procédé Fenton (système $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) à $\text{pH}=3$. Les résultats obtenus dans ce cas, ont montré que celui-ci est inachevé et où les taux maximums obtenus ont été de 65.04 % pour le VM et de 74.08 % pour le BCP malgré un choix judicieux du rapport $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ où il a été de 10 aussi bien pour le VM que pour le BCP. Ce choix a donc conduit à une obtention maximale de radicaux hydroxyles. Ce procédé a été grandement amélioré en y associant la lumière UV (254 nm) et en gardant les mêmes rapports que précédemment. Ainsi, cette amélioration a mené à des rendements d'éliminations significatifs des deux colorants. Ce fait ne peut être attribué qu'à l'accroissement sensible des radicaux $\cdot\text{OH}$. Cependant, on a constaté une baisse de performance de ce processus en utilisant le procédé like-Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{+3}$). Ce fait est du, essentiellement, à la faible réactivité du peroxyde d'hydrogène en présence de Fe^{+3} et donc à une insuffisance de production de radicaux $\cdot\text{OH}$. Cependant, l'association du rayonnement UV (254 nm) au processus like-Fenton lors de la dégradation des deux colorants (VM et BCP), pour la même concentration, pour les mêmes rapports $[\text{H}_2\text{O}_2]_0/[\text{Fe}^{+3}]_0$ (toujours égal à 10) et à pH acide, a conduit à une meilleure efficacité de ce processus.

L'adsorption à la surface du catalyseur est l'étape initiale précédant le processus photocatalytique. Elle est le siège d'interactions de la molécule à dégrader avec la surface du catalyseur. Les résultats ont montré que les capacités d'adsorption des colorants sur les semi conducteurs utilisés (TiO_2 PC500 et ZnO), sont différentes selon la nature de chaque colorant. D'une manière générale, le vert de méthyle est bien adsorbé sur ZnO à un taux de rétention égal à 92% et pour un temps de contact de 180 minutes, tandis que le BCP présente une rétention négligeable sur les deux supports.

Certains paramètres pouvant influencer la capacité d'adsorption du VM sur ZnO ont été investigués. Il s'agit de la concentration initiale du substrat, de la vitesse d'agitation, de la température et de quelques sels inorganiques. Les résultats expérimentaux ont permis de conclure que seuls les trois premiers ont affecté positivement celle-ci, alors que le dernier l'a laissé inchangée. De plus, ce processus est bien décrit d'une part, par une cinétique d'ordre 2 et d'autre part, par des modèles d'adsorption isothermes, cependant, représenté selon un ordre préférentiel comme : Langmuir > Dubinin- Radushkevich > Temkin.

Conclusion générale

En photocatalyse et à travers les systèmes tels que TiO₂ PC500/UV et ZnO/UV, l'étude a conduit à des rendements d'élimination aussi performants que ceux obtenus par des procédés d'oxydation avancés en phase homogène. Par ailleurs, différents facteurs comme la concentration initiale en substrat et l'ajout d'accepteurs d'électrons comme le H₂O₂, ont influencé cette efficacité. Au vu des résultats obtenus, cette influence a été positive dans son ensemble. Cependant, il est intéressant de noter que :

- la température affecte positivement la vitesse de dégradation des deux colorants.
- l'excès de H₂O₂ peut conduire à un processus d'autoinhibition (arrêt des réactions d'oxydation).
- l'optimisation de la masse des deux semi conducteurs utilisés se situe à 1g/l.
- les fortes concentrations en colorant ralentissent considérablement le processus de décoloration en mettent des temps plus longs à disparaître complètement.

Sur le plan cinétique, le modèle de Langmuir-Hinshelwood a pu décrire correctement ce processus et a permis la détermination de deux constantes importantes telles que : k (constante de vitesse de disparition des deux substrats) et K (constante d'adsorption des deux colorants). Cependant, ces deux constantes ne dépendent que des conditions opératoires utilisées.

Par ailleurs, l'étude de dégradation des deux colorants dans des réacteurs cylindriques en Pyrex utilisant le rayonnement solaire, a montré que l'efficacité à cette échelle est plus importante par rapport à celle observée dans les manipulations effectuées à l'échelle du photoréacteur de laboratoire aussi bien en photolyse qu'en photocatalyse.

Les changements de la DCO confirment que la dégradation des deux colorants conduit à la diminution de la teneur en matière organique. Il est intéressant de remarquer également, que la DCO diminue plus lentement que la décoloration des solutions des colorants étudiés. Ce fait est attribué à la formation de photoproduits. Une irradiation de longue durée est donc nécessaire afin d'obtenir la minéralisation totale.

***RÉFÉRENCES
BIBLIOGRAPHIQUES***

- Abdessemed A., *Thèse de magister en chimie*. Université Mentouri- Constantine, (2009).
- Ahmad H., Afzal M., Saleem M., Hassany S. M., *Adsorp. Sci. Technol*, 12 (1995) 139-149.
- Alahiane S., Qourzal S., El Ouardi M., Belmouden M., Assabbane A., Ait-Ichou Y., *J. Mater. Environ. Sci*, 4 (2) (2013) 239-250.
- Aleboye H., Moussa Y., Aleboye H., *J. Separation and Purification Technology*, 43 (2005) 143-148.
- Aliouche S., *Thèse de magister en chimie*, université Mentouri- Constantine, (2007).
- Alshamsi F. A., Albadwawi A. S., *Dyes and Pigments* xx, (2006) 1-5.
- Anbar M., Meyerstein D., Néta P., *J. Phy. Chem*, 70, n° 8 (1966) 2260-2262.
- Andreozzi R., Caprio V., Insola A., Marotta R., *Catalysis Today*, 53 (1999) 51-59.
- Andrianirinarivel S.L., Pilichowski J. F., Bolte M., *Transition Met. Chem*, 18 (1993) 37.
- Aparna R., Hament K. R., Rakesh K. S., *J. Hazard. Mater- B*, 102 (2003) 231-241.
- Arslan I., Akmech M., Balcioglu I., *Dyes and Pigments*, 43 (1999) 95-108.
- Assabbane A., Ait-Ichou Y., Tahiri H., Guillard C., Herrmann J. M., *Applied. Catalysis B: Environl*, 24 (2000)71.
- Augugliaro V., Palmisano L., Sclafani A., Minero C., Pelizzeti E., *Toxicol. Environ. Chem*, 16 (1988) 89-95.
- Azbar N., Yonar T., Kestioglu K., *Chemosphere*, 55, No 1(2003) 35-43.
- Bacsa R.R., Kiwi J., *Appl. Catal. B: Environ*, 16 (1998) 19-29.
- Baghriche O., Djebbar K., Sehili T., Rouag D. A., Bouchoul A., *Asian Journal of Chemistry*, 18, No 3 (2006) 2136-2144.
- Bahnemann J., Cunningham J., Fox M. A., Pichat P., Serpone N., *Photochemistry*, eds. Hetz G.R., Zepp R.G., Crosby D.G., Lewis Publ, 21(1994) 216-316.
- Balakina T.D., Baktueva L. A., *Plerum Publishing Corporation*, (1987) 1264-1267.
- Ballesteros Martin M.M., Sanchez Perez J.A., Acien Fernandez F.G., Casas Lopez J.L., Garcia-Ripoll A.M., Arques A., Oller I., Malato Rodriguez S., *Chemosphere*, 70 (2008) 1476-1483.
- Banat F., Al asheb S., Al-Rawashedeh M., *Desalination*, 181 (2005) 225-332.
- Bandara J., Mielczarski J.A., Kiwi J., *Langmuir*, 15 (1999) 7670-7679.
- Bandara J., Morrison C., Kiwi J., Pulgarin C., Peringer P., *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry*, 99 (1996) 57-66.
- Baran W., Makowski A., Wardas W., *Dyes Pigm*, 76 (2008) 226 – 230.
- Barb W.G., Baxendale J.H., George P., Hargrave K.R., *Trans. Faraday. Soc*, 47 (1951) 591-616.
- Barclay S., Buckley C., *Water Research commission*, Volume 1 (2000).

