

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

**UNIVERSITE DES FRERES MENTOURI CONSTANTINE
FACULTE DES SCIENCES EXACTES
DEPARTEMENT DE CHIMIE**

N° d'ordre :
Série :

THESE

Présentée pour obtenir le diplôme de
DOCTORAT EN SCIENCES EN CHIMIE
Option : Chimie Analytique, Physique et Environnement

Etude de l'élimination de deux colorants (Cristal violet et Jaune d'alizarine) par des procédés photochimiques en milieu homogène (lumière artificielle et solaire) et en milieu hétérogène (TiO₂/UV et ZnO/UV). Cas de la transformation photocatalytique du Jaune d'alizarine sur un support transformé : ZnO-Bi₂O₃/UV

PAR

M^{me} Sihem ALIOUCHE

Devant le Jury :

Président	Pr. Tahar SEHILI	Université des Frères Mentouri Constantine
Rapporteur	Pr. Kamel Ezzine DJEBBAR	Université des Frères Mentouri Constantine
Examineur	Pr. Chahrazed BOUKHALFA	Université des Frères Mentouri Constantine
Examineur	Pr. Rachid DELIMI	Université Badji Mokhtar Annaba
Examineur	Pr. M^{ed} Fouzi GHORAB	Université Badji Mokhtar Annaba
Examineur	Pr. Sabir HAZOURLI	Université Badji Mokhtar Annaba

Soutenue le 18 Mai 2017

Dédicace

A mes très chers parents

A mes très chers parents, aucun mot ne saurait exprimer à sa juste valeur le dévouement et le profond respect que je porte envers vous. Rien au monde ne pourrait compenser tout ce que vous avez fait pour moi. Que ce travail soit le témoignage de ma gratitude et de mon grand amour. Que DIEU vous accorde, santé, bonheur et prospérité.

A mes sœurs et mes frères

Les mots ne suffisent guère pour exprimer l'attachement, l'amour et l'affection que je porte pour vous. Merci pour l'aide et le soutien que vous m'avez accordé. Je vous prie de trouver dans ce travail, l'expression ma profonde gratitude.

A mon mari

Une dédicace spéciale, à une personne qui a assisté quotidiennement à l'avancement de cette thèse, qui, par sa présence, son encouragement, son soutien de tous les jours, en particulier dans des moments difficiles, fût d'une aide précieuse.

A mes adorables filles LYDIA et RANIA

A toute ma famille et mes amies

A tous ceux qui me sont chers

Sihem

Remerciements

Au terme de ce travail , je remercie avant tout **DIEU** tout puissant de m'avoir donné la volonté, le courage et la patience pour l'attribution et la réalisation de ce travail.

Le travail qui a fait l'objet de cette thèse a été effectué dans le Laboratoire des Sciences et Technologie de l'Environnement (LSTE) de l'Université des Frères Mentouri de Constantine sous la direction du Professeur **K. DJEBBAR**.

Je tiens à remercier spécialement mon directeur de thèse Monsieur Djebbar, pour m'avoir accueillie dans son équipe de recherche. Je lui suis particulièrement reconnaissante pour le temps et la patience qu'il m'a accordés tout au long de ces années. Je garderai dans mon cœur sa générosité, sa compréhension et son efficacité. Pour tout ce qu'il m'a appris, je le remercie très sincèrement.

J'adresse mes plus vifs remerciements à Mr le Professeur **T.SEHILI**, Directeur du laboratoire LSTE, pour m'avoir intégré dans son laboratoire et de m'avoir fait l'honneur de présider ce jury de thèse. Je tiens à lui exprimer ma gratitude et mon grand respect.

Je tiens à exprimer mes remerciements à M^{me} **C. BOUKHALFA**, Professeur à l'Université de Constantine, non seulement pour avoir bien voulu examiner cette thèse, mais également pour son aide et sa gentillesse.

Je tiens à témoigner ici ma respectueuse reconnaissance à Mr **R.DELIMI**, Professeur à l'Université Badji Mokhtar Annaba, d'avoir accepté d'examiner ce travail.

Je remercie vivement Mr **F. GHORAB**, Professeur à l'Université Badji Mokhtar Annaba pour l'intérêt qu'il a porté à mon travail en acceptant de l'examiner.

Mes remerciements vont également à Mr **S. HAZOURLI**, Professeur à l'Université Badji Mokhtar Annaba, pour avoir bien voulu examiner ce travail.

Merci à tous les membres du laboratoire LSTE pour leurs encouragements et leur aide durant toutes ces années. Je pense particulièrement à **Ibtissem, Lamia, Sihem, Nassira**, et **Wassila** pour leur soutien moral et physique. Merci à toute l'équipe d'avoir été là quand j'en avais le plus besoin.

Abréviations et symboles

POA	Procédés d'Oxydation Avancés
JA	Jaune d'alizarine
CV	Cristal violet
Ac	Acétone
pKa	Constante d'acidité
DL ₅₀	Dose Létale 50
UV	Ultra-violet
λ	Longueur d'onde
e ⁻	électron
h ⁺	trou positif
BV	Bande de valence
BC	Bande de conduction
PZC	Point de Charge Zéro
V	Volt
nm	Nanomètre
E°	Potentiel standard d'oxydo-réduction
E _a	Energie d'activation
ϵ	Coefficient d'adsorption molaire
I ₀	Intensité lumineuse (flux incident)
R ²	Coefficient de corrélation
k _{app}	Constante de vitesse apparente
Eq	Equation
t _{1/2}	Temps de demi-vie
DCO	Demande chimique en oxygène
T	Température
DO	Densité optique
C ₀	Concentration initiale du colorant
C _t	Concentration du colorant à l'instant t

k_r	Constante apparente de vitesse de disparition du colorant
K_{LH}	Constante d'équilibre d'adsorption sous irradiation
v_0	Vitesse initiale de disparition de colorant
θ	Taux de recouvrement de la surface
pH	Potentiel en hydrogène



Sommaire

Sommaire

Introduction générale.....	1
Référence bibliographiques.....	5
Chapitre I : Synthèse bibliographique	
I.1. Généralités sur les colorants.....	7
I.1.1. Notion sur les colorants.....	7
I.1.2. Nomenclature et classification des colorants.....	9
I.1.2.1. Classification technologique (ou appellation usuelle).....	9
I.1.2.2. Classification technique.....	9
I.1.2.2.1. Les colorants naturels.....	10
I.1.2.2.2. Les colorants synthétiques.....	10
I.1.2.3. Classification chimique.....	11
I.1.2.3.1. Les colorants azoïques.....	11
I.1.2.3.1.1. Synthèse des colorants azoïques.....	11
I.1.2.3.2. Les colorants anthraquinoniques.....	12
I.1.2.3.3. Les colorants indigoïdes.....	12
I.1.2.3.4. Les colorants xanthénique.....	13
I.1.2.3.5. Les phtalocyanines.....	13
I.1.2.3.6. Les colorants du diphenylamine et du triphenylméthane.....	13
I.1.2.3.7. Les colorants nitrés et nitrosés.....	14
I.1.2.3.8. Colorants au soufre.....	14
I.1.2.3.9. Les colorants d'alambic.....	15
I.1.2.4. Classification selon le domaine d'application (Classification tinctoriale).....	15
I.1.2.4.1. Colorants réactifs.....	15
I.1.2.4.2. Colorants directs.....	15
I.1.2.4.3. Colorants dispersés.....	15
I.1.2.4.4. Colorants acides ou anioniques.....	16
I.1.2.4.5. Les colorants basiques ou cationiques.....	16
I.1.2.4.6. Colorants à mordant.....	16
I.1.2.4.7. Colorants de cuve.....	17
I.1.2.4.8. Colorants azoïques insolubles.....	17

I.1.2.4.9. Colorants métallifères.....	18
I.1.3. Toxicité des colorants.....	18
I.1.3.1. Toxicité des colorants azoïques.....	19
I.1.3.2. Colorants textiles, Environnement et santé.....	19
I.1.3.3. Nécessité de traiter les eaux contaminées en colorants.....	20
I.2. Procédés de traitements des colorants.....	20
I.2.1. Procédés classique de traitement des colorants.....	21
I.2.1.1. Méthodes biologiques de traitement.....	21
❖ Traitement aérobie.....	22
❖ Traitement anaérobie.....	22
I.2.1.2. Méthodes physique de traitement.....	22
I.2.1.2.1. Adsorption sur charbon actif.....	22
I.2.1.2.2. Filtration membranaire.....	22
I.2.1.3. Méthodes physico- chimiques de traitement.....	23
❖ Coagulation – floculation.....	23
I.2.1.4. Méthodes chimiques de traitement.....	23
I.2.2. Dégradation des polluants par la photolyse directe et la photosensibilisation.....	25
I.2.2.1. La photolyse directe.....	25
I.2.2.2. La photosensibilisation.....	26
I.2.2.2.1. Photosensibilisation par le procédé acétone/UV.....	26
I.2.3. Les procédés d'oxydation avancés.....	27
I.2.3.1. Définitions.....	27
I.2.3.2. Réactivité.....	28
a) Réactivité du radical HO [•]	28
b) Mécanisme de dégradation par les radicaux hydroxyles.....	28
c) Les radicaux peroxy (ROO [•]) et hydroperoxy (HO [•] ₂).....	29
I.2.3.3. Principaux procédés d'oxydation avancés (POAs).....	30
I.2.3.3.1. Principaux POAs non photochimiques.....	30
I.2.3.3.1.1. Les procédés d'oxydation avancés en phase homogène.....	30
➤ Peroxonation (O ₃ / H ₂ O ₂).....	30
➤ Oxydation par voie humide.....	31

➤ Procédé Fenton	31
a) Facteurs influençant sur l'efficacité du procédé Fenton.....	32
• Influence du pH.....	32
• Influence du rapport des réactifs $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$	33
• Influence de la température.....	34
• Les réactions parasites pouvant affecter le réactif de Fenton.....	34
I.2.3.3.1.2. Les procédés d'oxydation avancés de nature physique.....	34
➤ La sonochimie.....	34
➤ La radiolyse.....	35
I.2.3.3.2. Les principaux POAs photochimiques.....	35
I.2.3.3.2.1. Couplage H_2O_2/UV	35
I.2.3.3.2.2. Procédé photo-Fenton	36
I.2.3.3.2.3. Procédé $S_2O_8^{2-}/UV$	37
I.2.3.3.2.4. Photocatalyse hétérogène	38
I.2.3.3.2.4.1. Principe de la photocatalyse.....	39
I.2.3.3.2.4.2. Le photocatalyseur TiO_2	40
➤ Les semi-conducteurs actifs en photocatalyse.....	40
➤ Les propriétés physico-chimiques du TiO_2	41
➤ Adsorption des polluants.....	42
I.2.3.3.2.4.3. Influence des paramètres physico-chimiques sur la réaction photocatalytique.....	43
• Effet de la surface (taux de recouvrement de la surface du TiO_2 par l'eau ou les radicaux hydroxyles).....	43
• Influence de la concentration initiale de colorants.....	43
• Influence du flux lumineux (l'intensité lumineuse).....	44
• Influence du pH.....	44
• Influence de la masse du photocatalyseur.....	46
Références bibliographiques	47

Chapitre II : Matériels et procédés expérimentaux

II.1. Produits et réactifs chimiques	60
II.1.1. Polluant modèle	60
➤ Jaune d'alizarine (JA).....	60
➤ Cristal violet (CV).....	60

II.1.1.1. Choix du composé modèle.....	60
II.1.1.2. Propriétés physico-chimiques de molécules de l'étude.....	60
II.1.2. Réactifs et solvants utilisés.....	61
II.1.3. Semiconducteurs.....	62
II.2. Procédures expérimentales.....	62
II.2.1. Préparation des solutions aqueuse des colorants.....	62
II.2.2. Processus de POAs en phase homogène.....	62
II.2.3. Processus de POA en phase hétérogène.....	63
II.2.4. Processus d'adsorption.....	63
II.3. Dispositif d'irradiation.....	63
II.3.1. Irradiation monochromatique à 254 nm.....	63
II.3.2. Irradiation polychromatique ($300 \text{ nm} < \lambda_{\text{irr}} < 450 \text{ nm}$).....	65
II.3.3. Irradiation en lumière solaire.....	66
II.4. Méthodes et appareillage d'analyses.....	66
II.4.1. pH -mètre.....	66
II.4.2. Radiomètre.....	66
II.4.3. Méthode d'analyse.....	66
II.4.3.1. Spectroscopie d'absorption UV-Visible.....	66
II.4.3.2. Demande chimique en oxygène (DCO).....	67
• Principe.....	67
• Mesure de la DCO _{théorique} des deux colorants traités.....	68
• Protocole d'analyse.....	68

Chapitre III : Résultats et discussion

III.1. Etude spectrale du JA et le CV. Influence du pH.....	70
III.1.1. Spectre d'absorption UV-visible du Jaune d'Alizarine.....	70
III.1.2. Spectre d'absorption UV-visible du Cristal Violet.....	71
III.2. Phototransformation du JA et du CV en lumière artificielle et solaire en milieu homogène.....	71
III.2.1. Photolyse directe du JA à 254 nm en lumière artificielle.....	71
III.2.1.1. Influence de la concentration initiale du JA.....	71
III.2.1.2. Influence du flux lumineux.....	72
III.2.1.3. Influence de la longueur d'onde d'irradiation.....	73
III.2.2. Photolyse directe du JA en lumière solaire.....	74

III.2.3. Photolyse directe et influence de la longueur d'onde sur l'élimination du CV en lumière artificielle. Essai en lumière solaire.....	75
III.2.3.1. Influence de la concentration initiale du CV.....	75
III.2.3.2. Influence de la longueur d'onde d'irradiation.....	76
Conclusion.....	77
III.2.4. Phototransformation des deux colorants par photosensibilisation : Acétone/UV.....	78
III.2.4.1. Etude spectrale de l'acétone.....	78
III.2.4.2. Principe de cette technique.....	78
III.2.4.3. Etude thermique des systèmes Acétone/JA et Acétone/CV.....	79
III.2.4.4. Processus d'élimination du JA et CV par cette technique.....	80
Conclusion.....	82
III.2.5. Photooxydation du JA et du CV par H₂O₂/UV en lumière artificielle.....	83
III.2.5.1. Spectre du peroxyde d'hydrogène.....	83
III.2.5.2. Etude thermique du mélange H ₂ O ₂ /JA et H ₂ O ₂ /CV.....	84
III.2.5.3. Oxydation du JA par H ₂ O ₂ /UV.....	85
III.2.5.3.1. Evolution spectrale du JA par ce procédé.....	85
III.2.5.3.2. Influence de la concentration initiale en H ₂ O ₂	86
III.2.5.3.3. Traitement cinétique de ce processus.....	87
III.2.5.3.4. Influence de l'ajout des alcools.....	88
III.2.5.4. Oxydation du CV par H ₂ O ₂ /UV.....	89
III.2.5.4.1. Evolution spectrale du CV.....	89
III.2.5.4.2. Influence de la concentration initiale en H ₂ O ₂	89
III.2.5.4.3. Influence des alcools.....	91
III.2.6. Oxydation du JA en lumière solaire par H ₂ O ₂ /UV.....	91
Conclusion.....	92
III.2.7. Photooxydation du JA et du CV par le procédé S₂O₈²⁻/UV.....	93
III.2.7.1. Spectre d'absorption du persulfate.....	93
III.2.7.2. Etude thermique du mélange S ₂ O ₈ ²⁻ /JA.....	94
III.2.7.3. Oxydation du JA par S ₂ O ₈ ²⁻ /UV : Evolution spectrale du JA par ce procédé..	94
III.2.7.3.1. Influence de la concentration en S ₂ O ₈ ²⁻ et traitement cinétique.....	95
III.2.7.3.2. Influence des alcools.....	97
III.2.7.3.3. Influence du pH.....	97

III.2.7.4. Oxydation du CV par $S_2O_8^{2-}/UV$	98
III.2.7.4.1. Oxydation du CV par le persulfate à l'obscurité.....	98
III.2.7.4.2. Influence de la concentration du persulfate dans le processus de la dégradation par $S_2O_8^{2-}/UV$ à 254 nm.....	99
III.2.7.4.3. Influence du pH sur le procédé $S_2O_8^{2-}/UV$	101
III.2.7.4.4. Influence de l'ajout des alcools sur l'efficacité du procédé $S_2O_8^{2-}/UV$	101
Conclusion.....	102
III.2.8. Etude du système $H_2O_2/S_2O_8^{2-}/UV$ dans le processus de dégradation des deux colorants.....	102
III.2.9. Etude du système $S_2O_8^{2-}/Fe^{2+}/UV$ au cours de décoloration du JA.....	103
III.2.9.1. Influence de la concentration initiale de $S_2O_8^{2-}$ en absence de lumière.....	103
III.2.9.2. Influence de la concentration initiale de Fe^{2+} en absence de lumière.....	104
III.2.9.3. Oxydation du JA par le couplage $S_2O_8^{2-}/Fe^{2+}/UV$	106
III.2.9.3.1. Influence de la concentration initiale de $S_2O_8^{2-}$ et de Fe^{2+} sur la dégradation du JA par $S_2O_8^{2-}/Fe^{2+}/UV$	106
III.2.10. Oxydation du JA par le système $S_2O_8^{2-}/Chaleur$.....	107
III.2.10.1. Production du radical anion sulfate ($SO_4^{\cdot-}$) en absence de lumière.....	107
III.2.10.2. Influence de la température dans le processus de dégradation du JA.....	108
III.2.10.3. Traitement cinétique : calcul de l'énergie d'activation.....	109
Conclusion.....	110
III.2.11. Décoloration du JA et du CV par les procédés Fenton et Photo-Fenton...	110
III.2.11.1. Procédé Fenton.....	110
III.2.11.1.1. Possibilité de formation de complexe : colorants/ Fe^{2+}	111
III.2.11.1.2. Influence du rapport $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$ sur la décoloration du JA et du CV.....	112
III.2.11.2. Procédé Photo-Fenton en lumière artificielle.....	113
III.2.11.2.1. Influence du rapport $[H_2O_2] / [Fe^{2+}]$	114
III.2.11.2.2. Etude cinétique de ce procédé.....	115
III.2.11.3. Oxydation des colorants par le procédé héli-photo-Fenton (photo Fenton solaire).....	116
III.2.11.3.1. Cinétique de dégradation par procédé héli-photo-Fenton.....	117
Conclusion.....	118
III.2.12. Dégradation du JA et du CV par les systèmes like-Fenton (Fe^{3+}/H_2O_2) et like-Photo-Fenton ($Fe^{3+}/H_2O_2/UV$).....	119

III.2.12.1. Expériences préliminaires.....	119
III.2.12.2. Influence du rapport $[H_2O_2] / [Fe^{3+}]$ sur l'élimination du JA et du CV par le système like-Fenton.....	120
III.2.12.3. Influence du rapport $[H_2O_2] / [Fe^{3+}]$ sur l'élimination du JA et du CV par le système like-Photo-Fenton.....	121
III.2.12.3.1. Etude cinétique de dégradation du JA et du CV par le procédé like-photo-Fenton.....	122
Conclusion.....	124
III.2.13. Comparaison des performances des procédés étudiés en milieu homogène pour chaque colorant.....	124
Références bibliographiques.....	126
III.3. Transformation du JA et du CV en absence et en présence de lumière en milieu hétérogène. Utilisation des différents supports tels que : Famille Tiona de TiO_2, $ZnO_{commercial}$, ZnO_{pur} et $ZnO_{dopé} (ZnO-Bi_2O_3)$.....	131
III.3.1. Caractéristique du photocatalyseur TiO_2 et ZnO	132
III.3.2. Transformation directe et indirecte du JA et du CV en présence de TiO_2-P25.....	132
III.3.2.1. Transformation directe du JA et du CV en présence de TiO_2 -P25.....	132
III.3.2.1.1. Adsorption des colorants sur les catalyseurs.....	132
III.3.2.2. Transformation indirecte du JA et du CV en présence de système TiO_2 -P25/UV à 365 nm : évolution spectrale du JA et du CV.....	133
III.3.2.3. Apport de la photolyse directe à la photocatalyse à 365 nm.....	134
III.3.2.4. Influence des différents paramètres physico-chimiques sur la phototransformation du JA et du CV en présence de TiO_2 -P25/UV à 365 nm.....	135
III.3.2.4.1. Influence de la concentration du catalyseur.....	135
III.3.2.4.2. Influence de la concentration initiale en colorant et traitement cinétique....	137
III.3.2.4.3. Influence de l'ajout d'accepteur d'électron (H_2O_2).....	139
III.3.2.4.4. Influence des sels sur la décoloration des deux colorants.....	141
III.3.2.4.5. Influence du pH.....	144
III.3.2.4.6. Influence des alcools.....	145
III.3.2.4.7. Etude du modèle de L-H par le JA et le CV.....	147
III.3.2.4.8. Influence des différents types de TiO_2 sur l'activité photocatalytique : PC500, PC105, PC100, PC50.....	148

III.3.2.5. Minéralisation des deux colorants par le procédé TiO ₂ -P25/UV.....	150
III.3.2.6. La photodégradation des colorants en présence de TiO ₂ -P25 par la lumière solaire.....	151
Conclusion.....	152
III.3.3. Transformation directe et indirecte du JA et du CV en présence du procédé ZnO/UV à 365 nm.....	153
III.3.3.1. Transformation directe du JA et du CV en présence de ZnO.....	154
III.3.3.1.1. Etude de l'adsorption des colorants sur ZnO.....	154
III.3.3.2. Transformation indirecte du JA et du CV par ZnO/UV.....	154
III.3.3.2.1. Optimisation de la masse de ZnO pour les deux colorants.....	154
III.3.3.2.2. Influence de la concentration initiale du JA et du CV. Traitement cinétique de ce processus.....	155
III.3.3.2.3. Influence de l'ajout du peroxyde d'hydrogène.....	157
III.3.3.2.4. Influence de l'ajout des sels (NaCl, Na ₂ SO ₄ , NaHCO ₃ et NaNO ₃).....	159
III.3.3.2.5. Influence des alcools (Contribution relative $\cdot\text{OH} / h^+$).....	160
III.3.3.2.6. Minéralisation des deux colorants.....	161
Conclusion.....	161
III.3.4. Dégradation du JA par le système ZnO_{pur}/UV et le ZnO dopé/UV (ZnO - Bi₂O₃/UV).....	162
a) DRX et IR de ZnO pur.....	162
b) DRX et IR de ZnO-Bi ₂ O ₃	163
c) DRX et IR de ZnO commercial.....	164
III.3.4.1. Elimination du JA par ces deux systèmes.....	165
III.3.4.2. Comparaison des résultats obtenus par ZnO _{pur} , ZnO _{dopé} /UV avec le système ZnO _{commercial} /UV.....	167
III.4. Comparaison de performances des procédés étudiés en milieu hétérogène pour les deux colorants.....	167
Références bibliographiques.....	169
Conclusion générale.....	177
Annexes.....	181
Résumés.....	187



Introduction

Générale

Introduction générale

La pollution des eaux est provoquée par le rejet d'eau salie par nos activités domestiques (lavages et nettoyages divers... etc.) mais également par les différentes activités industrielles et agricoles. Ces rejets domestiques et industriels ont largement contribué à la dégradation de la qualité des eaux de surface et souterraines en affectant leur qualité de l'eau dans l'environnement et en constituant d'énorme nuisance pour la santé humaine.

Les effluents industriels qui se déversent dans les cours d'eaux, les lacs, ou encore les nappes phréatiques, sont considérés comme une source importante de contamination de l'environnement.

Les colorants organiques constituent l'une des plus importantes catégories de polluants rejetés par les industries à travers les eaux usées, dont les plus importantes quantités, sont produites, puis rejetées par les industries du textile. Il s'agit de produits chimiques dangereux pour l'écosystème et la santé humaine [1,2].

A ce jour, on comptabilise environ 1.000.000 tonnes de colorants différents, produits à travers le monde [3]. Les colorants azoïques constituent la classe la plus importante des colorants synthétiques (60% -70%) [1,2]. Ils représentent également 50% de l'ensemble des colorants commerciaux [4], utilisés dans différents types d'industries tels que les textiles, les papiers, les impressions laser et autres.

Plusieurs types de colorants sont très toxiques [5] et résistants à la biodégradation [6] en raison de leur structure chimique complexe, où certains de ces colorants peuvent être cancérigènes [3,4], [7]. Un traitement particulier est donc indispensable pour éliminer ces matières néfastes à l'environnement.

Plusieurs techniques ont été effectuées afin de réduire ou éliminer ces substances dangereuses telles que : les échanges d'ions [8], la floculation [4], la coagulation [9], l'adsorption sur différents supports [10], le traitement biologique [11] et l'oxydation classique. Malheureusement, la plupart de ces méthodes classiques sont insuffisantes pour être efficaces [12], très coûteuses et risquent souvent de produire une pollution secondaire par un transfert de polluants d'une phase aqueuse vers une autre phase telle que l'adsorption [13] qui est une pollution secondaire, nécessitant encore un traitement supplémentaire plus coûteux.

Dans l'optique de limiter l'arrivée de ces composés organiques bio-récalcitrants dans les eaux usées et l'environnement en général, des stratégies de traitement efficaces et écologiques ont été développées. Parmi ces stratégies, se trouve l'application des procédés d'oxydation avancés (POAs). De nombreux chercheurs à travers le monde, consacrent leurs efforts pour le développement de ces processus [14,15]. Les POAs reposent sur la formation in situ des

radicaux hydroxyles (HO^\bullet) très réactifs, capables de détruire tous les contaminants organiques présents dans l'eau et de décomposer les molécules les plus récalcitrantes en molécules biologiquement dégradables [16] ou en composés minéraux grâce à leurs pouvoirs oxydants élevés. A cause de ces technologies basées sur la production de ces entités radicalaires (OH^\bullet) que l'on peut utiliser dans le domaine du traitement des eaux et des effluents industriels, les molécules organiques complexes sont soit transformées en sous produits d'oxydation plus avancées que les composés d'origine soient complètement minéralisées en CO_2 et H_2O .

Les POAs incluent une variété de types d'oxydation aussi bien en phase homogène qu'en phase hétérogène. Pour la phase homogène, nous pouvons citer des systèmes tels que: $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ (Fenton), O_3/OH^- (ozonation), $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ (peroxonation), $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{UV}$, $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ (photo-Fenton), $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ et pour la phase hétérogène: TiO_2/UV et ZnO/UV . Par ailleurs il existe d'autres procédés d'oxydation avancés utilisant l'électricité comme l'électro-Fenton, la sonolyse et le faisceau d'électron.

Plusieurs recherches sont parvenues à conclure que les procédés d'oxydation avancés en phase homogène utilisant le peroxyde d'hydrogène couplé à la lumière UV, sont efficaces dans le processus d'élimination et de minéralisation des polluants de colorants [13,17]. En comparaison avec d'autres POAs, comme : Fenton, O_3/UV et TiO_2/UV , le procédé $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ présente certains avantages, tels que : une miscibilité complète de l'oxydant avec l'eau, une stabilité et une disponibilité commerciale du peroxyde d'hydrogène et un transfert facile de phase avec un coût d'investissement très bas. Elle peut être effectuée dans des conditions ambiantes et peut conduire à la minéralisation complète du carbone organique en CO_2 [18].

Le couplage $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ représente le système d'oxydation avancés le plus connu et le moins complexe lequel est souvent utilisé dans le traitement des effluents industriels. Les procédés Fenton et Photo-Fenton ont fait l'objet de nombreuses études pour la dépollution de la matière organique dans plusieurs types d'eau usées : eaux de boissons, rejets industriels et agricoles, surfactants et sols pollués. L'inconvénient principal, vient des post-traitements comme: la neutralisation vu l'acidité nécessaire en oxydation Fenton ($\text{pH} \approx 3$ en général) et l'élimination du fer en solution jusqu'aux normes de rejet.

L'oxydation par les persulfates est un POA en phase homogène récemment émergent pour la dégradation des polluants organiques dans les milieux et à la surface des sols aquatiques [19]. Le persulfate est un oxydant puissant, stable et peut générer des radicaux libres comme $\text{SO}_4^{\bullet-}$ sous activation thermique [20] ou sous irradiation UV [21].

Les chimistes de la catalyse hétérogène ont contribué au développement des applications des POAs au traitement des eaux par le biais de la photocatalyse en présence d'un semi conducteur en milieu aqueux [22]. Actuellement, le TiO_2 est le semi-conducteur le plus utilisé en photocatalyse, car il est le composé le plus photoactif, le plus stable et présente une non-toxicité [23]. Il a souvent été utilisé sous forme de poudre en suspension lors du traitement d'un polluant en milieu aqueux. Les particules de la poudre du TiO_2 sont très fines et cette dispersion favorise l'agglomération de ces derniers.

La photocatalyse hétérogène est considérée comme une stratégie prometteuse pour la collecte de l'énergie solaire en tant que source gratuite pour la décomposition des contaminants organiques dans l'eau. Ce processus pourrait s'appliquer avec succès en Algérie où la durée d'ensoleillement moyenne est d'environ 2500 heures par an [24].

L'objectif de cette étude est de montrer l'intérêt et l'efficacité des procédés d'oxydation avancés en phase homogène et hétérogène dans la dégradation de deux colorants azoïque et cationique (le Jaune d'alizarine «JA» et le Cristal violet «CV») utilisés en industrie textiles. Dans le cadre de cette étude nous nous sommes intéressés au traitement de ces deux colorants par ces procédés d'oxydation photochimique dans les deux phases et à la détermination de leurs conditions optimales de dégradation et de minéralisation.

Pour ce faire, le présent travail a été scindé en trois chapitres :

Le premier chapitre, est consacré à la réalisation d'une synthèse bibliographique, rassemblant les des données essentielles sur les colorants utilisés dans l'industrie et leur impact sur l'environnement (toxicité engendrée par leur présence dans les eaux des rejets industriels), les méthodes de traitement des eaux usées contaminées par ces substrats et les procédés d'oxydation avancés (POAs).

Le deuxième chapitre présente le matériel et les méthodes utilisés pour la dégradation des deux colorants en intégrant la description des dispositifs, les protocoles expérimentaux et les techniques analytiques.