- Barka N., Assabbane A., Nounah A., Albourine A., Ait-ichou Y., *Revue Sciences & Technologie A*, (2008).
- Barka N., *Thèse Docteur ès sciences*, N° d'ordre : 65. Université ibn zohr Agadir-Morocco, (2008).
- Baudin I., Laine J. M., Dionysiou D. D., Suidan M. T., *Appl. Catal. B*, 26 (2000) 153-171.
- Bautista P., Mohedano A.F., Gilarranz M.A., Casas J.A., Rodriguez J.J., *J. Hazard. Mater*, 143 (2007) 128-134.
- Baxendale J.H., Magee J., *Trans. Faraday. Soc*, 51 (1955) 205-213.
- Begum A., HariKrishna S., Khan I., *Chem. Tech*, 1 (2009) 245-249.
- Behnajady M. A., Modirshahla N., Ghanbary F., *J. Harazd. Mater*, 148 (2007) 98-102.
- Behnajady M.A., Modirshahla N., Shokri M., *Chemosphere*, 55 (2004) 129–134.
- Bekkouche S., Bouhelassa M., Hadj Salah N., Meghlaoui F.Z., *Desalination*, (2004).
- Bekouche S., *Thèse Magister*. Université Mentouri Constantine, (2003).
- Belaïd S., *Thèse de doctorat en science, en chimie*. Université Mentouri-Constantine, (2015).
- Bellir K., Bencheikh-Lehocine M., Meniai A.H., Gherbi N., *Desalination*, 185 (2005) 111-119.
- Bellir K., *Thèse de Magister*, Université Mentouri Constantine, (2002).
- Belmouden M., *Thèse de Doctorat*, Faculté des Sciences d'Agadir, (2000).
- Beltran F. J., Encinar J. M., Gonzalez J. F., *Water research*, 31 (10) (1997) 2415- 2448.
- Beltran-Heredia J., Torregrosa J., Dominguez J.R., Peres J.A., *Chemosphere*, 42(2001) 351-359.
- Berberidou C., Avlonitis S., Poullos I., *Desalination*, 249 (2009) 1099-1106.
- Bessekhouad Y., Robert D., Weber J.V., *J. Photochem, A. Photobiol: Chem*, 157 (2003) 47-53.
- Beydoun D., *Thèse de doctorat*; University of new south wales, (2000).
- Bhattachary A.K., Venkobachar C., *J. Environ. Eng*, 110 (1982) 110-115.
- Bickley R. I., Gonzalez-Carreno T., Lees J.S., Palmisano L., Tilley R.J.D., *J. Solid State Chem*, 92 (1991) 178-190.
- Bielski B. H. J., Allen A. O., *J. Phys. Chem*, 81 (1977) 1408.
- Bokare A.D., Choi W., *Journal of Hazardous Materials*, 275 (2014) 121–135.
- Bolton J.R., Cater S.R., *Aquatic and Surface Photochemistry*, G.R. Helz, R.G. Zepp, and D.G. Crosby, Editors. Lewis Publishers: Boca Raton, USA, (1994) 467-490.
- Borker P., Salker A.V., *Mater. Sci. Eng. B*, 133 (2006) 55–60.
- Bossmann S.H., Oliveros E., Gob S., Siegwart S., Dahlen E.P., Payawan Jr. L.P., Strawb M., Worner M., Braun A.M., *J. Phys. Chem. A*, 102 (1998) 5542-5550.
- Bouanimba N., *Thèse doctorat en science en chimie*. UniversitéMentouri-Constantine, (2014).

- Bouzaida I., Ferronato C., Chevelon J.M., Rammah M.E., Herrmann J.M., *J. Photochem. Photobiol. A Chem*, 168 (2004) 23–30.
- Bouziane N., *Thèse de Magister en chimie*. Université Mentouri- Constantine, (2007)
- Brahmia O., Boulkamh A., Sehili T., Aguer J.P., Richard C., *International Journal of Photoenergy*, 4 (2) (2002) 84.
- Braun A., Maurette M., Oliveros T., *Technologie photochimique – édité par Presses*.
- Butler R., Ehrenberg S., Godley A.R., Lake R., Lytton L., Cartmell E., *Sci. Total Environ*, 366 (2006) 12–20.
- Buxton G., Wilmarth W. K., *J. Phys. Chem*, 67 (1963) 2835-2841.
- Calvet R., Terce H., Arvieu J.C., *Ann. Agron*, 31 (1980) 33-62.
- Calvet R., Terce M., Arvieu J.C., *Ann. Agron*, 31(1980) 385-427.
- Capon M., Courilleu V., Valette C., *Chimie des couleurs et des odeurs, Nantes, Culture et technique*, (1999).
- Carey J. H., Langford C. H., *J. Chem*, 51 (1973) 2517.
- Cazoir D.A., *Thèse de l'université de Lyon*. N° d'ordre : 342, décembre, (2011).
- Cerceck B., Ebert M., *Adv. Chem. Ser*, 81, 210 (1968).
- Chaguer M., *Thèse de Magister en chimie*, Université Mentouri- Constantine, (2007)
- Chakrabarti S., Dutta B.K., *J. Hazard. Mater. B*, 112 (2004) 269–278.
- Chatterjee D., Mahata A., *J. Photoch. Photobiol A*, 153 (2002) 199-204.
- Chawla O.P., Fessenden R.W., *J. Physical. Chemistry*, 79 (1975) 2693-2700.
- Chebli D., *Thèse de doctorat en science en Génie-chimie*. Université Ferhat Abbas- Setif , (2012).
- Chen D., Ray A.K., *Appl. Catal. B*, 23 (1999) 143-157.
- Chen H.Y., Zahraa O., Bouchy M., *J. Photoch. Photobiol A: Chemistry*, 108 (1) (1997) 37-44.
- Chen H., Houston A. L., Sewell R. R., Schatz B. R., *Journal of the American Society for Information Sciences*, 49, (7) , (1998)582-603.
- Chen L.C., Huang C. M., Tsai F. R., *J. Mol. Catal. A: Chem*, 265 (2007) 133-140.
- Chen S.F., Cao G.Y., *Photogr. Sci. Photochem*, 20 (2002) 435- 440.
- Chenini H., *Thèse doctorat en science en chimie*. Université Mentouri- Constantine, (2012).
- Chitose N., Katsumura Y., Domae M., Zuo Z., Murakami T., *Radiation Physics and Chemistry*, 54 (1999) 385-391.
- Chergui-Bouafia S., Alloune R., *Revue des Energies Renouvelables ICRESD-07 Tlemcen*, (2007) 163 – 170.