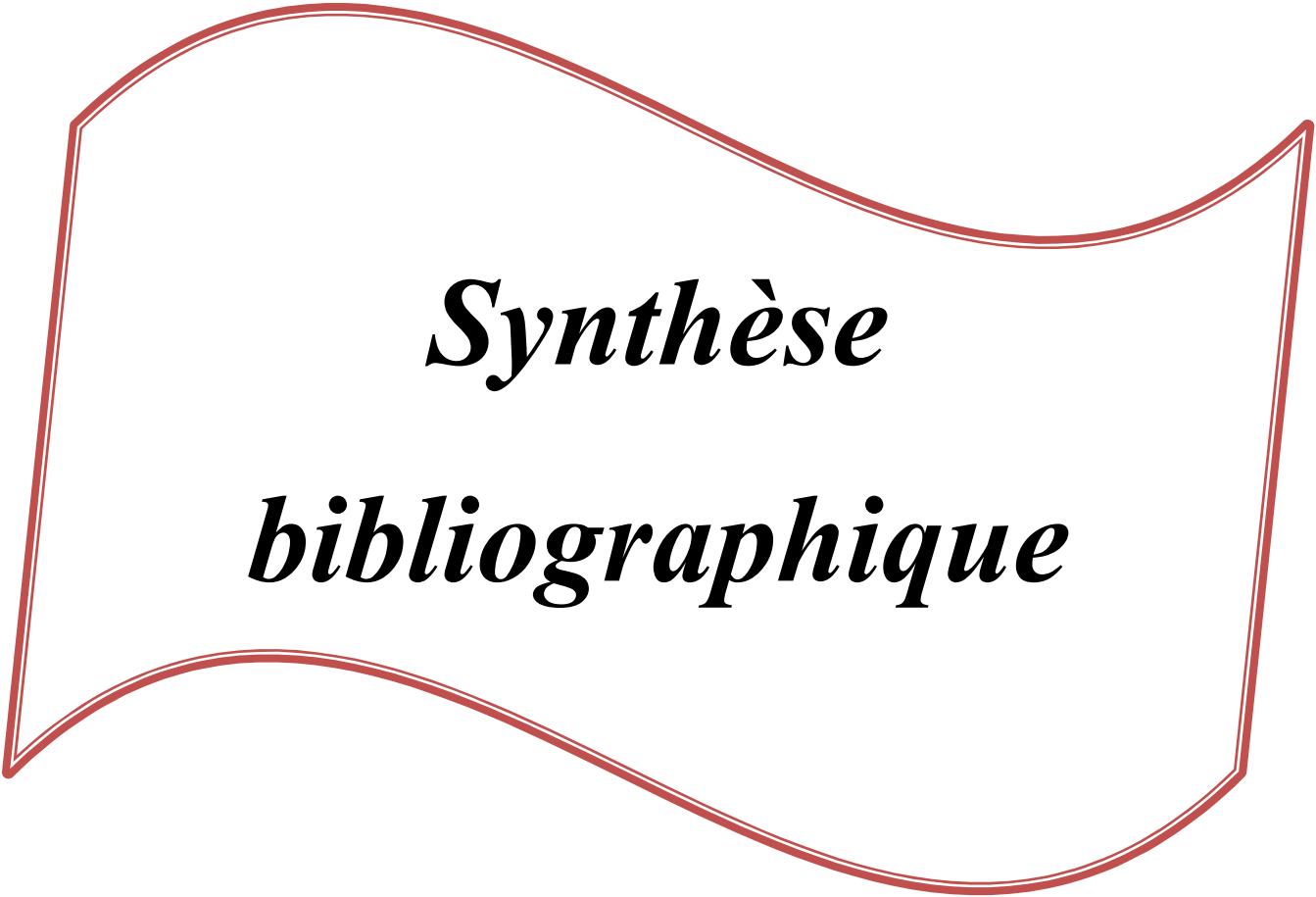
Le troisième chapitre est dédié à l'interprétation des résultats obtenus et inclue une discussion concernant les différents procédés de dégradation photochimiques des deux colorants en milieu homogène (photolyse directe UV à 254nm et à 365nm, acétone/UV) et les procédés d'oxydation avancés en milieu homogène ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{UV}$, $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{chaleur}$, $\text{Fe}^{+2}/\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{Fe}^{+2}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, $\text{Fe}^{+3}/\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{Fe}^{+3}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$,) et en milieu hétérogène (TiO_2/UV , $\text{ZnO}_{\text{commercial}}/\text{UV}$, $\text{ZnO}_{\text{pur}}/\text{UV}$ et $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3/\text{UV}$). La détermination des paramètres qui influent sur le processus de l'élimination de ces deux colorants comme la concentration initiale du substrat, la concentration initiale du

catalyseur ou de l'oxydant, le pH du milieu, la source lumineuse «UV et irradiation solaire», l'ajout des sels et l'addition des alcools a été étudiée. Enfin, une conclusion générale englobant les résultats obtenus dans cette étude, est dégagée.

Références bibliographiques (Introduction générale)

- [1] Y. Wang, K. Lu et C. Feng, « Influence of inorganic anions and organic additives on photocatalytic degradation of methyl orange with supported polyoxometalates as photocatalyst », *J. Rare Earths*, 31 (2013) 360-365.
- [2] M.A. Rauf, M.A. Meetani et S. Hisaindee, « An overview on the photocatalytic degradation of azo dyes in the presence of TiO₂ doped with selective transition metals », *Desalination*, 276 (2011) 13-27.
- [3] Y. Peng, D. Fu, R. Liu, F. Zhang et X. Liang, « NaNO₂/FeCl₃ catalyzed wet oxidation of the azo dye acid orange 7 », *Chemosphere*, 71 (2008) 990-997.
- [4] A. Azam et A. Hamid, « Effects of gap size and UV dosage on decolorization of C.I. Acid Orange 7 by UV / H₂O₂ process », *J. Hazard. Mater.*, 133 (2006) 167-171.
- [5] A. El-Ghenemy, F. Centellas, J.A. Garrido, R.M. Rodríguez, I. Sirés, P.L. Cabot et E. Brillas, « Decolorization and mineralization of Orange G azo dye solutions by anodic oxidation with a boron-doped diamond anode in divided and undivided tank reactors », *Electrochim. Acta*, 130 (2014) 568-576.
- [6] L. Das, S. Chatterjee, D.B. Naik et S. Adhikari, « Role of surfactant derived intermediates in the efficacy and mechanism for radiation chemical degradation of a hydrophobic Azo dye, 1-phenylazo-2-naphthol », *J. Hazard. Mater.*, 298 (2015) 19-27.
- [7] A. Thiam, I. Sirés et E. Brillas, « Treatment of a mixture of food color additives (E122, E124 and E129) in different water matrices by UVA and solar photoelectro-Fenton », *Water Res.*, 81 (2015), 178-187.
- [8] O. Dusart, D. Marmier-Dussoubs et B. Serpaud, « Removal of industrial dyes on peat, sawdust, graft cellulose and charcoal », *La tribune de l'eau*, 44 (1991) 15-22.
- [9] J. Garcia-Montanõ , X. Domènech, J.A. Garcia -Hortal, F. Torrades et J. Peral, « The testing of several biological and chemical coupled treatments for Cibacron Red FN-R azo dye removal », *J. Hazard. Mater.*, 154 (2008) 484-490.
- [10] C.H. Wu, « Adsorption of reactive dye onto carbon nanotubes: Equilibrium, kinetics and thermodynamics », *J. Hazard. Mater.*, 144 (2007) 93-100.
- [11] T. Kurbus, Y. M. Slokar et A.M.L. Marechal, « The study of the effects of the variables on H₂O₂ / UV decoloration of vinylsul- phone dye », *Dyes Pigm.*, 54 (2002) 67-78.
- [12] F.P. Van Der Zee, G. Lettinga et J.A. Field, « Azo dye decolorization by anaerobic granular sludge », *Chemosphere*, 44 (2011) 1169-1176.

- [13] H.Y. Shu , M.C. Chang et H.J. Fan, « Decolorization of azo dye acid black 1 by the UV/H₂O₂ process and optimization of operating parameters », *J. Hazard. Mater. B*, 113 (2004) 201-208.
- [14] S. M. Rodríguez, J. Blanco Gálvez et C. Estrada Gasca, « Photocatalysis », *J. Soler Energie*, 77 (2004) 443-444.
- [15] M. I. Franch, J. A. Ayllón, J. Peral, et X. Domènech, « Fe (III) photocatalyzed degradation of low chain carboxylic acids: implications of the iron salt », *Appl. Catal. B Environ*, 50 (2004) 89-99.
- [16] R. Andreozzi, V. Caprio, A. Insola, et R. Marotta, « Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery », *Catal. Today*, 53 (1999) 51-59.
- [17] A. Mohey El-Dein, J.A. Libra et U. Wiesmann, « Mechanism and kinetic model for decolorization of the azo dye reactive black 5 by hydrogen peroxide and UV radiation », *Chemosphere*, 52 (2003) 1069-1077.
- [18] M. Neamtu, I. Siminiceanu, A. Yediler et A. Kettrup, « Kinetics of decolorization and moneralization of reactive azo dyes in aqueous solution by UV/H₂O₂ oxidation », *Dyes pigments*, 53 (2001) 93-99.
- [19] S.Y. Yang, P. Wang, X. Yang, G. Wei, W.Y. Zhang et L. Shan, « A novel advanced oxidation process to degrade organic pollutants in wastewater: microwave-activated persulfate oxidation », *J. Environ. Sci*, 21 (2009) 1175-1180.
- [20] J. Saien, A.R. Soleymani et J.H. Sun, « Parametric optimization of individual and hybridized AOPs of Fe²⁺/H₂O₂ and UV/S₂O₈²⁻ for rapid dye destruction in aqueous media », *Desalination*, 279 (2011) 298–305.
- [21] C.C. Lin et M.S. Wu, « Degradation of ciprofloxacin UV / S₂O₈²⁻ process in a large photoreactor », *J. Photochem. Photobiol. A: Chem*, 285 (2014) 1-6.
- [22] W.Kangwansupamonkon, W. Jitbunpot et S. Kiatkamjornwong, « Photocatalytic efficiency of TiO₂/poly [acrylamide-co-(acrylic acid)] composite for textile dyes degradation », *Polymer Degradation and Stability*, 95 (2010) 1894-1902.
- [23] G.T. Pan, C.M. Huang, L.C. Chen et W.T. Shiu, « Immobilization of TiO₂ onto nonwoven fiber textile by silica sol: photocatalytic activity and durability studies », *J. Environmental Engineering and Management*, 16 (2006) 413-420.
- [24] L. Mammeri « Dégradation photocatalytique du 1-Naphtole en présence d'oxyde de fer naturel chromophore et de TiO₂ en solution aqueuse », Thèse de doctorat en science, Université de Constantine 1(2016).



Synthèse bibliographique

I.1. Généralités sur les colorants

I.2. Procédés de traitements des colorants

I.1. Généralités sur les colorants

*« Les hommes éprouvent une grande joie à la vue de la couleur, l'œil en a besoin
Comme il a besoin de lumière »*

Goethe, La théorie des lumières, 1810.

Cette citation montre que les colorants sur notre cerveau jouent un rôle indispensable pour notre consommation et à quel point les hommes attachent une grande importance à la couleur qui représente un critère de qualité. L'aspect esthétique des produits colorés affecte, dans une certaine mesure, leur succès commercial. En effet, des enquêtes ont révélé que la couleur influence fortement sur le goût du consommateur.

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'encre étaient utilisés. Par ailleurs, des colorants naturels organiques ont été appliqués, surtout dans l'industrie textile. Ces colorants sont tous des composés aromatiques qui proviennent essentiellement des plantes telles que : l'alizarine et l'indigo. L'industrie des colorants synthétiques est née en 1856 quand le chimiste anglais William Henry Perkin, dans une tentative de synthèse de la quinine artificielle pour soigner la malaria, a obtenu la première matière colorante synthétique qu'il appela « mauve » (aniline, colorant basique). Perkin a breveté son invention et installé une chaîne de production, qui serait bientôt suivie par d'autres. De nouveaux colorants synthétiques commencent à paraître sur le marché. Ce processus a été stimulé par la découverte de la structure moléculaire du benzène en 1865 par Kékulé. En conséquence, au début du 20^{ème} siècle, les colorants synthétiques ont presque complètement supplantés les colorants naturels [1].

I.1.1. Notion sur les colorants

Un colorant est défini comme étant un produit capable de teindre une substance d'une manière durable. Les colorants furent pendant très longtemps, extraits du milieu naturel : plantes, animaux et minéraux. Le coût d'obtention est souvent très élevé avec des procédés d'application qui sont plus ou moins reproductibles et très fastidieux. L'évolution de l'industrie des colorants a été étroitement liée au développement de la teinture synthétique et de la chimie en général. Un colorant proprement dit, est une substance qui possède deux propriétés spécifiques, indépendantes l'une de l'autre : la couleur et l'aptitude à être fixée sur un support tel qu'un textile [2].

Selon le type d'application et d'utilisation, les colorants synthétiques doivent répondre à un certain nombre de critères afin de prolonger la durée de vie des produits colorés sur lesquels ils sont appliqués: résistance à l'abrasion, stabilité photolytique des couleurs, résistance à l'oxydation chimique (notamment par les détergents) et aux attaques microbiennes [3,4].

L'affinité du colorant pour la fibre est particulièrement développée pour les colorants qui possèdent un caractère acide ou basique accentué. Ces caractéristiques propres aux colorants organiques accroissent leur persistance dans l'environnement et les rendent peu disposés à la biodégradation [5].

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm). La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés groupes chromophores.

La molécule colorante est un chromogène [3]. Plus le groupement chromophore donne facilement un électron, plus la couleur est intense. (Voir **Tableau1**; groupes chromophores classés par intensité décroissante).

Les colorants consistent en un assemblage de groupes chromophores, auxochromes et de structures aromatiques conjuguées (cycles benzéniques, anthracène, perylène, etc). Lorsque le nombre de noyaux aromatiques augmente, la conjugaison des doubles liaisons s'accroît. L'énergie des liaisons π diminue tandis que l'activité des électrons π ou n augmente et produit un déplacement vers les grandes longueurs d'onde (Effet bathochrome). De même, lorsqu'un groupe auxochrome donneur d'électrons (amino, hydroxy, alkoxy...) est placé sur un système aromatique conjugué, ce groupe se joint à la conjugaison du système π . Dans ces conditions, il peut y avoir hyperconjugaison et la molécule absorbe dans les grandes longueurs d'onde et donne des couleurs plus foncées [6,7].

Tableau I-1 : Principaux groupes chromophores et auxochromes

Groupes chromophores			
-N=N-	Azo	=C=O	Carbonyl
-CH=		=C=S	Thiocarbonyle
	Méthine	-NO ₂	Nitro
-CR=		-N=O	Nitroso
-CH=N-	Azométhine N substitué	=C=S	Sulfure
-CH=NH-	Azométhine	-CH=CH-	Vinyl
Groupes auxochromes			
-NR ₂	Amine tertiaire	-OH	Hydroxyl
-NHR	Amine secondaire	-OR	Alkoxy
-NH ₂	Amine primaire	Groupes donneurs d'électrons	
-Cl	Chloro	-Br	Bromo
-I	Iodo		

I.1.2. Nomenclature et classification des colorants

Les colorants synthétiques sont classés selon leur structure chimique et leur méthode d'application sur différents substrats (textiles, papier, cuir, matières plastiques, ...etc).

I.1.2.1. Classification technologique ou (appellation usuelle)

La classification technologique permet à l'utilisateur de connaître le mode d'application du colorant donc ses domaines d'utilisation et ses propriétés (solubilité, affinité pour tel type de fibres ou matériaux, nature de la fixation...etc). 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 :

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

I.1.2.2. 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 [8]. On peut classer les colorants organiques en deux catégories suivant leur synthèse :

- Colorants naturels
- Colorants synthétiques

I.1.2.2.1. Les colorants naturels

Ils sont très répandus, surtout dans les plantes (bois, racines, graines, fleurs et fruits) et même dans les micro-organismes et le corps des animaux. On les trouve à l'état libre ou liés à des glucides ou des protéines, exemple : garance, cochenille, indigo, pourpre.