- Chu W., Ma C., *Chemosphere*, 37 (1998) 961-974.
- Chu W., Wong C. C., *Water Res*, 38(2004)1037–1043.
- Chun H., Yizhong W., Hongxiao T., *Chemosphere*, 41 (2000) 1205-1209.
- Conklin M.H., Hoffmann M.R., *Environ. Sci. Technol*, 22 (1988) 899.
- Cundall R.B., Rudham R., Salim M.S., *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, 72 (1976) 1642-1651.
- Cunningham J., Sedlak P., *J. Photochem. Photobiol A: Chem*, 77, (1994) 255-263.
- Dai S., Song W., Zhuang Y. and Yan H., *In: Proceedings of the 4th Mainland— Taiwan Environmental Technology Seminar*, 1 (1996) 407–411.
- Damel S.G., *Trans. Farad. Soc*, 47 (1951) 13-45.
- Damodar R.A., Jagannathan K., Swaminathan T., *Sol. Energy*, 81 (2007) 1-7.
- Daneshvar N., Rabbani M., Modirshahla N., Behnajady M.A., *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 168 (2004) 39-45.
- Daneshvar N., Salari D., Behnajady M.A., *Iran. J. Chem. Chem. Eng*, 21 (2002)55–62.
- Daneshvar N., Salari D., Khataee A.R., *J. Photoch .Photobiol A*, 157 (2003) 111-116.
- De Laat J., Gallard H., *J. Environ. Sci. Technol*, 33 (1999) 2726-2732,
- Devipriya S., Yesodharan S., *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 86 (3) (2005) 309.
- Diebold U., *Surface Science Reports*, 48 (2003) 53-229.
- Dionysiou D., Khodadoust A., Kern A., Suidan M., Baudin I., Laine J., *Applied Catalysis B : Environmental*, 24 (2000)139-155.
- Djebbar K.E., Sehili T., *Pestic. Sci*, 54 (1998) 269-276.
- Djebbar K. E., *Thèse doctorat d'état en chimie*. Université Mentouri-Constantine, (2002).
- Do D.D., *Series on Chemical Engineering, Imperial College Press*, (vol.2) (1998).
- Dogan M., Alkan M., *Chemosphere*, 50 (2003) 517.
- Dore M., « *Chimie des oxydants et traitement des eaux*, Edition. Paris,(1989).
- Dott W., Feidieker D., M., Becker P.M., Kampfer P., *Int. Biodeterior. Biodegrad*,35 (1995) 301-316.
- Draper R.B., Fox M. A., *Langmuir*, (1990) 1396-1396.
- Dubin M.M., Radushkevich L.V., *Proc. Acad. Sci, USSR*, 331 (1947).
- Edelahi M.C., Oturan N., Oturan M.A., Padellec Y., Bermond A., Kacemi, K. El., *Environmental Chemistry Letters*, 1(4),(2004) 233-236.
- Eisenhauer H R., *J. Wat. Poll. Control. Fed*, 36, 9 (1964) 1116-1128.
- Elovich S.Yu., Larinov O.G, *zv. Akad. Nauk. USSR, old. Khim Nauk*, 2(1962) 209-216.
- Eisenberg G.M., *Ind. Eng. Chem. Anal*, 14 (1943) 327-328.

- Encyclopédie Universalis, Les colorants, (2008).
- Farhadian M., Duchez D., Vachelard C., Larroche C., *Water Res*, 42 (2008) 1325 -1341.
- Fassi S., *Thèse de doctorat 3^{ème} cycle en chimie*. Université Mentouri-Constantine, (2014).
- Faust B.C., Zepp R.G., *Environ. Sci. Technol*, 27 (1993) 2517.
- Faÿ S., *Thèse de doctorat*. École Polytechnique Fédérale de Lausanne, (2003).
- Fdil F., Aaron J.J., Oturan N., Chaouch A., Oturan M.A., *Rev. Sci. Eau*, 16 (2003) 123-142.
- Fdil. F., *Thèse de doctorat*. Université de Marne-La-Vallée, (2004).
- Félicien M., *Thèse de doctorat*, Ecole polytechnique fédérale de lausanne, Suisse, (2010).
- Fenere M., "Industries et Nuisances", 100 (1986) 45-47.
- Feng Wu., Nansheng Deng., *Chemosphere*, 41 (2000) 1137±1147.
- Fernandez A., Lassaletta G., Jimenez V.M., Justo A., Gonzalez-Elipe A.R., Herrman J.M., Tahihi H., Aît Ichou Y., *Appl. Catal. B: Environ*, 7 (1995) 49-63.
- Fernandez- Alba A.R., *Appl. Catal. B: Environ*, 42 (2003) 349-357.
- Ferrandon O., Bouabane H., Mazet M., *Revue des Sciences de L'eau*, 8 (1995) 183-200.
- Ferro-Garcia M.A., Rivera-Utrilla J., Bantista-Toledd I., Moreno-Castilla A.C., *Langmuir*, 14 (1998) 1880-1886.
- Flotron V., *Thèse doctorat*. Institut national agronomique paris-grignon, mai (2004).
- Foil F., Aaron J.J., Oturan N., Chaouch A., Oturan M.A., *Rev. Sci. Eau*, 16 (2003) 123-142.
- Foote CS., Ching T Y., *J. Am. Chem. Soc*, 97 (1975) 6209-6214.
- Formenti M., Juillet F., Meriaudeau P., Teichner S. J., *Chemical Technology*, 1 (1971) 680-686.
- Formenti M., Juillet F., Teichner S.J., *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de Paris*, 270 (1970) 138-141.
- Fox M.A., Dulay M.T., *Chem. Rev*, 93 (1993) 341-357.
- Franceschi M., Girou A., Carro-Diaz A.M., Maurette M.T., Puech-Costes E., *Wat. Res*, 36 (2002) 3561-3572.
- Frank R., Kloppfer W., *Chemosphere*, 17 (1988) 985.
- Freundlich H., *Z. physic. Chem*, 57 (1906) 385-471.
- Fujihira M., Satoh Y., Osa T., *Bull. Chem. Soc. Japan*, 55 (1982) 666-671.
- Fujishima A., Hashimoto K., Watanabe T., *Journal of Hazardous Materials*, 176 (1999)451-458.
- Fujishima A., Honda K., *Nature*, 238 (1972) 37-38.
- Galindo C., Jacques P., Kalt A., *J. Photochem. Photobiol, A : Chem*, 141 (2001) 47-56.
- Gallard H., *Thèse de l'Université de Poitiers*, (1998).
- Garcia J. C., Takashima K., *J. Photochem. Photobiol. A: Chem*, 155 (2003) 215-222.

- Gartiser S., Brinker L., Erbe T., Kummerer K., Willmund R., «Contamination of hospital wastewater with hazardous compounds as defined by 7a WHG », *actahydrochimica et Hydrobiologica*, 24 (1996) 90-97.
- Gau S.H., Chang F.S., *Wat. Sci. Tech*, 34, 7-8 (1996) 455-462.
- Gernak W., Krutzler T., Glaser A., Malato S., Caceres J., Bauer R., Fernandez- Alba A. R., *Chemosphere*, 50 (1) (2003) 71-78.
- Ghosh D., Bhattacharyya K.G., *Appl. Clay. Sci*, 20 (2002) 295-300.
- Giang Truong L.E., *Thèse Université de Poitiers*, (2003).
- Giles C.H., MacEwan T. H., Nakhwa S. N., Smith D., *J. Chem. Soc. XI*, (1960) 3973-3993.
- Giles C. H., Smith D., *J. Colloid. Interf. Sci*, 47 (1974) 755-765.
- 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.
- Griffiths J., *Society of Chemistry Industry, Oxford*, (1984) 1-30
- Grzechulska J., Morawski A.W., *Appl. Catal. B: Environ*, 36 (2002) 45-51.
- Guieysse B., Bernhoft I., Andersson B.E., Henrysson T., Olsson S., Mattiasson B., *Appl. Microbiol. Biotechnol*, 54 (2000) 826-831.
- Guittouneau S., DE Laat J., Dore M., Duguet J.P., Bonnel C., *Environ. Technol. Letters*, 9 (1988b) 1115-1128.
- Guittouneau S., De Laat J., Dore M., Duguet J.P., Bonnel C., *Revue des sciences de l'eau*, 1, n^o 1-2,, (1988a)34-35.
- Guivarch E., *Thèse de doctorat de l'université de Marne-la-Vallée*, (2004).
- Gumy D., Morais C., Bowen P., Pulgarin C., Giraldo S., Hajdu R., Kiwi J., *Appl. Catal. B: Environ*, 63 (2006a) 76-84.
- Haber F., Willstater R., *Ber. Deutch. Chem*, 64, (1931) 2844-2856.
- Habibi M.H., Hassanzadeh A., Mahdavi S., *J. Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 172 (2005) 89-96.
- Hadj-Salah N., Bouhelassa. M., Bekkouche. S., BOULTIF A., *Desalination*, 166 (2004) 347-354.
- Halsey G.D., *Advan. Catalysis*, 4 (1952) 259-269.
- Hammami S., *Thèse doctorat en Géomatériaux de l'Université Paris-Est et Tunis El Manar*, (2008).
- Hao O.J., Kim H., Chiang P.C., *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol*, 30, 4, (2000) 449-505.

- Hartemann P., *EMC-Toxicologie Pathologie*, 1 (2004) 63-78.
- Harvey P.B., Rudham R., Ward S., *Chem. Soc. Faraday Trans. I*, 79 (1983) 1381.
- Hasmath Farzana M., Sankaran M., *Applied Catalysis A: General*, 503 (2015) 124-134
- Henderson M. A., Epling W. S., Perkins C. L., Peden C. H., Diebold U., *Journal of Physical Chemistry*, 103 (1999) 5328-5337.
- Hernandez R., Zappi M., Colucci J., Jones R., *J. Hazard. Mat*, 92 (2002) 33-50.
- Herrmann J.M., *Catal. Today*, 53 (1999) 115-129.
- Herrmann J.M., Courbon H., Pichat P., *J. Catal*, 108 (1987) 426-432.
- Herrmann J.M., Disdier J., Mozzanega M.N., Pichat P., *J. Catal*, 60 (1979) 369-377.
- Herrmann J.M., Guillard C., Pichat P., *Catal. Today*, 17 (1993) 7-20.
- Herrmann J.M., Mozzanega M.N., Pichat P., *J. Photochem*, 22 (4) (1983) 333.
- Herrmann J.M., *Top. Catal*, 34: (2005) 49-65.
- Hidaka H., Nohara K., Horikoshi S., Tanaka N., Wanatabe T., Zhao J., Serpone N.J., *Jpn Oil Chem. Soc*, 45, 21, (1996).
- Ho Y.S., Chiang C.C., *Adsorption*, 7 (2001) 139-147.
- Ho Y.S., McKay G., *Pseudo-second order model for sorption processes*, (1999).
- Hochadel C. J., *radiation. Research*, 17 (1962) 286 - 301.
- Hofstadler K., Bauer R., Novalic S., Heisler G., *Environ. Sci. Technol*, 28 (1994) 670-674.
- Hong A., Zappi M.E., Kuo C.H., Hill D.O., *ASCE J. Environ. Eng*, 122 (1996) 58-62.
- Horspool W., Armesto D., *Organic Photochemistry: a Comprehensive Treatment*, (1992) 8-12.
- House D. A., *Chemical Reviews*, 62 (1962) 185-203.
- Hu C., Tang Y., Yu J. C., Wong P. K., *Appl. Catal. B-Environ*, 40 (2003) 131- 140.
- Huaili Z., Yunxia P., Xinyi X., *J. Hazard. Mater*, 141 (2007) 457-464.
- Huang M., Xu C., Wu Z., Huang Y., Lin J., Wu J., *Dyes. Pigm.* 77 (2008) 327-334.
- Huchon R., *Thèse de doctorat*; Université Claude Bernard –Lyon, (2006).
- Hugul M., Apak R., Demirci S., *J. Hazard. Mater, B*, 7 (2000) 193-208.
- Hung Y. S., Ming-Chin Chang., *J. Hazard. Mater. B*, 125 (2005) 96-101.
- Hunt T. P., Taube H., *J. Am. Chem. Soc*, 74 (1952) 5999-6002.
- Inel Y., Okte A. N., *Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry*, 96 (1996), 175-180.
- Izumli I., Fan F.R.F., Bard A.J., *J. Phys. Chem*, 85 (1981) 218-223.
- Izumli I., Dunn W.W., Wilbourn K. O., Fan F.R.F., Bard A.J., *J. Phys. Chem*, 84 (1980) 3207-3210.

- Joaquin R. D., Jesus Beltran., *Catalysis Today*, 101 (2005) 389-395.
- Juster N. J., Color and Chemical Constitution, California Association of Chemistry Teachers, *Journal of Chemical Education*, 39 (11) (1962) 596-601.
- Kagan J., *Academic Press Inc. San Diego*, (1993) 15-17.
- Kajitvichyanukul P., Suntronvipart N., *Journal of Hazardous Materials B*, 138 (2006)384-391.
- Kaneko M., Okura I., *Photocatalysis.-Science and technology; Kodansha and Springer: Tokyo and New York*, (2002).
- Kari F.G., Hilger S., Canonica S., *Environ. Sci. Technol*, 29 (1995) 1008-1017.
- Karkmaz M., Puzenat E., Guillard C., Herrmann J.M., *Applied Catalysis B: Environmental*, 51(2004)183-194.
- Karunakaran C., Anilkumar P., *J. Molecular. Catal. A: Chem*, 265 (2007) 153-158.
- Kebiche O., *Thèse de Magistère*. Université Mentouri- Constantine, (1996).
- Khan S. U., *Fundamental aspects of pollution control and environmental science 5*. Elsevier, New York, (1980).
- Kim S., Choi W., *Environ. Sci. Technol*, 36 (2002) 2019-2025.
- Kiwi J., Lopez A., Nadtochenko V., *Env. Sci. Techn*, 34 (2000) 2162-2168.
- Kiwi J., Pulgarin C., Peringer P., *Appl. Catal. B: Environ*, 3 (1994) 335-350.
- Ko D.C.K., Tsang D.H.K., Porter F.J., McKay G., *Langmuir*, 19 (2003)722-730.
- Kolthoff I.M., Miller I.K., Amer J., *Chemi. Soci*, 73 (1951) 3055-3059.
- Konovalova T., Kispert L., Konovalov V., *EPR study, Journal of Physical chemistry*, 103 (1999) 4672- 4677.
- Konstantinou I.K., Albanis T.A., *A review, Appl. Catal. B: Environ*, 49 (2004) 1-14.
- Kormann C., Bahnemann D. W., Hoffmann M. R., *Environmental Science and Technology*, 25 (3) (1991) 494-500.
- Krutzler T., Bauer K., *Chemosphere*, 38 (1999) 2517-2532.
- Kuo C.Y., Lo S.L., *Chemosphere*, 38 (1999) 2041-2051.
- Kuo S. H., *Thèse de doctorat*. University of China, (2004).
- Kurbus T., Slokar Y.M., Le Marechal A.M., *Dyes Pigments*, 54 (2002) 67-78.
- Lacoste J., Singh R.P., Boussand J., Arnaud R., *J. Polymer. Sci. Chem*, 25 (1987) 2799.
- Lair A., Ferronato C., Chovelon J.M., *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, (2007)193-203.