Aujourd'hui, l'importance économique des colorants organiques naturels a beaucoup diminué. Du fait de leur cherté, on ne les utilise dans l'industrie textile, du cuir et du papier que pour des traitements spéciaux. Ils restent, en revanche très utilisés dans les produits alimentaires, cosmétiques et pharmaceutiques et restent soumis à des réglementations plus strictes.

I.1.2.2.2. 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) [9].

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 [10].

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 (mauvéine, 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) ou une qualité (L =résistant à la lumière). La production totale mondiale de colorants est estimée à 800millions tonnes/an [11].

I.1.2.3. Classification chimique

La classification chimique est fonction de la structure chimique du colorant, plus précisément de la nature de son groupe chromophore [4] (Tableau I-1). Les colorants azoïques et cationiques faisant l'objet de cette étude, seront traités plus en détail dans ce chapitre.

I.1.2.3.1. Les colorants azoïques

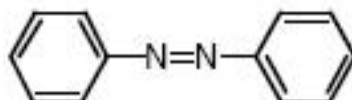
C'est en 1863 que Mitscherlich découvre l'azobenzène $C_6H_5-N=N-C_6H_5$ mais c'est Peter Griess qui effectue les premiers travaux systématiques à partir de 1858 en donnant la méthode de préparation très générale de ces produits.

Le groupement chromophore (-N=N-) a été découvert par P.Griess en 1858 [2]. Suivant le nombre de chromophores « *azo* » rencontrés dans la molécule, on distingue les mono- azoïques, les di-azoïques et les polyazoïques.

Estimés à une production d'environ 350000 tonnes par ans, ils constituent la famille la plus importante des colorants de synthèse. Ils sont caractérisés par la présence du groupe -N=N- reliant deux noyaux benzéniques [12], et leur couleur est liée aux chromophores associés à cette liaison [13].

Cette catégorie de colorants est actuellement la plus répandue sur le plan de l'application, puisqu'ils représentent plus de 50% de la production mondiale de matières colorantes [14,15]. Les colorants azoïques se répartissent en plusieurs catégories ; les colorants basiques, acides, directs et réactifs solubles dans l'eau et les azoïques dispersés à mordant comme les non-ioniques qui sont insolubles dans l'eau.

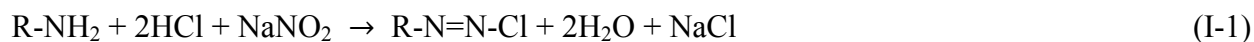
On estime que 10-15 % des quantités initiales sont perdues durant les procédures de teinture et sont évacuées sans traitement préalable dans les effluents [15]. Or ces composés organiques cancérigènes sont réfractaires aux procédés de traitements habituellement mis en œuvre et sont très résistants à la biodégradation [5,7].



I.1.2.3.1.1. Synthèse des colorants azoïques

Les colorants azoïques constituent la famille la plus utilisée dans l'industrie. Ils sont produits en générale par deux réactions, une réaction de diazotation et une réaction de condensation. La réaction de diazotation consiste en une transformation des amines aromatique primaires par

l'acide nitreux en composés diazoïque peu stables appelés communément « diazo », qui se décomposent sous l'action de la lumière, de la chaleur et de l'alcalinité ; La réaction chimique étant :



Amine Nitrite de sodium diazos

La réaction de condensation consiste en la réaction d'un composé diazotique avec un phénol ou une amine aromatique selon la réaction suivante :

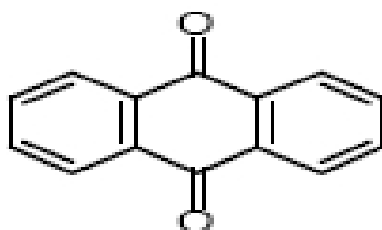


On obtient ainsi un colorant azoïque stable [16].

I.1.2.3.2. 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. Ces produits sont utilisés pour la coloration des fibres polyester, acétate et triacétate de cellulose. Ils constituent en effet la classe de colorants présentant la plupart du temps les meilleures stabilités à la lumière et aux agents chimiques.

La molécule de base de ce groupe de colorants est l'anthraquinone qui présente le groupe chromophore carbonyle (>C=O) sur un noyau quinonique, qui est le chromogène [17].

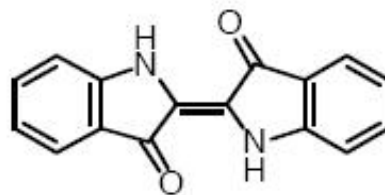


I.1.2.3.3. Les colorants indigoïdes

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.

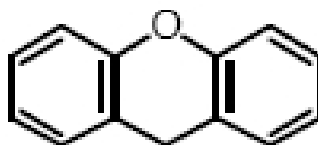
Un colorant indigoïde est celui dont la coloration est une variante de l'indigo (bleu-violet). Les colorants indigoïdes sont utilisés comme colorants textiles, comme additifs en produits pharmaceutiques en confiserie, ainsi que dans les diagnostics médecine [18].

Le plus important des colorants indigoïdes est l'indigo lui-même, qui a la structure suivante :



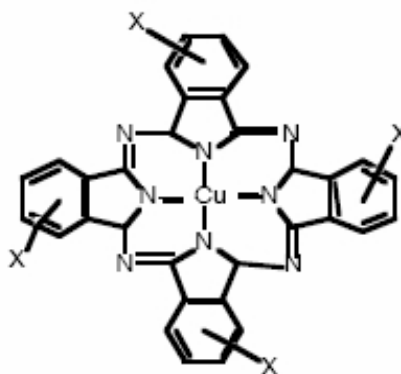
I.1.2.3.4. Les colorants xanthénique

Ce sont des composés qui constituent les dérivés de la fluorescéine. Ils sont dotés d'une intense de fluorescence élevée. Peu utilisés en tant que teinture, leur faculté de marqueurs lors d'accidents maritimes ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines, est malgré tout bien établie. Ils sont aussi utilisés comme colorants alimentaires, cosmétiques, textiles et en impression [19,20].



I.1.2.3.5. 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). Parmi les phtalocyanines, le colorant le plus utilisé est la phtalocyanine de cuivre, qui est le plus stable. Les applications les plus importantes concernent le domaine des pigments [17].

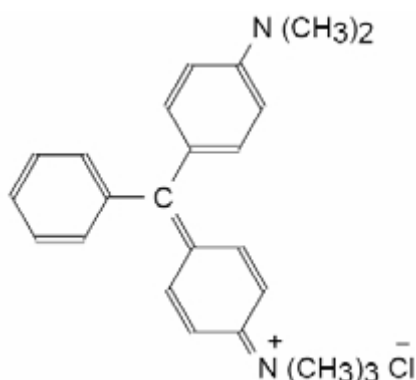


I.1.2.3.6. Les colorants du diphenylamine et du triphénylméthane

Les colorants triphénylméthanes dérivent du triphénylméthane, qui est un hydrocarbure possédant trois cycles phényle liés à un carbone central. On retrouve cette structure de base dans un grand nombre de composés organiques colorés. Les colorants triphénylméthanes et leurs dérivés hétérocycliques constituent la plus ancienne classe de colorants synthétiques.

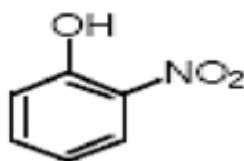
Actuellement bien moins importants que les colorants azoïques et anthraquinoniques, ils ont conservé une certaine valeur commerciale, car ils permettent de couvrir la totalité de la gamme de nuances. Les triphénylméthanés sont utilisés intensivement dans les industries papetières et textiles pour teindre le nylon, la laine, la soie et le coton. Leur utilisation ne se limite pas à l'industrie. On les retrouve également dans le domaine médical comme marqueurs biologiques et comme agents antifongiques chez les poissons et la volaille.

Un exemple d'un tel colorant est le C.I. Basic Green 4 :



I.1.2.3.7. Les colorants nitrés et nitrosés

Ils forment une classe de colorants très limitée en nombre et relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés, du fait de leur prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro ($-NO_2$) en position ortho d'un groupement électro-donneur (hydroxyle ou groupes aminés).



I.1.2.3.8. Colorants au soufre

Ce sont des colorants de haut poids moléculaire, obtenus par la sulfuration de combinaisons organiques. Ils sont transformés en leuco dérivé sodique par réduction à l'aide de sulfure de sodium. Les colorations obtenues ont une bonne résistance à la lumière ainsi qu'à l'eau ; par contre, ces colorants ne sont pas résistants au chlore [17].

I.1.2.3.9. Les colorants d'alambic

Ces colorants donnent une couleur bleue (bleu-ciel intense), stable à la lumière et à différentes actions chimiques et thermiques. Ayant des groupements carbonyles, ils sont insolubles dans l'eau. La forme énolique est appelée leyco-composé et, sous l'action d'une base, se transforme en forme soluble, alors utilisable [21].

I.1.2.4. Classification selon le domaine d'application (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 fixation. On distingue différentes catégories définies cette fois par les auxochromes.

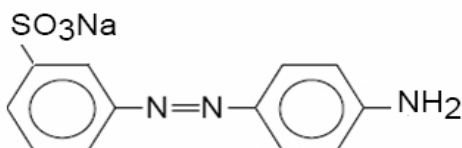
I.1.2.4.1. Colorants réactifs

Les colorants réactifs constituent la dernière classe de colorant apparue sur le marché. Leur utilisation est très importante, notamment dans le domaine de l'habillement (la solidité à la lumière n'est suffisante que pour des applications en ameublement).

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

I.1.2.4.2. Colorants directs

Ce sont des colorants à caractères anioniques ($R-SO_3Na$) ; ils sont solubles dans l'eau et utilisés en solution aqueuse. La solubilité de ces colorants dans l'eau est réduite par l'addition des sels neutres de métaux alcalins (sulfate de sodium, chlorure de sodium,...etc). Ceux d'entre eux qui sont les moins stables à la lumière, sont utilisés à la teinture des tissus de doublures, des fils de laine, des tapis et pour beaucoup d'articles à bon marché.



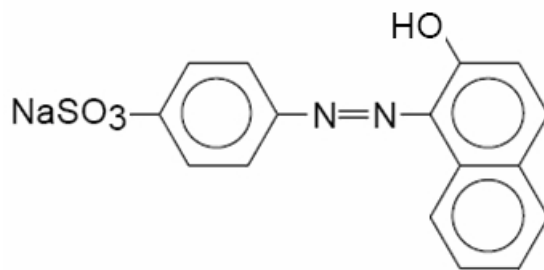
I.1.2.4.3. Colorants dispersés

Ces colorants sont très peu solubles dans l'eau et la teinture s'effectue non plus en les solubilisant mais en les mettant en suspension dans l'eau sous forme d'une fine dispersion, d'où

le nom de colorants dispersés. Ils pénètrent dans les fibres synthétiques (polyester, polyamide, acryl, etc) et s'y fixent sous la forme d'une solution solide. Cette diffusion exige une haute température ($>120\text{ }^{\circ}\text{C}$).

I.1.2.4.4. Colorants acides ou anioniques

Ils sont solubles dans l'eau grâce à leurs groupements sulfonates ou carboxylates, ils sont ainsi dénommés parce qu'ils permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide. L'affinité colorant-fibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupements amino des fibres textiles. Cette classe de colorant est largement utilisée de nos jours et la palette des nuances réalisables est parmi les plus complètes. La plupart de ces colorants sont azoïques (jaune à rouge), anthraquinoniques ou triphénylméthanes (bleu et vert). Exemple: C.I. Acide Orange 7.

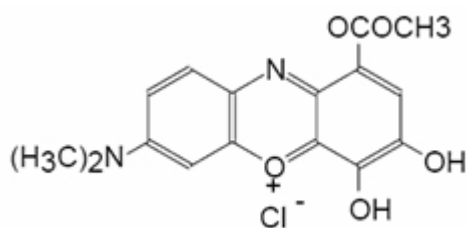


I.1.2.4.5. Les colorants basiques ou cationiques

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

I.1.2.4.6. Colorants à mordant

Les colorants à mordant sont des composés peu solubles dans l'eau. Chimiquement, ils se caractérisent par la présence dans leur molécule de groupes hydroxyles, souvent en position voisine de groupes cétoniques. Ce qui permet de former des complexes insolubles avec des sels métalliques d'aluminium, de fer, d'étain, de zinc et de chrome. Le procédé de teinture consiste en un traitement préalable de la fibre avec le sel métallique, c'est-à-dire le mordant, suivi d'un passage dans le bain de teinture contenant le colorant. Le complexe insoluble colorant-mordant se développe à l'intérieur de la fibre et conduit à une teinture solide. La gaude, la garance, le kermès et la cochenille, figurent dans cette catégorie.



I.1.2.4.7. Colorants de cuve

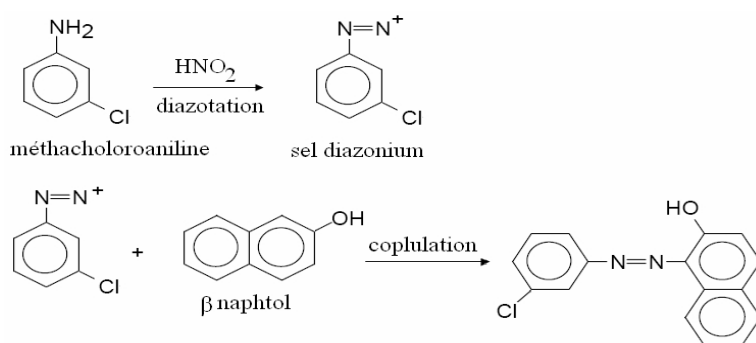
Les colorants de cuve sont des colorants insolubles dans l'eau. Cependant, sous l'action d'un réducteur, le dithionite de sodium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$), un colorant de cuve donne son leuco-dérivé c'est-à-dire le produit de réduction incolore ou blanc et soluble dans l'eau.

Le leuco-dérivé présente une affinité pour certaines fibres textiles telles que le coton, le lin, la laine et la soie. Par oxydation à l'air ou à l'aide d'un agent oxydant, le colorant initial insoluble dans l'eau est régénéré au sein de la fibre.

Les colorants de cuve appartiennent à la classe chimique des anthraquinones et à celle des indigoïdes et plus particulièrement leurs qualités de résistance, en font un des groupes les plus importants des colorants synthétiques [2]. Quelques colorants de cuve ont trouvé une place parmi les pigments de l'industrie des vernis, en raison de leur grande stabilité à la lumière.

I.1.2.4.8. Colorants azoïques insolubles

Il est possible de traiter les matériaux textiles à l'aide de produits intermédiaires pouvant facilement pénétrer dans les fibres et susceptibles de former in situ un colorant azoïque insoluble, emprisonné mécaniquement dans la fibre. Le processus de fabrication du colorant est basé sur des réactions de diazotation-coplulation. À l'origine, l'une des deux substances est un naphtol ou copulant dont on imprègne la fibre dans une première étape. L'autre substance est une base aromatique aminée à laquelle on lui fait subir une diazotation sous l'action de l'acide nitreux. La matière naphtolée est traitée avec la solution de sel de diazonium, entraînant la formation immédiate du colorant azoïque.