- Langmuir I., "The constitution and fundamental properties of solids and liquids"., *J. Am. Chem. Soc*, **40 (1918)** 1361-1403.
- Le Roux H., Glasser L., *Journal of Materials Chemistry*, **7(5) (1997)** 843-851.
- Lea D. E., *Tran s. Faraday. Soc*, **45(1949)** 81-85.
- Lefebvre E., Legube B., *Wat. Res*, **24 (1990)** 591-606.
- Legrini O., Oliveros E., Braun A.M., *Photochemical Processes for Water-Treatment. Chem Rev*, **93(2) (1993)** 671-698.
- Leiner N.K.V., Dore M., *Water. Research*, **31 (1997)** 1383-1397.
- Lhomme L., Brosillon S., Wolbert D., Dussaud J., *Applied Catalysis B: Environmental*, **61 (3-4) (2005)** 227-235.
- Li D., Chen F., Ray A. K., *Catalysis. Today*, **66(2001)** 475-485.
- Limousin G., Gaudet J. P., Charlet L., Szenknect S., Barthes V., Krimissa M., *A review on physical bases, modeling and measurement. Applied Geochemistry*, **22(2007)** 249-275.
- Liu S., Yang J. H., Choy J. H., *J. Photochem. Photobiol. A. Chem*, **179 (2006)** 75-80.
- Low G.K.C., McEvoy S.R., Matthews R.W., *Environ. Sci. Technol*, **25 (1991)** 460-467.
- Lucas M. S., Peres J.A., *Dyes and Pigments*, **V. 71, I. 3, (2006)** 236-244.
- Lucas Vaz J.L., Boussaoud A., Ait-Ichou Y., Petit-Ramel M., *Analisis*, **26 (1998)** 83-87.
- Maitha M.A., Rauf M.A., Ashraf S.S., *Dyes and Pigments*, **76 (2008)** 332-337.
- Majault J., « Textiles chimiques, fibres modernes». *Editions Eyrolles, (1961)*.
- Malati M. A., *Enviromental. Technology*, **16 (1995)** 1093-1099.
- Malato S., Blanco J., Campos A., Caceres J., Guillar C.d., Herrmann J.M., Fernández-Alba A. R., *Appl. Catal B.Environmental*, **42, (2003)** 349-357.
- Malato S., Blanco J., Richter C., Braun B., Maldonado M.I., *Appl. Catal. B: Environ*, **17 (1998)** 347-356.
- Malato S., Blanco J., Richter C., Maldonado M. I., *Appl. Catal. B: Environ*, **25 (2000)** 31-38.
- Mallakin A., Dixon D.G., Greenberg B.M., *Chemosphere*, **40 (2000)** 1435-1441.
- Mansour M., *Bull. Environ. Contam. Toxicol*, **34(1985)** 89-95.
- Mark G., Schuchmann M.N., Schuchmann H.P., Von Sonntag C., *J. Photo and Photobio A*, **55 (1990)** 157-168.
- Martin J.H., Gordon R.M., Fitzwater S.E., *Nature*, **345 (1990)** 156-158.
- Matthews R.W., *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, **80 (1984)** 457-471.
- Matthijs E., De oude N.T., Bolte M., Lemaire J., *Wat Res*, **7 (1989)** 845-851.
- Mayeda E. A., Bard A. J., *J. Am. Chem. SOC*, **95 (1973)** 6223-6226.

- Mazellier P., Jirkovsky J., Bolte M., *Pestic. Sci*, 49 (1997) 259-267.
- McElroy W.J., Waygood S.J., *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 86 (1990) 2557-2564.
- McKay G., Ramprasad G., Mowli P., *Water Res*, 21(1987) 375-377.
- Meink F ; Stoof H ; Kohschuter H., *Les eaux résiduaires industrielles. Masson 2^{ème} edition*, (1977).
- Merabet S., *Thèse doctorat en science en chimie*. Université Mentouri-Constantine, (2016).
- Messina P.V., Schulz P.C., *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 299, no. 1, (2006) 305–320.
- Metcalf et Eddy., *Wastewater Engineering: Treatment and Reuse, 4th ed.*, Mc Graw-Hill Co., New York, (2003) 186.
- Mills A., Davies R.H., Worsley D., *Photocatalysis Chemical Society Reviews*, 22 (1993) 417-425.
- Mills A., Le Hunte S., *J. Photochem. Photobiolo. A: Chem*, 108 (1997) 1-35.
- Mills A., Valenzuela M.A., *J. Photo and Photobio A*, 165 (2004) 25-34.
- Mills G., Hoffmann M.R., *Environ. Sci. Technol*, 27, (8) (1993) 1681-1689.
- Min B., Evans P.J., Chu A.K., Logan B.E., *Water Res*, 38 (2004) 47–60.
- Mollah A.H., Robinson C.W., *Water Res*, 30 (1996) 2901-2906.
- Monarrez I., *Thèse doctorat*, institue agronomique Paris-Grignon, (2004).
- Montgomery Y.J.M., Consulting engineers, INS: Water traitement principales and design, Ed. J. Wiley & Sons, New York, (1985).
- Morel R., I.N.R.A., (1989) 29-117.
- Moza P. N., Fytianos K., Samanidou V., Korte F., *Bull. Environ. Contam. Toxicol*, 41(1988) 678-682.
- Muggli D.S., Ding L., *Appl. Catal. B: Environ*, 32 (2001) 181-194.
- Munuera G., Rives-Arnau V., Saucedo A., *J. Phys. Chem*, 75 (1979) 763.
- Murphy A.P., Boegli W.J., Price M.K., Moody C.D., *Environ. Sci. Tech*, 23 (1989) 166-169.
- Muruganandham M., Swaminathan M.J., *Separation and Purification Technology*, 48 (2006) 297-303.
- Namasivayam C., Thamaraiselvi K., Yamun R.J., *Pest. Sci*, 41 (1994) 7-12.
- Neppolian B., Choi H.C., Sakthivel S., Arabindoo B., Murugesan V., *Chemosphere*, 46 (2002) 1173-1181.
- Neyens E., Baeyens J., *J. Hazard Mater*, 98 (2003) 33-50.

- Nuttal R.H., Stalker D.M., *Talanta*, 24 (1977) 355-360.
- Ohlen K., Chang Y.K., Hegemann W., Yin C.R., Lee S.T., *Chemosphere*, 58 (2005)373-377.
- Ohno T., Sarukawa K., Tokieda K., Matsumura M., *J. Catal*, 203 (2001) 82-86.
- Okamoto K., Yamamoto Y., Tanaka H., Itaya A., *Bull. Chem.soc. Japan*, 58 (1985) 2015-2022.
- Ollis D.F., Al-Ekabi H., *Elsevier Science Publishers*, Amsterdam, (1993)169-181.
- Ollis D.F., Pelizzetti E., Serpone N., in *Photocatalysis: Fundamentals and Applications*. Wiley: New York, (1989) 603-637.
- Ollis D.F., Pelizzetti E., Serpone N., *Environ. Sci. Technol*, 25 (1991) 1522-1529.
- Onal I., Soyer S., Senkan S., *Surface Science*, 600 (2006) 2457-2469.
- Oppenländer T., *Principles. Reaction Mechanisms, Reactor Concepts*, Wiley-VCH. New York , (2003).
- Ozerov I., Bulgakov A.V., Nelson D., Castell R., Sentis M., Marine W., *Nano, J. Phys. IV*, 108(2003).
- Parra Cardona S.P., *These N° 2470*, Département de Génie Rural Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, (2001).
- Parra S., Olivero J., Pulgarin C., *Applied Catalysis B: Environmental*, 36, (1) (2002) 75-85.
- Pehkonen S.O., Erel Y., Hoffmann M.R., *Environ. Sci. Technol.*, 26 (1992) 1731-1736.
- Pera-Titus M., Molina V.G., Banos M.A., Gimenez J., Esplugas S., *a general review, Applied Catalysis B: Environmental*, 47 (2004) 219-256.
- Peternel I T., Natalija K., Ana M. L., Hrvoje M.K., *J. Hazard. Mater*, (2007).
- Petit N., *Thèse de doctorat N 3656*. Université de Rennes 1, école supérieure de chimie de Rennes, UMR 6226, Equipe Chimie et Ingénierie des Procédés, (2007).
- Pichat P., *Handbook of Heterogenous Catalysis*, eds Ertl G., Knozinger H., Weitkamp J., Wiley-VCH, 4 (1997) 2111-2122.
- Pichat P., *Catalysis Today*, 19 (1994)313-334.
- Pierre M., " Mesure de la demande chimique en oxygène dans l'eau de mer", (1972).
- Pignatello J.J., *Environ. Sci. Technol*, 26 (1992) 944-951
- Pignatello J.J., Sun Y., *Water. Res*, 8 (1995) 1837-1844.
- Piscopo A., *Thèse de doctorat en science*, Metz, (2002).
- Poirier R., Hospitalier-Rivillon J., *Archives des Maladies Professionnelles et de l'Environnement*, 69, 3 (2008) 496-505.
- Poulios I., Aetopoulou I., *Environ. Technol*, 20 (1999) 479-487.

- Poulios I., Kositzi M., Kouras A., *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 115(1998) 175-183.
- Poulios I., Micropoulou E., Panou R., Kostopoulou E., *Appl. Catal B. Environ*, 41 (2003) 345-355.
- Poulopoulos S.G., Nikolaki M., Karampetsos D., Philippopoulos C., *J. Hazard. Mater*, 153 (2008) 582-587.
- Prado A.G.S., Leonardo Costa L., *Journal of Hazardous Materials*, 169 (2009)297-301.
- Price G.J., Clifton C.L., *Polymer communication*, 37 (1996) 3971-3973.
- Qourzal S., Tamimi M., Assabbane A., Ait-Ichou Y., *C. R. Chim*, 10 (2007) 1187-1194.
- Rachela A., Sarakhaa M., Subrahmanyamb M., Boule P., *Appl. Catal., B: Environ*, 37 (2002) 293-300.
- Raghavacharya C., *Chem. Eng. World*, 32 (1997) 53-54.
- Rahman M., Muneer A.M., *Desalination*, 181(2005) 161-172.
- Ramade F., « Dictionnaire encyclopédique des pollutions » *Ediscience International*, Paris. 110(2000).
- Ramirez J.H., Maldonado-Hodar F.J., Perz-Cadenas A.F., Moreno- Castilla C., Costa C.A., Madeira L.M., *Appl. Catal B-Environ*, 75 (2007) 312-323.
- Raphaël Huchon., *Thèse de doctorat*, Université Claude Bernard - Lyon 1.
- Ratnaweena H., Odegaard H., Fetting J., *Water. Sci. Technol*, 26 (1992) 1229 - 1237.
- Rengaraj S., Li X.Z., *Int. J. Environ. Pollut*, 27 (1/2/3) (2006) 20-37.
- Richard C., Boule P., *New. J. Chem*, 18 (1994) 547-552.
- Rivas F.J., Beltran F.J., Frades J., Buxeda P., *Wat. Res*, 35, 2, (2001) 387-396,
- Rivas F.J., Beltran F.J., Gimeno O., Frades J., *J. Agric. Food. Chem*, 49 (2001) 1873-1880.
- Rodriguez M., Sarria V., Esplugas S., Pulgarin C., *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 151 (2002)129-135.
- Rothenberg G., Moser J., Gratzel M., Serpone N., Sharma D. K., *Journal of American Chemical . Society*, 107(1985) 8054-8059.
- Sagawe G., Lehnard A., Lübber M., Bahnemann D., *Helv. Chem. Act*, 84 (2001) 3742-3759.
- Sakthivel S., Neppolian B., Shankar M.V., Arabindoo B., Palanichamy M., Murugesan V., *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 77 (2003) 65-82.
- Santos A., Yustos P., Rodriguez S., Simon E., Garcia-Ochoa F., *J. Hazard. Mater*, 146 (2007) 595-601.

- Sanz J., Lombrana J.I., De Louis A.M., Ortueta M., Varona F., *Environ. Chem. Lett*, 1 (2003) 45-50.
- Saqib M., Muneer M., *Dyes. Pigm*, 56 (2003) 37-49.
- Saquiha M., Tariqa M.A., Faisala M., Muneer M., *Desalination*, 219 (2008) 301-311.
- Sarantopoulos C., *Thèse de doctorat en Science et Génie des Matériaux*, de l'institut national polytechnique de Toulouse, (2007).
- Sarria M.V.M., *Thèse de doctorat*, École Polytechnique Fédérale de Lausannen, (2003).
- Sauer G., Cesconeto Neto G., José H.J., Moreira R.F.P.M., *J. Photochem. Photobiol A: Chemistry*, 149, (2002) 147-154.
- Sauleda R., Brillas E., *Appl. Catal. B: Environ*, 29 (2001) 135-145.
- Scacchi G., Bouchy M., Foucaut J.F., Zahraa O., *Cinétique et catalyse. Technique et Documentation*, Lavoisier Paris, (1996) 396-433.
- Schirman J.P., Delavarenne S.Y. *Paris : Edition et documentation industrielle*, (1979).
- Sedlak D.L., Andren A.W., *Environ. Sci. Technol*, 25 (1991)777-782.
- Senesi N., Chen Y., Senesi N and Chen Y, In: Gerstl Z., Chen Y., Mingelgrin U. and Yaron B., Editors, Springer-Verlag, Berlin (1989) 37-90.
- Senthil Kumar P., Ramalingam S., Senthamarai C., Niranjanaa M., Vijayalakshmi P., Sivanesan P., *Desalination* , 261(2010) 52-60.
- Senthilkumaar S., Porkodi K., Gomathi R., Geetha Maheswari A., Manonmani N., *Dyes and Pigments*, 69 (2006) 22-30.
- Serpone N., Pelizzetti E., Hidaka H., *Elsevier Science Publishers*, (1993).
- Shifu C., *Environ Sci*, 17 (1996) 33-35.
- Singh A.K., Singh D.P., Panaday K.K., Singh V.N., *J. Chem. Technol. Biotechnol*, 42 (1988) 39-45.
- Sioi M., Bolosis A., Kostopoulou E., Poulios I., *J. Photochem. Photobiol. A Chem*, 184 (2006) 18-25.
- So C.M., Cheng M.Y., Yu J.C., Wong P.K., *Chemosphere*, 46 (2002) 905-912.
- Staehelin J., Hoigné J., *Environ. Sci. and Techn*, 16 (1982) 676-680.
- Sun J., Qiao L., Sun S., Wang G., *J. Hazard. Mater*, 155 (2008) 312-319.
- Sun J., Wang X., Sun J., Sun R., Sun S., Qiao L., *J. Mol. Catal. A: Chem*, 260 (2006) 241-246.
- Sun M., Li T., Zhang Z., Wang N., Xie A., Lv X., Wang Y., Wu F., Wang M., Natural biological template for ZnO nanoparticle growth and photocatalytic dye degradation under visible light, *RSC Adv*, 5 (2015) 84406-84409