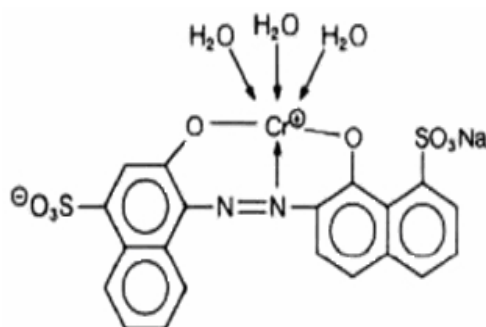


I.1.2.4.9. Colorants métallifères

Les colorants métallifères sont des complexes forts contenant un atome métallique (Cr, Ni, Co). L'atome métallique peut être associé :

- à une molécule de colorant (complexe métallifère 1/1) tel que le bleu acide 158
- ou à deux molécules de colorant (complexe métallifère 1/2) tel que le noir acide 60.

Les colorants métallifères sont généralement des colorants azoïques mais aussi des phtalocyanines. Ces colorants permettent de teindre la laine, la soie, le polyamide en nuances très solides.



I.1.3. Toxicité des colorants

La toxicité des colorants vient de l'ignorance des chercheurs ou des utilisateurs de leurs structures chimiques qui diffèrent d'un type à un autre, ainsi que du mode de l'emploi lors de l'utilisation.

Une étude effectuée sur le recouplement des DL₅₀ avec les classifications chimiques et tinctoriales des colorants, démontre que les colorants synthétiques organiques les plus toxiques sont les colorants diazo et cationiques [11].

Beaucoup d'études [22,23] ont montré les effets toxiques et/ou carcinogéniques des colorants azoïques. Ce qui signifie que les effluents contenant ces colorants, doivent être traités avant d'être rejetés en milieu naturel. Leur toxicité est en fait due à la teneur en groupements cancérigènes tels que les groupements aromatiques, phtalogènes, cyanurés, sels de barium et de plomb. Ces groupements cancérigènes (sous forme électrophile ou radicalaire), attaquent les bases pyrimidiques de l'ADN et de l'ARN et causent par conséquent, une altération du code génétique avec mutation et risque de cancer [11].

Miller [24] s'est intéressé particulièrement à la toxicité des colorants azoïques, lesquels sont caractérisés par la présence de groupe azo (-N=N-). La rupture des liaisons azoïques de ces dernières, entraîne la formation d'amines primaires qui causent la méthémoglobinémie,

caractérisée par un empêchement du transport d'oxygène dans le sang. L'allergie respiratoire aux colorants réactifs a été rapportée pour la première fois en 1978 par Alanko [25] chez des sujets employés à la pesée et au mélange de ses colorants en poudre et présentant un asthme et/ou rhinite d'origine professionnelle.

I.1.3.1. Toxicité des colorants azoïques

La toxicité des azoïques par exposition aux colorants et à leurs métabolites n'est pas un fait nouveau. Dès 1895, l'augmentation du nombre de cancers de la vessie observés chez des ouvriers de l'industrie textile, est reliée à leur exposition prolongée aux colorants azoïques [26]. Depuis, les travaux effectués sur ces colorants, ont démontré que ces composés chimiques présentaient des effets cancérigènes pour l'homme et l'animal [14, 27, 28].

L'azobenzène est reconnu pour être un composé génotoxique au même titre que l'amarante, la tartrazine et le rouge cochenille qui figurent parmi les colorants azoïques les plus dangereux pour l'homme [27]. De ce fait, ils ont été retirés des listes de colorants alimentaires dans la plupart des pays. Les effets cancérigènes des composés azoïques s'expriment par leurs dérivés amines [27]. La toxicité des azoïques est également accrue par la présence de substituants sur le noyau aromatique, notamment, des groupes nitro (-NO₂) et halogènes (particulièrement Cl). Selon l'EPA [26], l'estimation des risques de cancer impose de fixer une concentration limite de 3,1µg/L en colorant azoïque dans l'eau potable.

En raison des effets mentionnés ci-dessus, il est clair que les colorants, essentiellement les azoïques, ne devraient pas envahir notre environnement. Par conséquent, il est nécessaire de traiter les eaux résiduaires chargées de colorants jusqu'à leur minéralisation totale.

I.1.3.2. Colorants textiles, Environnement et santé

Le principal problème environnemental qui se pose dans l'industrie textile est celui des quantités d'eau rejetées et de leur charge chimique. Les autres questions importantes sont la consommation énergétique, les émissions dans l'atmosphère, les déchets solides et les odeurs qui peuvent représenter des nuisances significatives dans certains traitements.

Les émissions dans l'atmosphère sont habituellement captées à la source et sont contrôlées depuis longtemps dans différents pays. On dispose de bonnes données historiques sur les rejets atmosphériques pour chaque procédé spécifique. Ce n'est pas le cas pour les émissions dans l'eau.

En effet, les flux provenant des différents procédés, sont mélangés et donnent un effluent final dont les caractéristiques résultent d'une combinaison complexe de facteurs, tels que : les types de

fibres, les présentations de matières traitées, les techniques de mises en œuvre, les types de produits chimiques et d'adjuvants utilisés.

I.1.3.3. Nécessité de traiter les eaux contaminées en colorants

La présence de couleur et d'anneaux aromatiques sous forme d'amine aromatique dans les rejets de l'industrie textile, pose un problème pour l'environnement, car ces colorants sont dans la plupart du temps toxiques, non biodégradable et résistants à la destruction par les méthodes de traitement physico-chimiques classiques.

Ainsi, le traitement des eaux résiduaires des industries utilisant les colorants doit être adapté à chaque cas particulier où les possibilités suivantes entrent en ligne de compte comme :

- la détoxication ou le traitement par des réactifs de précipitation.
- le déshuilage ou l'épuration mécanique.
- la neutralisation ou la décoloration.
- l'extraction ou l'épuration biologique.
- l'évaporation ou la compensation en volume et en concentration.

Pour que le traitement soit bien fait, il est préférable dans des cas spéciaux :

- d'évacuer et de traiter séparément les diverses fractions d'eaux résiduaires polluées.
- de récupérer les solvants organiques.
- de neutraliser les influents acides.

I.2. Procédés de traitements 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-2)** résume l'estimation des degrés de fixation des différents colorants aux fibres de textile.

Tableau I-2 : Estimation des degrés de fixation de différents colorants aux fibres de textile [29].

Classe de colorant	Fibre utilisée	Degrés de fixation (%)	Perte dans l'effluent (%)
Acide	Polyamide	80 – 95	5 – 20
Basique	Acrylique	95 – 100	0 – 5
De cuve	Cellulose	80 – 95	5 – 20
Direct	Cellulose	70 – 95	5 – 30
Dispersé	Synthétique	90 – 100	0 – 10
Réactif	Cellulose	50 – 90	10 - 50
Soufré	Cellulose	60 – 90	10 - 40
Métallifère	Laine	90 - 98	2 - 10

Comme les colorants azoïques représentent la plus grande classe des colorants du Colour Index (60 – 70%) et leur majorité est constituée par des colorants acides, réactifs et directs, ils peuvent être considérés parmi les colorants les plus polluants (les plus déversés dans les eaux résiduaires de textile). Ainsi, 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, technologies membranaires et procédés de séparation solide-liquide: précipitation, coagulation, floculation et décantation), chimiques (résine échangeuse d'ions, oxydation par l'oxygène, par l'ozone, par les oxydants tels que : NaOCl, H₂O₂ , la réduction par Na₂S₂O₄) et biologiques (traitement aérobie et anaérobie). Les techniques de dépollution des eaux usées chargées en colorants les plus importants, sont brièvement discutées dans les sections qui suivent.

I.2.1. Procédés classique de traitement des colorants

I.2.1.1. Méthodes biologiques de traitement

La présence dans les eaux ou dans le sol de polluants organiques a toujours existé. Leur élimination par des microorganismes constitue le moyen biologique que la nature a utilisé pour l'épuration des milieux naturels. Ces procédés biologiques se produisent selon deux modes : traitement en aérobie (ils sont effectués en présence d'oxygène) et traitement en anaérobie (ils sont effectués en absence d'oxygène et dans ce cas les microorganismes dégradent la matière organique).

❖ **Traitement aérobie**

Ce procédé est resté longtemps un moyen pour dégrader un grand nombre de polluants organiques. Il s'est avéré efficace pour une certaine catégorie de rejets textiles [30]. Notons cependant que des colorants tels que les azoïques, les colorants acides et les colorants réactifs, se sont révélés et persistants et résistant à ce mode de traitement [31,32]. La décoloration observée dans ces cas, n'est attribuée qu'à l'adsorption de ces polluants sur la boue activée et non à leur dégradation.

❖ **Traitement anaérobie**

Ce procédé utilisé sur les boues résiduaires des stations d'épurations des eaux, permet de produire des quantités importantes en méthane. Ce dernier est utilisé comme source d'énergie notamment pour le chauffage ou pour l'éclairage. Des études ont montré que la réduction, voire la disparition de la couleur, n'est pas accompagnée de la minéralisation des divers colorants. La formation de composés intermédiaires plus toxiques, notamment, les amines a été signalées dans la littérature [33,34]. Venceslau et al ont estimé la réduction de la couleur par les procédés biologiques à seulement 10-20 % [35]. Cette constatation laisse à présager d'autres techniques qui permettraient d'abaisser le degré de rétractabilité de la charge polluante en association avec les méthodes biologiques.

I.2.1.2. Méthodes physique de traitement

I.2.1.2.1. Adsorption sur charbon actif

Le charbon actif ou d'autres matériaux adsorbants peuvent être utilisés pour éliminer plusieurs colorants des eaux usées. Comme les colorants ne sont pas tous ioniques, la plupart des adsorbants ne peuvent pas réduire tous les colorants. Le charbon actif, adsorbant le plus communément utilisé pour la réduction de la couleur (à cause de sa capacité d'adsorption élevée), est capable d'adsorber la plupart des colorants [36-38]. Toutefois, cette technique ne résout pas le problème, puisqu'elle ne fait que déplacer la pollution de l'état liquide à l'état solide. De plus, ces techniques, non destructives, nécessitent des opérations postérieures onéreuses de régénération et de post traitement des déchets solides [39].

I.2.1.2.2. Filtration membranaire

La filtration sur membrane pilotée par pression hydraulique se décline en microfiltration, en ultrafiltration, en nanofiltration et en osmose inverse. Parmi les quatre types de procédés, la nanofiltration et l'osmose inverse sont les plus adaptées à la réduction partielle de la couleur et des petites molécules organiques [40], cependant l'osmose inverse reste la plus répandue [41]. La nanofiltration s'applique surtout au traitement des bains de teinture de colorants en agissant

comme un filtre moléculaire, tandis que la microfiltration retient les matériaux colloïdaux tels que les colorants dispersés ou de cuve grâce à une "membrane écran" [42]. L'ultrafiltration ne s'applique qu'à la réduction de la DCO et des solides en suspension [43] et ne se montre réellement efficace qu'en combinaison avec la coagulation/floculation.

I.2.1.3. Méthodes physico- chimiques de traitement

❖ Coagulation - floculation

La coagulation/floculation est souvent appliquée pour le traitement des eaux usées de l'industrie de textile pour enlever davantage la demande chimique en oxygène (DCO) et la couleur avant d'un traitement biologique. Elle peut aussi être utilisée comme procédé principal de traitement [44]. Ce procédé est basé sur l'addition d'un coagulant qui va former des floes avec les polluants organiques où ces floes sont ensuite éliminés par décantation et filtration. Les coagulants inorganiques tels que l'alun, donnent les résultats les plus satisfaisants pour la décoloration des effluents textiles contenant des colorants dispersés, de cuve et au soufre mais sont totalement inefficaces pour les colorants réactifs, azoïques, acides et basiques [45,46]. Par ailleurs, la coagulation/floculation ne peut être utilisée pour les colorants fortement solubles dans l'eau. D'importantes quantités de boue sont formées avec ce procédé : leur régénération ou réutilisation reste la seule issue mais demande des investissements supplémentaires.

I.2.1.4. Méthodes chimiques de traitement

Les techniques d'oxydation chimique sont généralement appliquées quand les procédés biologiques sont inefficaces. Elles peuvent être ainsi utilisées en étape de prétraitement pour les procédés biologiques. L'oxydation chimique est souvent appliquée pour le traitement des eaux usées contenant des polluants non biodégradables et /ou toxiques à de fortes concentrations que les autres procédés ne peuvent pas traiter ou transformer en produits biodégradables et/ou non toxiques. Ainsi, l'oxydation chimique se révèle un procédé efficace de traitement des eaux usées.

On peut distinguer différents procédés comme :

- les procédés classiques d'oxydation chimique
- les procédés d'oxydation avancés (cette partie sera traitée en détail dans le paragraphe I.2.3).

Les procédés classiques d'oxydation chimique sont basés sur l'ajout d'un agent oxydant dans la solution à traiter. Les principaux agents oxydants sont:

- Cl₂: qui représente un oxydant moyennement fort et est utilisé pour le traitement des eaux usées ou plutôt pour la désinfection comme l'ozone. En revanche, ils présentent l'inconvénient de produire des sous produits halogénés cancérigènes pour l'homme.

- O₂: qui est considéré comme un oxydant modéré dont le coût tolérable de ce procédé le rend fréquemment choisi.
- H₂O₂: qui est considéré parmi les oxydants les plus appropriés et les plus recommandés pour une grande variété de procédé, utilisé avec ou sans catalyseur. Son application pour le traitement des polluants organiques et inorganiques sont bien établis [47]. Mais l'oxydation seule par H₂O₂ n'est pas suffisamment efficace pour de fortes concentrations en colorant [48]. Toutefois, l'utilisation de cet oxydant seul n'est pas efficace pour la plupart des produits organiques.
- O₃: qui est un oxydant très fort et qui a presque le même avantage que l'oxygène ou le peroxyde d'hydrogène. Le problème majeur lié à l'utilisation de cet oxydant est son instabilité ; d'où la nécessité de production sur le site.

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.

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

Ces rejets colorés posent un problème esthétique mais également sanitaire car un grand nombre de ces colorants ou leurs produits de transformation environnementale sont toxiques. Comme tous les composés organiques dangereux pour l'homme, les colorants synthétiques requièrent des traitements spécifiques. Mais les procédés classiques utilisés par les usines de traitements des eaux usées, sont inefficaces et parfois ils ne sont même pas adaptés à la dépollution de ces polluants biocides. La majorité de ces procédés sont trop sélectifs sur les catégories de colorants à traiter et ne font que déplacer la pollution plutôt que la supprimer. Cependant, lorsqu'une approche semble être prometteuse, les investissements ou les coûts de fonctionnement, deviennent prohibitifs pour une application à grande échelle.

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

les composés initiaux. Les procédés présentés dans le paragraphe (I.2.1) ne répondent pas à cette attente car ils sont pour la plupart non destructifs. Mais un autre type de procédé appelé communément «procédés d'oxydation avancés» répondent à ces critères grâce à l'utilisation d'oxydants puissants capable de décolorer la solution par destruction des groupes chromophores et réduire le taux de matière organique non biodégradable. Ces procédés seront abordés dans les paragraphes suivants.

I.2.2. Dégradation des polluants par la photolyse directe et la photosensibilisation

I.2.2.1. La photolyse directe

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 donc un rendement quantique suffisant. Généralement, le composé irradié réagit avec le dioxygène dissous dans l'eau avant d'être transformé en sous-produits (Eqs. (I-3) - (I-5)). Cependant, certains produits d'oxydation formés sont parfois plus toxiques que les composés parents.



L'irradiation d'une molécule dans le domaine de son spectre d'absorption s'accompagne de diverses transitions électroniques entre les orbitales moléculaires liantes, non-liantes et antiliantes. Elles sont du type : $\sigma - \sigma^*$, $\pi - \pi^*$ et $n - \pi^*$.

Les énergies mises en jeu par ces transitions, varient entre 300 et 600 kJ mole⁻¹. Elles peuvent engendrer la rupture de liaisons telles que :

C — H (412 kJ mol⁻¹), C — C (345 kJ mol⁻¹), C — Cl (338 kJ mol⁻¹), C — O (357 kJ mol⁻¹), C — S (272 kJ mol⁻¹).

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 [49].

I.2.2.2. La photosensibilisation

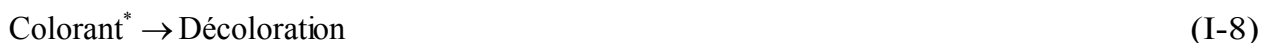
La photosensibilisation peut être définie comme un processus au cours duquel l'activation par la lumière d'un chromophore (le photosensibilisateur) va modifier chimiquement une molécule différente (le substrat). Idéalement, le photosensibilisateur devrait jouer un rôle de catalyseur : il devrait se régénérer 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 [50].

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 (le Rose Bengale et la Rhodamine, la fluorescéine, l'éosine), les colorants acridiniques, les colorants thiaziniques (le Bleu de méthylène et le Violet de Méthylène), les colorants oxaziniques (le Bleu basique et le Chlorure de Bleu de Nil), les colorants aziniques (l'Orange de méthyle) et des porphyrines (hématoporphyrine) et les phthalocyanines [51].

I.2.2.2.1. Photosensibilisation par le procédé acétone / UV

Une des techniques prometteuses qui semble être compétitives avec d'autres procédés d'oxydation, est la photo-oxydation sensibilisée. La photosensibilisation est un processus dans lequel l'énergie lumineuse est reprise par les composés organiques et transférée à d'autres composés qui sont plus réactifs [52].

Le mécanisme de la décoloration avec l'usage de l'acétone comme photosensibilisateur, est illustré par les réactions suivantes :



Lorsque le photosensibilisateur (acétone) est irradié avec de la lumière UV, il peut conduire à un état triplet (acétone *). Ainsi, après l'excitation, une collision entre le colorant et l'état excité de l'acétone, va générer un transfert d'énergie et accélérer le processus de décoloration du substrat, principalement, à la plus forte concentration du sensibilisateur [52,53].

La photodégradation des colorants serait grandement améliorée avec l'ajout de l'acétone au système, et ce, pour deux raisons: (1) l'acétone est un bon solvant, ce qui peut augmenter considérablement la solubilité du colorant dans la phase aqueuse; (2) l'acétone a une haute

énergie à l'état triplet (79-82 kcal mol⁻¹) et rend le processus de la photosensibilisation possible, en augmentant éventuellement, les taux de décoloration des colorants [53].

I.2.3. Les procédés d'oxydation avancés (POAs)

« Les Procédés d'Oxydation Avancés (POAs) sont des procédés de traitement des eaux dans des conditions de pressions et de températures ambiantes générant des radicaux fortement réactifs (spécialement des radicaux hydroxyles) en quantité suffisante pour effectuer la purification de l'eau » [54].

C'est dans l'intention de développer des techniques de traitement rapides, moins onéreuses et plus adaptées aux composés organiques réfractaires et/ou toxiques que les procédés d'oxydation avancés (POAs) ont vu le jour. Les POAs ont été proposés pour réduire la DCO, la toxicité et l'amélioration de la biodégradabilité des effluents par la modification de la structure des molécules organiques. Ces méthodes reposent sur la formation d'entités chimiques très réactives qui vont décomposer les molécules les plus récalcitrantes en molécules biologiquement dégradables ou en composés minéraux tels que : CO₂ et H₂O. Dans cette partie bibliographique, nous allons présenter les principaux procédés d'oxydation avancés qui ont été appliqués pour la dépollution de plusieurs eaux usées industrielles et aux margines.

I.2.3.1. Définitions

Les procédés d'oxydation avancés ont été définis en 1987 par Glaze [54,55] comme « des procédés de traitement des eaux à des températures et pressions ambiantes », dont lesquels les composés organiques thermodynamiquement instables sont éliminés [56]. Ces procédés sont des méthodes efficaces pour atteindre un haut degré d'oxydation faisant appel à des intermédiaires radicalaires, particulièrement, les radicaux hydroxyles HO[•] [57].

Le développement des POAs pour le traitement des eaux contaminées par des matières organiques est une tentative de tirer avantage de la non sélectivité et de la rapidité des réactions des HO[•]. Le principe commun de ces procédés est de générer directement dans le milieu (in situ) des entités appelées radicaux libres qui sont des intermédiaires radicalaires très réactifs. Ces entités sont [54]:

- Le radical hydroxyle HO[•] le plus réactif
- Le radical superoxyde O₂^{•-} : assez réactif
- L'ion ozonide O₃^{•-} : peu réactif
- Le radical hydroperoxyde HO₂[•] : inerte
- Le radical HO₃[•] : inerte

Les radicaux hydroxyyles ont été choisis parmi l'ensemble des oxydants les plus puissants susceptibles d'être appliqués à la dépollution des eaux, car ils répondent à un ensemble de critères d'exigence :

- Ils sont efficaces pour éliminer les composés organiques résistants et les composés inorganiques [58].
- Ils sont capables de minéraliser complètement les contaminants organiques en CO₂, H₂O et sels [59].
- Ils produisent des sous produits peu dangereux et n'induisent pas de pollution secondaire [60].
- Ils ont une vitesse réactionnelle très rapide et sont non sélectifs vis-à-vis des polluants [61].
- Ils peuvent être utilisés comme un prétraitement des eaux usées ou comme un traitement principal [62].
- Ils sont simples à manipuler et ne présentent ni toxicité, ni corrosion pour les équipements.

I.2.3.2. Réactivité

a) Réactivité du radical HO[•]

Les radicaux hydroxyyles sont parmi les oxydants connus les plus puissants avec un potentiel redox de 2,73 V/ENH en solution acide. En milieu alcalin, ces radicaux existent sous leur forme basique conjuguée : le radical anion oxygène O^{•-}. Ce dernier réagit plus lentement que HO[•] [63]. Il est à noter que de nombreux paramètres autres que la densité électronique des molécules, sont à prendre en compte pour l'étude de la réactivité: on peut citer la force des liaisons C-H, la stabilité du radical naissant, les facteurs statistiques (nombre de positions d'attaque possibles) ainsi que les effets stériques. Par exemple, dans le cas des alcanes, la réactivité est directement liée à la stabilité du radical formé: tertiaire > secondaire > primaire.

Dans le cas des composés aromatiques, il est plus difficile de prévoir la réactivité. En effet, HO[•] peut réagir préférentiellement avec les substituants et les facteurs statistiques lesquels sont très importants.

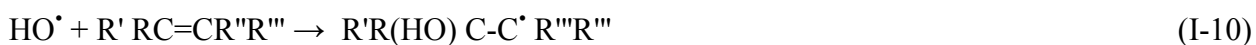
b) Mécanisme de dégradation par les radicaux hydroxyyles

Les réactions du radical HO[•] avec les composés organiques se font selon trois mécanismes principaux et mènent principalement à la formation de radicaux carbo-centrés [64]:

- Abstraction (arrachement) d'atome d'hydrogène entraînant la formation d'un radical organique et d'une molécule d'eau par abstraction d'atome d'hydrogène sur des chaînes hydrocarbonées saturées.



- Addition électrophile où les radicaux hydroxyles attaquent les régions de forte densité électronique et s'additionnent sur les liaisons insaturées des composés aromatiques (alcènes et alkyles) en formant des radicaux libres.



- Transfert électronique qui montre que ce mécanisme n'a d'intérêt que lorsque l'abstraction d'hydrogène et l'addition électrophile sont inhibées par de multiples substitutions d'halogène ou un encombrement stérique. Donc, il y a formation des ions de très grande valence ou formation d'un atome ou radical libre.



RX : halogène, RH composé hydrocarboné, R[•] radical carbo-centré

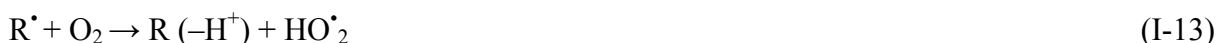
- Interaction radicalaire où le radical HO[•] réagit avec un autre radical par combinaison afin de former un produit stable.



c) Les radicaux peroxy (ROO[•]) et hydroperoxy (HO[•]₂)

Les radicaux carbo-centrés R[•], libérés lors des premières étapes de l'oxydation par le radical hydroxyle, réagissent ensuite rapidement et de manière irréversible avec l'oxygène moléculaire dissous.

Les radicaux hydroperoxy (HO[•]₂), peroxy (ROO[•]) et oxy (RO[•]) sont ainsi formés (Eq. (I-13), (I-14)), et amorcent une séquence de réactions d'oxydation en chaîne. La minéralisation complète du polluant en dioxyde de carbone, en eau et en acides inorganiques n'est possible que si le composé organique contient des hétéroatomes.



Les radicaux peroxy ROO[•] ne sont pas très réactifs vis-à-vis des autres composés organiques. Cependant, leur décomposition contribue à la dégradation oxydative des contaminants en permettant la formation d'espèces comme O⁻ ou HO[•]₂.

La décomposition de ROO[•], est notamment favorisée en présence d'un groupement amine ou hydroxyle ou encore lorsque l'aromatisation est possible [64,65]. Ils peuvent aussi se recombiner en tetroxydes qui se décomposent eux-mêmes en alcool, cétones, aldéhydes, O₂ et H₂O₂. En comparaison avec HO[•], ils sont beaucoup moins réactifs en ce qui concerne l'arrachement d'hydrogène ou encore l'addition sur des doubles liaisons.

I.2.3.3. Principaux procédés d'oxydation avancés (POAs)

Les POAs offrent différentes possibilités pour la formation des radicaux hydroxyles où l'activation peut être de nature catalytique, électrochimique et/ou photochimique. Le **Tableau (I-3)** présente une classification facile des POAs en distinguant les procédés photochimiques des autres.

Tableau I-3 : Différents procédés d'oxydation avancés

Procédés photochimiques	Procédés non photochimiques
UV/ H ₂ O ₂	Peroxonation (O ₃ /H ₂ O ₂)
UV/ H ₂ O ₂ /O ₃	Fenton (Fe ²⁺ / H ₂ O ₂)
Photo-Fenton	Sonochimie
Photocatalyse hétérogène	Radiolyse
Sonophotocatalyse	Electro-Fenton
Photolyse de l'eau (UV/H ₂ O)	Oxydation électrochimique

I.2.3.3.1. Principaux POAs non photochimiques

Parmi les procédés d'oxydation non photochimiques cités précédemment, nous pouvons distinguer différentes classes de procédés: les procédés d'oxydation en phase homogène (peroxonation, réaction de Fenton), les procédés physiques et les procédés électrochimiques (électro-Fenton et oxydation électrochimique).

I.2.3.3.1.2. Les procédés d'oxydation avancés en phase homogène

➤ Peroxonation (O₃ / H₂O₂)

Le principe de ce procédé repose sur le couplage entre l'ozone et le peroxyde d'hydrogène afin de produire des radicaux hydroxyles. Ce procédé est plus efficace que l'ozonation seule car le H₂O₂ a pour but d'accélérer la décomposition de l'ozone dans l'eau et produire ainsi beaucoup plus de radicaux hydroxyles [66] selon l'équation (I-15).



L'application de ce procédé par Lee [67] sur des eaux polluées a conduit à un abattement de la DCO de 62% en deux heures de traitement alors qu'avec l'ozonation seule, cette réduction était de 54%. Ce système est affecté par les mêmes contraintes que l'ozonation à savoir la faible solubilité de O₃ et qui dépend de nombreux paramètres tels que : le pH, la température, le type de polluant et les réactions parasites consommant les HO[•] [66].

➤ **Oxydation par voie humide**

L'oxydation en phase aqueuse par l'oxygène moléculaire à température et pression élevées (250-320 °C et 50-150 atm), répond aux problèmes posés par les déchets organiques aqueux toxiques non traitables par les procédés conventionnels. Connue sous le nom de «Wet Air Oxidation», cette technique consiste à favoriser le contact de l'oxygène avec la solution aqueuse, dans des conditions de température et de pression de manière à ce que les composés organiques soient convertis en dioxyde de carbone et eau. Ce procédé est principalement appliqué le plus souvent à des eaux provenant des procédés de fabrication chimique ou des boues obtenues lors des épurations biologiques. L'association de ce procédé avec une réaction de Fenton, a conduit à une décoloration complète des margines avec un abattement de 77% pour la minéralisation, et ce, après une heure de traitement à 200°C [68,69].

➤ **Procédé Fenton**

L'augmentation du pouvoir oxydant du H₂O₂ en présence de l'ion Fe²⁺ dissous (réactif de Fenton) a été observée en 1894 par H.J.H. Fenton [70] en reportant l'oxydation de l'acide tartrique par le peroxyde d'hydrogène en présence des ions ferreux. Quarante ans plus tard, Haber et Weiss ont identifié le radical hydroxyle comme étant l'espèce oxydante de la réaction présentée ci-dessous et communément appelée réaction de Fenton :



Le fer ferrique formé peut ensuite réagir avec l'excès du peroxyde d'hydrogène pour régénérer le fer ferreux :



La régénération du fer ferreux à partir du fer ferrique par l'équation (I-17), appelée réaction du type like-Fenton, est cinétiquement nettement moins rapide que la réaction initiale (I-16) et présente un optimum en milieu acide. L'étape limitante, est la formation initiale d'un complexe hydroperoxyde du fer(III) (Fe[OOH]²⁺), en milieu fortement acide, alors qu'en milieu faiblement acide ou neutre, le fer(III) a tendance à s'hydrolyser [49].

La réaction de Fenton constitue un système assez complexe. De nombreuses réactions parasites accompagnent cette réaction selon le milieu et les conditions opératoires. La Figure (I-1) schématise la formation des radicaux hydroxyles à partir du réactif de Fenton (1), sa réaction avec les composés organiques et minéraux mais aussi la régénération du Fe²⁺ (3) et du radical hydroperoxyde à partir du complexe ferrique (FeHO₂)²⁺ issu de la réaction entre le fer ferrique et le peroxyde d'hydrogène (2). Cette complexité provient de la réaction entre le Fe³⁺ et le H₂O₂ d'une part et la réaction des radicaux formés avec les réactifs Fe²⁺ et H₂O₂ d'autre part.

Les ions Fe^{2+} et Fe^{3+} peuvent également se lier à des ligands (A) pour former d'autres complexes dans le milieu.