- Sunada F., Heller A., *Environ. Sci. Technol*, 32 (1998) 282-286.
- Sundstrom D.W., Klei H.F., Nalette T. A., Reidy D. J., Weir B. A., *Hazardous Waste and Hazardous Materiel*, 3, n^o 1, (1986) 101-110.
- Suppan P., *Chemistry and light. Royal Society of chemistry, Cambridge*, (1994).
- Tace E.M., DE Laat J., Dore M., *J. Français d'Hydrologie*, 23 (1992) 233-249.
- Takeda N., Iwata N., Torimoto T., Yoneyama H., *J. Catal*, 177 (1998) 240-246.
- Tanaka K., Capule M., Hichanaga T., *Chemical Physics Letters*, 187 (1, 2) (1991)73-76.
- Tang W.Z., An H., *Chemosphere*, 31(9) (1995) 4157- 4170.
- Tang W. Z., Huren A., *Chemosphere*, 31 (9) (1995) 4171- 4183
- Temkin M.I., *J. Phys. Chem (USSR)*, 15, 2(1941) 96-332.
- Tsao M.S., Wilmarth W.K., *Journal of Physical Chemistry*, 63 (1959) 346-353.
- U.S. Environmental Protection Agency, Manual Best management practices for pollution prevention in the textile industry, EPA/625/R-96/004, Septembre, (1996).
- Van Der Zee F.P., Lettinga G., Filed J.A., *Chemosphere*, 44 (2001) 1169-1176.
- Vautier M., Guillard C., Herrmann J.M., *J. Catal.* 201 (2001) 46-59.
- Venkat S.M., Indra D.M., Vimal C.S., *Dyes and Pigments*, 73 (2007) 269-278.
- Venkatadri R., Peters R.W., *Waste. Hazard. Mater.* 10 (1993) 107-131.
- Vidal A., Dinya Z., Mogyorodi Jr F., Mogyorodi F., *Applied Catalysis B: Environmental*, 21 (4) (1999) 259-267.
- Von Tappeiner H., *Wochenschr*, 8 (1904) 265-269.
- Walsh G.E., Bahner L. H., Houninig W. B., *Env. Pollut. Ser. A*, 21(1980) 169-179.
- Watts R. J., *Remediation Journal*, 2 (1992) 413-425.
- Watts R. J., Udell M.D., Rauch P.A., Leung S.W., *Hazard. Matter*, 7 (1990) 335-345.
- Weber Jr J.N, *Wiley interscience*, N.Y, 5 (1972) 199-259.
- Weber WJ., Morris J., *Journal of the Sanitary Engineering, Division, Proceedings of the American Society of Civil Engineers*, 89, (1963) 31-60.
- Weber Jr W.J., Digiano A.F, *Process Dynamic in Environmental Systems, John Wiley & Sons, New York, NY, USA*, (1996).
- Weber Jr W.J., Mc Ginley P.M., Katz L.E., *Water Res*, 25 (1991) 499-528.
- Wei C.H., Tang X.H., Liang J.R., Tan S., *J. Environ. Sci*, 19 (2007) 90-96.
- Xiao Q., Zhang J., Xiao C., Tan X., *Sci. Eng- B*, 142 (2007) 121-125.
- Yamazaki S., Matsunaga S., Hori K., *Water. Research*, 35 (2001) 1022-1028.
- Yang G.P., Zhao Y.H., Lu X.L., Gao X.C., *Colloid. Surf- A*, 264 (2005) 179-186.

Références bibliographiques

Yoshida H., Okamoto A., Kataoka T., *Chem. Eng. Sci*, 48 (1993) 2267-2272.

Zahou M.L., *Thèse de l'Université de Rennes, n° d'ordre 724*, (1992) 26-32

Zarrouki M., *Thèse de l'Ecole Nat. Sup. des mines de St Etienne, n° d'ordre 49 CD*, (1990).

Zeldovitch J., Frepiata J., Chaussidon J., Jelli A., *Chimie physique des phénomènes de surface, Masson e Cie*, (1971).

Zhan H., Chen K., Tian H., *Dyes Pigments*, 37, 3 (1998) 241-247.

Zhang L., Liu C.Y., Ren X.M., *J. Photochem. Photobiol. A*, 85 (1995) 239.

Zhang T., Oyama T., Aoshima A., Hidaka H., Zhao J., Serpone N., *J. Photochem. Photobiol*, 140 (2001) 163-172.

Zhenwang L., Zhenlu C., Jianyan L., *Testing. Rome*, october (2000) 15-21.

Zollinger H., *Color Chemistry syntheses, proprieties and applications of organic dyes and pigments. VCH Publications, New York, N.Y*, (1991) 496 pages.

Zollinger H., *Color chemistry, Synthesis, properties and applications of organic dyes and pigments. VCH*, (1987).

RÉSUMÉS

Résumé

Cette étude a pour but d'étudier et de comparer l'efficacité des procédés photochimiques (photolyse directe et procédés d'oxydation avancés) dans la dégradation de deux colorants : le Vert de méthyle et le Bromocrésol pourpre. Ces expériences se sont déroulées en phase homogène où les deux substituants ont été étudiés seuls et mélangés et en phase hétérogène (ZnO/UV, TiO₂ PC500/UV et adsorption sur ZnO).

En photolyse directe (365 nm et lumière solaire), les rendements d'élimination des deux colorants ont été faibles, principalement, en lumière artificielle. Cependant, à 254nm, seul le VM, a conduit à des résultats plus probants, comparativement à ceux du BCP. Par ailleurs, une décoloration totale des deux colorants (140 minutes) est obtenue en présence d'un photosensibilisateur : l'acétone à 10⁻¹ mol. L⁻¹.