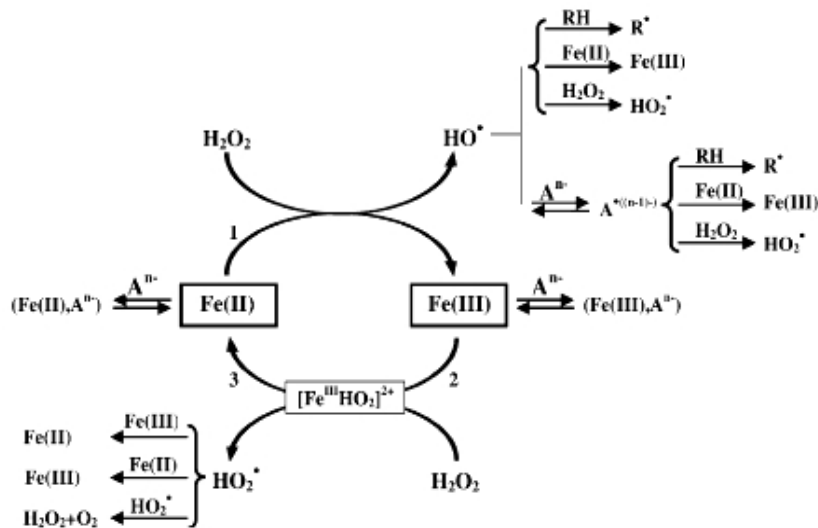


Figure I-1: Schéma simplifié de la réaction de Fenton en milieu acide [71].

a) Facteurs influençant sur l'efficacité du procédé Fenton

L'efficacité du réactif de Fenton dépend de plusieurs facteurs :

- **Influence du pH**

De nombreux travaux sur les procédés Fenton, ont montré qu'un pH proche de 3 semble être la meilleure valeur pour une dégradation optimale des polluants organiques [72-76]. En effet, des valeurs de pH très acide ($\text{pH} < 2$) favorisent la complexation du Fe^{3+} et du Fe^{2+} par H_2O_2 et entraînent une diminution de la concentration de ces ions dans le milieu réactionnel. Pour des valeurs de pH plus élevées ($\text{pH} > 4$), les ions ferriques se précipitent sous forme de hydroxyde de fer $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Ce précipité étant très stable, la réduction du Fe^{3+} en Fe^{2+} devient très lente et la régénération de Fe^{2+} , comme initiateur de production de radicaux HO^\cdot , devient l'étape cinétiquement limitante du procédé.

Des travaux antérieurs montrent que l'inactivité du réactif de Fenton pour un $\text{pH} > 4$ est attribuée à une production faible de radicaux hydroxyles [77]. Pignatello [78] estime qu'à partir de $\text{pH} > 2,8$, le fer ferrique commence à précipiter sous forme d'hydroxydes de fer en diminuant la vitesse de décomposition du peroxyde d'hydrogène à cause de la faible réactivité entre l'hydroxyde de fer et le peroxyde d'hydrogène. Qiang et al [79] ont suivi séparément l'effet du pH sur les cinétiques de formation du Fe^{3+} et de H_2O_2 . Ils ont montré qu'un $\text{pH} > 3$, entraîne la précipitation de la majeure partie du Fe^{3+} . Cette précipitation engendre donc le colmatage de l'électrode de carbone. Ce qui inhibe la formation de Fe^{2+} .

Safarzadeh-Amiri et al [80] ont déterminé la spéciation du Fe^{3+} et de ses complexes en milieu acide (**Figure I-2**) pour une concentration fer totale de 1 mM. Ainsi, pour un $\text{pH} < 3$, l'ion ferrique prédomine dans la solution, mais la catalyse de la dismutation du peroxyde d'hydrogène peut être faite par le complexe $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{OH}]^{2+}$ en solution pour un $\text{pH} = 3$. Ce complexe se présente en concentrations maximales à cette valeur de pH . Selon la valeur du pH de la solution, les espèces suivantes prédominent :

- $[\text{Fe}(\text{OH})_2]^+$ entre $4 < \text{pH} < 7$
- $\text{Fe}(\text{OH})_3$ pour $\text{pH} = 8$
- $[\text{Fe}(\text{OH})_4]^-$ lorsque le $\text{pH} > 8$

Il est à signaler également que le fer complexe le sulfate du milieu lorsque le pH est voisin de 2.

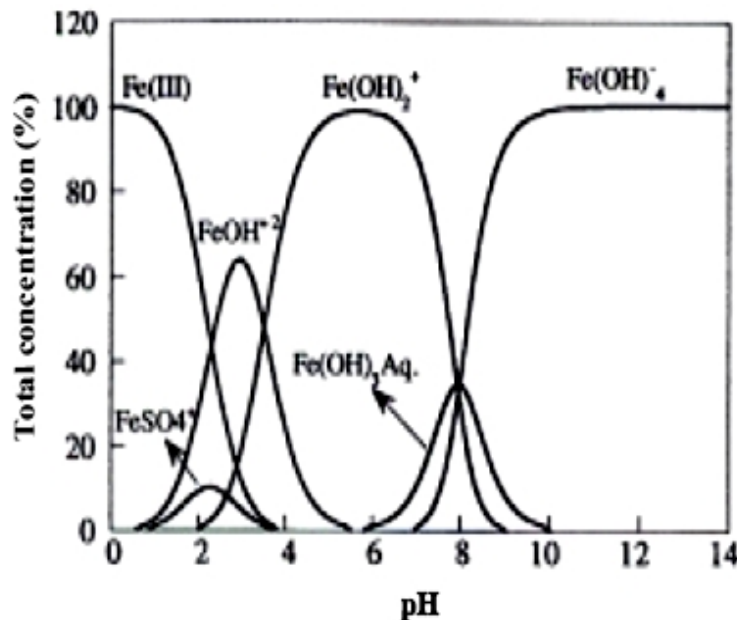


Figure I-2: Spéciation des espèces de Fe^{3+} en fonction du pH à $T = 25^\circ\text{C}$, $[\text{Fe}^{3+}] = 1\text{Mm}$ [52]

- **Influence du rapport des réactifs $[\text{H}_2\text{O}_2] / [\text{Fe}^{2+}]$**

Le rapport de concentration des réactifs $R = [\text{H}_2\text{O}_2] / [\text{Fe}^{2+}]$ est un facteur important sur l'efficacité du processus de la dégradation des polluants organiques dans la réaction de Fenton. Une augmentation de la concentration en fer, accélère la cinétique de la réaction sans influencer le rendement, alors qu'une augmentation de la concentration en H_2O_2 entraîne un accroissement de l'efficacité de dégradation sans influencer la cinétique [81]. Une croissance de concentration des deux réactifs peut donc entraîner une dégradation optimale avec une cinétique rapide. Cependant, un excès de réactifs peut avoir un comportement de facteur limitant car Fe^{2+} et H_2O_2

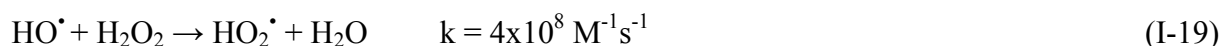
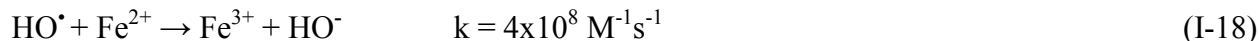
peuvent devenir des pièges pour les radicaux hydroxyles et ainsi provoquer une diminution de la cinétique de dégradation de la matière organique par inhibition de la réaction de Fenton.

- **Influence de la température**

Peu de travaux ont été menés afin d'évaluer l'influence de la température sur la réaction de Fenton. Toutefois, l'absence d'influence de ce paramètre a été notée lors de l'oxydation de l'acide p-hydrobenzoïque (gamme de 11 à 41°C). Ceci peut s'expliquer par le fait que l'étape d'initiation du mécanisme radicalaire ne nécessite qu'une faible énergie d'activation [72,82].

- **Les réactions parasites pouvant affecter le réactif de Fenton**

En dehors de ces paramètres qui exercent une forte influence sur la réaction de Fenton donc sur les procédés Fenton, il existe de nombreuses réactions dites parasites qui affectent soit la concentration des réactifs (H_2O_2 , Fe^{2+}) ou les radicaux hydroxyles en solution. C'est un ensemble de réactions qui entre en compétition avec la réaction de Fenton pour la défavoriser. Comme l'oxydation de la matière organique est limitée par la vitesse de formation des radicaux HO^\bullet , toute autre réaction autre que la réaction de Fenton qui consommerait le Fe^{2+} , le H_2O_2 ou les HO^\bullet , affectent dans le sens négatif, le processus de dégradation de la matière organique. Principalement, ce sont les réactions de piégeage des radicaux hydroxyles par les réactifs en excès ; le fer ferreux ou le peroxyde d'hydrogène (Eqs. (I-18), (I-19)).



En dehors de ces deux réactions, il peut s'agir aussi de réactions de combinaison entre les radicaux hydroxyles eux mêmes (dans le cas de fortes concentrations initiales du réactif de Fenton) donnant du peroxyde d'hydrogène [82].

Les radicaux hydroxyles peuvent aussi réagir avec les ions carbonates, chlorures, sulfates, phosphates pouvant se trouver en milieu aqueux, mais aussi avec les radicaux hydroperoxydes. Toutes ces réactions réduisent leur capacité d'oxydation vis-à-vis des composés organiques [84,85].

I.2.3.3.1.2. Les procédés d'oxydation avancés de nature physique

- **La sonochimie**

La sonochimie est une technique utilisant les ultrasons pour dégrader des polluants en milieu aqueux. Lorsque les ondes ultrasonores se propagent dans un milieu aqueux, des mouvements vibratoires vont se transmettre aux molécules d'eau où ces dernières vont osciller de part et d'autre de leurs positions d'équilibre. Par conséquent, elles subissent des compressions et des dépressions. Lorsque la dépression est suffisante, la cohésion entre les molécules du liquide est

rompue et des bulles de cavitation naissent [86]. Ces dernières se développent au cours des cycles compression/détente jusqu'à ce qu'elles atteignent une taille critique pour laquelle elles vont imploser. Des espèces radicalaires très réactives et non spécifiques comme les radicaux hydroxyles HO[•] sont générées. De plus, la cavitation acoustique s'accompagne également de l'émission d'un flash lumineux de haute intensité et de très courte durée de vie [86, 87].

L'application des radiations ultrasons (US) dans le traitement des eaux usées est émergée comme une nouvelle technologie d'oxydation avancée pour la dégradation d'une grande variété de substances organiques comme : les composés aromatiques, les colorants et les composés phénoliques [29,60]. Pour augmenter l'efficacité de la décomposition et pour réduire le temps nécessaire pour l'élimination des polluants, plusieurs auteurs ont étudié la combinaison des rayons US avec d'autres oxydants comme O₃ et H₂O₂ [88].

➤ La radiolyse

L'utilisation des radiations gamma pour éliminer la charge organique des eaux polluées est parmi les technologies innovantes des procédés d'oxydation avancés. L'utilisation des radiations gamma avec O₃ ou H₂O₂, séparément ou en combinaison double ou triple, améliore la dégradation. Pour le cas du système O /γ, les réactions produisant les radicaux hydroxyles sont produites par un rayonnement de forte énergie (rayon γ) qui est exposé aux solutions à traiter [69].

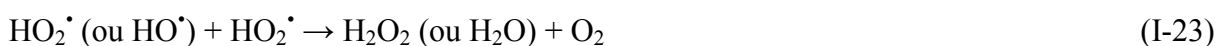
I.2.3.3.2. Les principaux POAs photochimiques

I.2.3.3.2.1. Couplage H₂O₂ / UV

C'est le POA qui permet de produire le plus de radicaux hydroxyles par mole de réactif et est largement utilisé pour le traitement des eaux [89]. L'irradiation ultraviolette (inférieure à 360 nm), provoque l'excitation de la molécule du peroxyde d'hydrogène qui subit une scission homolytique entre la liaison O-O qui se résulte par la formation de deux radicaux HO[•] (réactions I-20):



Le schéma de réaction basé sur la réaction Haber-Willstätter ((1-21)-(1-23)) est le plus accepté [90].



La production des radicaux est affectée par les conditions du milieu tel que : la température, le pH, la concentration en H₂O₂ et la présence de consommateurs de radicaux (carbonate, bicarbonate et H₂O₂ lui-même en forte concentration [91]).

I.2.3.3.2.2. Procédé photo-Fenton

Le couplage de l'irradiation UV avec la réaction de Fenton entre H₂O₂ (agent oxydant) et Fe²⁺ (catalyseur), est appelé procédé photo-Fenton. Ce procédé a été étudié ces dernières années afin d'augmenter l'efficacité du procédé Fenton dans la dégradation de la matière organique en l'occurrence les colorants textiles [92,93]. L'irradiation UV permet d'améliorer les vitesses d'oxydation [94-98] où cette amélioration résulte d'une régénération photo-induite du fer ferreux par réduction du fer ferrique et l'existence de plusieurs voies réactionnelles. Dans les conditions optimales de pH (pH = 3), l'ion ferrique se trouve en grande partie sous la forme de Fe(OH)²⁺. Cette espèce absorbe la lumière UV dans la région 250 < λ < 400 nm nettement mieux que l'ion Fe³⁺. La réduction photochimique de Fe(OH)²⁺ en solution aqueuse, permet d'une part de produire des radicaux HO[•] supplémentaires et d'autre part de catalyser la réaction de Fenton par la régénération de Fe²⁺.



Parallèlement, une partie H₂O₂ peut se photolyser pour générer également des HO[•] dans la solution :



L'irradiation UV ne conduit pas seulement à la formation supplémentaire des radicaux HO[•] mais aussi au recyclage du catalyseur Fe²⁺ par réduction de Fe³⁺. Ce qui entraîne l'augmentation de la production des Fe²⁺ par conséquent, l'accélération de la réaction.

L'efficacité du traitement photo-Fenton dépend essentiellement des concentrations en ions Fe²⁺ et H₂O₂ et évidemment de l'intensité lumineuse. Plus la concentration en Fe²⁺ et/ou H₂O₂ augmente, plus la quantité de HO[•] produit s'accroît. Par conséquent, le taux de dégradation du polluant est devient important [99].

Les avantages et les inconvénients des différents systèmes de Fenton homogène sont récapitulés et présentés dans le **Tableau (I-4)**.

Tableau I-4 : Avantages et inconvénients des différents systèmes de Fenton homogènes [49].

Système	Avantages	Inconvénients
Fenton et like-Fenton	<ul style="list-style-type: none"> - Les réactifs sont disponibles, peu coûteux, sans danger pour l'environnement et ne demandent aucun équipement spécial. - Simplicité: de simple mise en œuvre. - Les produits finaux de dégradation (H₂O, CO₂, ions minéraux et hydroxydes ferriques) n'introduisent pas une pollution supplémentaire. 	<ul style="list-style-type: none"> - Nécessité d'opérer dans un milieu à pH avoisinant 3 (une technique très limitée par la gamme de pH), c'est-à-dire un contrôle strict du pH (2,8<pH<3) pour empêcher la précipitation des ions Fe²⁺ et Fe³⁺ et la formation de boues ferrugineuses. - Consommation des radicaux HO[•] par des réactions parasites. - Utilisation de doses élevées de réactifs pour oxyder certaines classes de composés.
Photo-Fenton et Photo-like-Fenton	<ul style="list-style-type: none"> - Usage de doses faibles en réactifs. - Une minéralisation plus rapide et plus poussée et sans formation de boue. 	<ul style="list-style-type: none"> - L'apport continu d'énergie externe par utilisation d'une lampe UV dont sa durée de vie à prendre en compte. - Le cycle catalytique Fenton est retenu par la formation de complexes stables de fer avec des phosphates ou des anions d'acides carboxyliques générés. - Une technique très limitée par la gamme de pH, donc, il y a difficulté d'appliquer le procédé Fenton homogène in situ à l'environnement.