En photooxydation, les procédés H₂O₂/UV et S₂O₈⁻²/UV, ont été plus rapides et sont attribués à la participation des radicaux $\cdot\text{OH}$ et $\text{SO}_4^{\cdot-}$. Ce travail a été effectué en tenant compte de la sensibilité des deux colorants vis-à-vis de H₂O₂ et de S₂O₈⁻² en absence de la lumière. Ainsi, on a noté une insensibilité du BCP et une sensibilité du VM vis-à-vis de H₂O₂ pour une concentration > 10⁻⁵ M). D'autres procédés ont conduit également à une décoloration totale en présence de Fe²⁺/H₂O₂/UV et de Fe³⁺/H₂O₂/UV, sur la base d'une optimisation du rapport [H₂O₂]/[Fe²⁺] et de [H₂O₂]/[Fe³⁺]. Ces résultats sont bien plus efficaces comparativement à ceux obtenus par Fenton et like-Fenton. Pour le mélange binaire des deux colorants, il a été observé d'une part, que le processus de décoloration diminue lors de l'addition du deuxième colorant et que d'autre part, le procédé acétone/UV est le meilleur système comparativement à la photolyse directe UV et à H₂O₂/UV. En photocatalyse l'élimination du VM et du BCP a été totale en présence de ZnO/UV et de TiO₂ PC500/UV. Ce qui pourrait être attribué à la participation des radicaux $\cdot\text{OH}$. Des expériences menées en lumière solaire ont montré que cette élimination a été grandement améliorée (99,74% en 60 minutes pour le VM et 100% en 120 minutes pour le BCP). De plus, le modèle de Langmuir-Hinshelwood a décrit correctement ce processus. Auparavant, en absence de la lumière, le VM a montré une capacité d'adsorption meilleure sur ZnO que celle du BCP où celle-ci a atteint un taux de 92% en 180 minutes. Le suivi de la DCO en fonction du temps d'élimination a montré que cette grandeur paraît être liée à la pollution organique où celle-ci est caractérisée par une diminution de la matière organique au cours du temps.

Mots Clés : Photodégradation, Procédés d'oxydation Avancés, Photocatalyse. Vert de méthyle, Bromocrésol pourpre.

Abstract

The study was aimed to study and to compare efficiencies of photochemical processes (direct photolysis and advanced oxidation processes POAs) in the degradation of two dyes: the méthyle green and purple Bromocresol. These experiments have occurred in homogeneous phase where the two dyes were studied separately, in a binary mixture and in heterogeneous phase by using ZnO / UV and TiO₂ (PC500) / UV.

In Direct photolysis (365 nm and solar light), the elimination yields is weak, mainly, in artificial light. However and at 254 nm, the BCP only conducts to good results comparatively to these of MG. In another part, a total decolorization of both substrates is obtained by using a photosensitizer: acetone (10⁻¹ mol. L⁻¹).

In photooxidation (H₂O₂/UV et S₂O₈⁻²/UV), this process was much efficient due to the participation of radicals [•]OH and SO₄^{•-}, this work was undertaken by taking into account the sensitivity of both dyes in presence of H₂O₂ and S₂O₈⁻² in absence of light where we observe an insensitivity of BCP towards H₂O₂ but a sensitivity of MG for H₂O₂ > 10⁻⁵M. In this research, other processes have led also to a good elimination like Fe²⁺/ H₂O₂/ UV (254 nm) and Fe³⁺/ H₂O₂/ UV (254 nm). The results obtained with these systems, were much more probants comparatively with Fenton and Like-Fenton. For the binary system, it was observed in one part that the decolorization of the dye decreases with the addition of the second dye and in another part that the process acetone/UV is the best system comparatively to direct photolysis UV and H₂O₂ / UV. Besides, no change in the kinetics models is observed in the binary system.

In photocatalysis, the elimination of MG and BCP was total with ZnO/UV and TiO₂ (PC500)/UV where this one is related directly to radical [•]OH. Studies were also conducted in sunlight and demonstrate the superiority of this latter comparatively to the artificial light (99, 74% in 60 minutes for MG and 100% in 120 minutes for BCP). The Langmuir Hinshelwood model describes correctly this process. It should be mentioned that in absence of light, MG showed a better adsorption capacity than BCP where it reached 92% in 180 minutes. The monitoring function of the DCO elimination showed that it depends to the organic matter and decreases over time.

Keywords: Photodegradation, Advanced oxidation Processes, photocatalysis, Méthyle green, Bromocresol purple

ملخص

الهدف من هذه الدراسة هو اختبار ومقارنة فعالية تقنيات مختلفة في الكيمياء الضوئية (التحلل الضوئي المباشر وعمليات الأكسدة المتقدمة) من خلال عملية إزالة صبغين مختلفين وهما اخضر المثيل و بنفسجي البرموكريزول. وقد أجريت هذه التجارب في طور متجانس حيث تم دراسة إزالة الصبغين منفصلين ثم مختلطتين و طور غير متجانس (أكسيد الزنك/الأشعة فوق البنفسجية و TiO_2 (PC500)/ الأشعة فوق البنفسجية).

في البداية تم إزالة الصبغ عن طريق التحلل الضوئي المباشر عند طول الموجة 365 nm و في ضوء الشمس , ا النسبة المئوية لإزالة الملونين ضعيفة خاصة في الضوء الاصطناعي ماعدا أخضرا لمثيل فنسبة إزالته عند 254nm كانت معتبرة مقارنة مع بنفسجي البرموكريزول, هذا الضعف في إزالة الملونين يمكن تحسينه بإضافة الضيائي: الأستون 10^{-1} مول/ل. باستعمال عمليات الأكسدة المتقدمة (H_2O_2 // الأشعة فوق البنفسجية و $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ / الأشعة فوق البنفسجية) كانت هذه العملية أسرع لمشاركة جذور OH^- و SO_4^- و نفذ هذا العمل مع الأخذ بعين الاعتبار لحساسية الصبغين ل H_2O_2 و $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ في غياب الضوء (عدم وجود حساسية بنفسجي البرموكريزول وحساسية اخضر المثيل وجها لوجه ل H_2O_2 لتركيز $< 10^{-5}$ مول/ل). وقد أدت طرق أخرى أيضا إلى إزالة كاملة للصبغين باستعمال هذه الأنظمة $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ / الأشعة فوق البنفسجية و $\text{Fe}^+ / \text{H}_2\text{O}_2$ / الأشعة فوق البنفسجية. هذه النتائج هي أكثر فعالية بكثير مقارنة بتلك التي حصلت عليها Fenton و like – Fenton. بالنسبة لخليط ثنائي الأصباغ، فقد لوحظ من جهة أنه يقلل من عملية تبيض صبغ عند إضافة الصبغ الثاني، ومن ناحية أخرى أن نظام الأستون / الأشعة فوق البنفسجية هو أفضل نظام مقارنة بالتحلل الضوئي المباشر للأشعة فوق البنفسجية و H_2O_2 / الأشعة فوق البنفسجية.

في الوسط الغير متجانس إزالة الملونين اخضر المثيل و بنفسجي البرموكريزول كان كليا تمت دراسة نوعين من المحفزات (أكسيد الزنك/الأشعة فوق البنفسجية و TiO_2 (PC500)/ الأشعة فوق البنفسجية . و هذا يعود إلى إنتاج الجذور الفعالة OH^- . كما تمت أيضا دراسة تأثير ضوء الشمس فكانت الفعالية أكبر مقارنة مع استعمال الضوء الاصطناعي (99.74% في 60 دقيقة ل اخضر المثيل و 100% في 120 دقيقة لبنفسجي البرموكريزول) .

بالإضافة إلى ذلك، فإن النموذج Langmuir- Hinshelwood وصف العملية بشكل صحيح. في وقت سابق، في غياب الضوء، أظهرت سعة الامتزاز ل اخضر المثيل على أكسيد الزنك أفضل من بنفسجي البرموكريزول أين وصلت إلى نسبة 92% في 180 دقيقة.

قيم DCO المقاسة تؤكد أن عملية الفوتوتحفيزية تؤدي إلى خفض المواد العضوية من الملوثات حتى عملية التمدن الكلية (minéralisation)

الكلمات المفتاحية: تحلل ضوئي , عمليات الأكسدة المتقدمة , الفوتوتحفيزية , اخضر المثيل , بنفسجي البرموكريزول .