I.2.3.3.2.3. Procédé S₂O₈²⁻/UV

Les procédés d'oxydation avancés ont été développés pour dégrader les matières organiques bioréfractaires dans l'eau potable et les effluents industriels [100]. La photoxydation des persulfates est un POA récemment utilisé pour la dégradation des polluants organiques. Le persulfate est normalement disponible sous forme d'un sel associé à l'ammonium, le sodium ou le potassium. Le persulfate de potassium, aussi connu sous le nom de peroxydisulfate de potassium,

a été récemment révélé être un désinfectant efficace et / ou un oxydant pour le virus Norwalk, la fièvre aphteuse et Coronavirus (virus de la famille des coronaviridae, causant de graves syndrome respiratoire aigu sévère : SRAS). Il a également été rapporté que ce composé est efficace pour dégrader les polluants organiques dans les eaux usées dangereuses en milieu acide ou basique par oxydation chimique directe (DCO) où le persulfate est utilisé comme réactif sacrificielle [101-103].

Le persulfate est un oxydant puissant ($E_0 = 2,8\text{eV}$) et relativement stable pendant le stockage et le traitement [104] et peut générer des radicaux libres de sulfate ($\text{SO}_4^{\bullet-}$) sous une activation de chaleur de la solution [105-108] ou en irradiant le système avec une lumière UV [101,103,109-111].

Comme le peroxyde d'hydrogène, l'absorption des photons par $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ provoque la rupture de la liaison peroxyde pour donner naissance à deux radicaux anions sulfates:



Le radical $\text{SO}_4^{\bullet-}$ est un oxydant puissant, et est capable d'oxyder la plupart des composés organiques. Son potentiel d'oxydoréduction est élevé parmi les espèces les plus oxydantes, et possède un pouvoir oxydant proche de celui du radical hydroxyle HO^{\bullet} [76]. Ce radical peut aussi enlever un électron d'une molécule dans H_2O pour donner un radical hydroxyle:



A partir de ces relations, il est clair que les radicaux $\text{SO}_4^{\bullet-}$ et HO^{\bullet} , participent au processus d'oxydation du substrat.

I.2.3.3.2.4. Photocatalyse hétérogène

La photocatalyse hétérogène fait partie des procédés d'oxydation avancés qui se développent rapidement en sortant des laboratoires et a fait son entrée dans plusieurs secteurs industriels. Elle est capable de dégrader de nombreux composés organiques sources de pollution tels que : les colorants, les solvants, les engrais, les pesticides ...etc. Cette dégradation peut être totale (Formation de CO_2 , H_2O et sels minéraux) ou partielle (génération des produits intermédiaires).

La photocatalyse est une technique qui permet de catalyser une réaction chimique grâce à des espèces électroniquement excitées produites par l'absorption de photons. Dans le cas de la photocatalyse hétérogène, le catalyseur est un semi-conducteur.

Plusieurs photocatalyseurs ont été testés: TiO_2 , ZnO , CeO_2 , BaTiO_3 , CdS , ZnS ...etc. [112], le TiO_2 est le plus étudié, car il présente une stabilité photochimique et une activité

photocatalytique dans un large domaine de pH. Il a permis la dégradation d'une large gamme de molécules organiques notamment des colorants [113].

Un système photocatalytique hétérogène est constitué de particules d'un semiconducteur en contact direct avec un liquide, un dépôt ou un gaz, ce semiconducteur est utilisé soit sous forme de poudre soit en couche mince déposée sur différents matériaux [114].

La photochimie des semiconducteurs a été initiée par Becquerel en 1839. Il mit en évidence la formation d'un courant électrique lors de l'irradiation solaire d'une électrode de chlorure immergée dans une solution d'électrolytes [115]. Un siècle plus tard, les propriétés photocatalytiques du pigment « titane blanc » utilisé dans les peintures ont été observées. En 1972, Fujishima et Honda ont réalisé la première décomposition de l'eau sur des électrodes de TiO₂ [116]. Quatre ans plus tard, Carey et al, réalisèrent la dégradation du biphenyle et du chlorobiphenyle en présence de TiO₂ [117]. Depuis, de nombreux travaux de recherche ont été menés dans le domaine de la photocatalyse, essentiellement dans un but de dépollution. Ce procédé très efficace et largement utilisé pour le traitement des eaux usées [118-121].

I.2.3.3.2.4.1. Principe de la photocatalyse

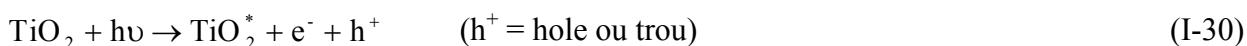
Le Schéma de la **Figure (I-3)** correspond au principe de la photocatalyse qui repose sur l'absorption, par le semiconducteur (exemple TiO₂), d'une radiation lumineuse d'énergie supérieure ou égale à l'énergie de la bande interdite du semi conducteur [122]. Cette absorption d'énergie provoque le passage d'un électron de la bande de valence vers la bande de conduction, créant ainsi un déficit électronique ou " trou positif " dans la bande de valence. Les trous h⁺ réagissent alors avec les donneurs d'électrons tels que l'eau, les anions HO⁻ et les produits organiques RH adsorbés à la surface du semi-conducteur en formant les radicaux HO[•] et R[•].

Les électrons réagissent avec des accepteurs d'électrons comme le dioxygène (O₂) pour donner les radicaux anions superoxydes O₂^{•-}.

L'attaque directe des polluants et la formation de radicaux libres, permet d'initier une dégradation photocatalytique en présence d'oxygène et d'eau (présent dans l'atmosphère). En absence d'accepteur et de donneur d'électrons appropriés, la recombinaison électron/trou sera le phénomène qui peut avoir lieu. L'efficacité du procédé est donc limitée par ce processus de recombinaison [123].

Il s'agit d'un procédé à large spectre d'application, conduisant dans la plupart des cas à la minéralisation du polluant par la formation de H₂O, CO₂ et de sels minéraux.

Dans ce cas la principale réaction de création des paires d'oxydo-réduction est :



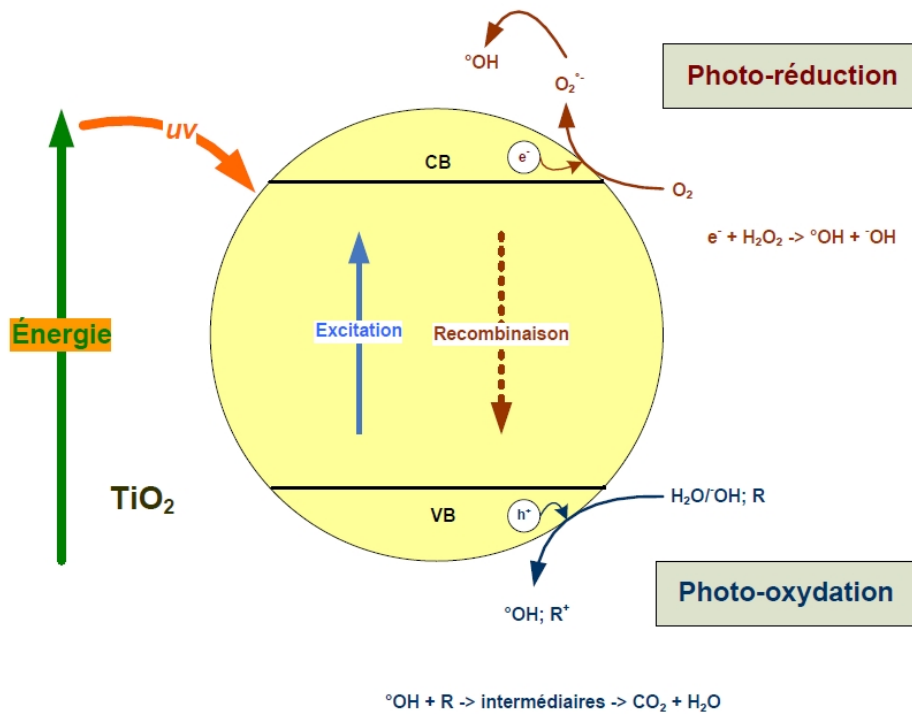


Figure I-3: Schéma du principe de la photocatalyse par TiO_2 [122].

Le processus photocatalytique peut se résumer en cinq étapes [123] :

- 1- transfert des molécules du polluant vers la surface du photocatalyseur ;
- 2- adsorption des molécules du polluant sur la surface du photocatalyseur ;
- 3- réactions de dégradation photocatalytiques sur la surface de molécules adsorbée ;
- 4- désorption des produits de dégradation ;
- 5- éloignement des produits de l'interface du photocatalyseur.

I.2.3.3.2.4.2. Le photocatalyseur TiO_2

➤ Les semi-conducteurs actifs en photocatalyse

En raison de leur résistance à la photocorrosion, les oxydes métalliques possédant une structure électronique à bande interdite large, sont très utilisés pour la photocatalyse. La stabilité et la non toxicité sont des critères importants pour le bon choix d'un photocatalyseur. Les photocatalyseurs les plus étudiés sont TiO_2 , ZnO et CdS . De même, l'hématite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), qui possède une bande de valence très oxydante (2,2 eV) [124] et une bande de conduction à grand pouvoir réducteur et ZnO , pourraient être des photocatalyseurs de grand intérêt puisqu'ils présentent de fortes activités dans le visible mais ils souffrent également de photo-corrosion.

Le dioxyde de titane (TiO_2) est le semi-conducteur le plus approprié pour la photocatalyse dans le processus de dépollution et de traitement des eaux, car il est chimiquement et

biologiquement inerte, facile à produire et à utiliser, peu coûteux et actif d'un point de vue photocatalytique [122].

➤ **Les propriétés physico-chimiques du TiO₂**

Le TiO₂ est utilisé pour de nombreuses applications. Il est le pigment blanc le plus largement utilisé en raison de sa brillance et aussi 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. 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 dioxyde de titane possède trois formes cristallines : rutile, anatase et brookite. Il est présent dans la nature combiné à d'autres oxydes sous une forme rhomboédrique, la brookite, difficile à synthétiser en laboratoire et peu abondante et sous deux formes tétraogonales : le rutile et l'anatase qui est une forme métastable. La transformation d'une phase à l'autre se fait à 600°C. L'anatase est la plus photo-active des trois formes.

Les structures anatase et rutile sont formées d'octaèdres de TiO₆ et d'un cation de Ti⁴⁺ situé au centre d'un octaèdre de six atomes d'oxygène (**Figure I-4**). Les cristaux ne diffèrent que par l'arrangement des octaèdres et de leurs distorsions.

Dans la forme anatase, chaque octaèdre est en contact avec huit autres octaèdres alors que dans la forme rutile, un octaèdre possède dix voisins. Les distances Ti -Ti sont plus grandes dans la forme anatase que dans la forme rutile alors que les distances Ti - O sont plus grandes dans la forme rutile que dans la structure anatase [125]. L'anatase est moins dense que le rutile. Ce sont ces différences de structure qui entraînent des différences de propriétés entre les deux formes. En effet, le rutile comparativement à l'anatase, a plus de mal à adsorber l'oxygène. Ainsi, le piégeage des électrons est moins efficace, le nombre de recombinaisons électron-trou augmente et par conséquent l'efficacité photocatalytique du rutile est plus faible que celle de l'anatase [126].

Le dioxyde de titane Degussa P25 est devenu un photocatalyseur standard dans les applications environnementales [127-129]. Il est produit à haute température ($> 1200^{\circ}\text{C}$) par hydrolyse de TiCl_4 en présence d'hydrogène et d'oxygène. Le TiO_2 ainsi formé, est traité à l'état de vapeur afin d'éliminer le HCl formé. Ce semiconducteur Degussa P25 pris comme modèle, est un mélange de 80% d'anatase et 20% de rutile [130-133] et possède une surface spécifique de $50 \pm 15 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ et un diamètre de particule de 25 – 35 nm et où la pureté du TiO_2 résultant est de 99,5 %.

Le TiO_2 absorbe à des longueurs d'onde inférieures à 385 et 410 nm respectivement pour les formes anatase et rutile.

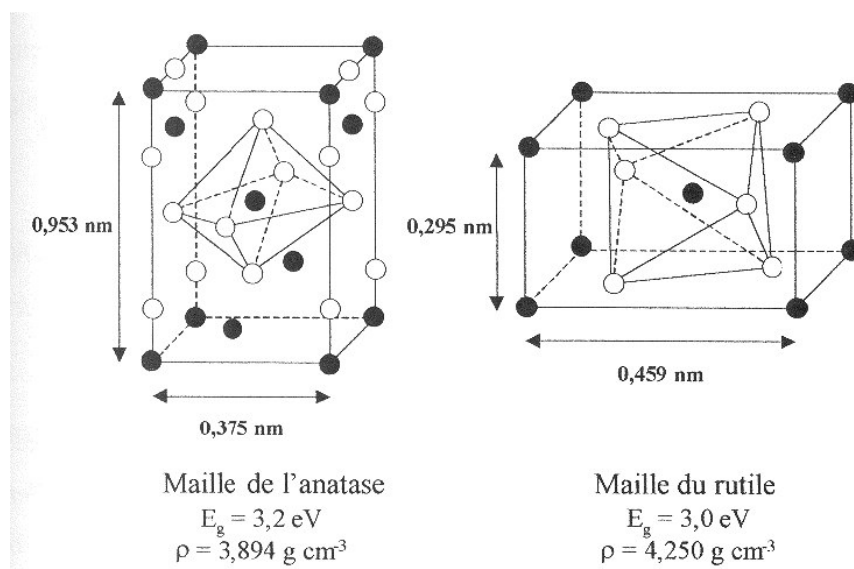


Figure I-4: Schéma de mailles de TiO_2 sous ses formes anatase et rutile

➤ Adsorption des polluants

Le modèle cinétique de Langmuir-Hinshelwood est le plus souvent utilisé pour la modélisation du phénomène d'adsorption des polluants sur le photocatalyseur [134]. La constante d'adsorption et la concentration des polluants entrent en jeu.

Dans ce modèle, le recouvrement de la surface (θ) est relié à la concentration initiale en polluant (C_0) et à sa constante d'adsorption selon l'équation ci-dessous :

$$\theta = K \cdot C_0 / (1 + K \cdot C_0) \quad (\text{I-31})$$

Si l'adsorption obéit au modèle défini ci-dessus, l'étape limitante du système est la transformation chimique du polluant sur le site actif situé à la surface du photocatalyseur.

La vitesse de disparition du polluant est donc déterminée par l'équation :

$$r = -dC_0 / dt = k.\theta = k.(K.C_0)/(1 + K.C_0) \quad (I-32)$$

Avec (k) : constante de vitesse de la transformation chimique au niveau du site actif.

I.2.3.3.2.4.3. Influence des paramètres physico-chimiques sur la réaction photocatalytique

L'activité des réactions du processus photocatalytique, dépend des paramètres liés à la structure initiale de la surface du TiO₂ et aux paramètres physico-chimiques relatifs aux conditions expérimentales tel que : la concentration initiale du colorant, le pH de la solution, l'intensité du flux lumineux, la masse du catalyseur, la présence des sels inorganiques,etc. Dans ce paragraphe, nous présentons brièvement les principaux effets de chaque paramètre sur les réactions photocatalytiques.

- **Effet de la surface (taux de recouvrement de la surface du TiO₂ par l'eau ou les radicaux hydroxyles)**

En photocatalyse l'hydroxylation de la surface de TiO₂ est un paramètre important [135]. Lorsque le TiO₂ est exposés à une solution aqueuse, les molécules d'eau sont adsorbées sous forme dissociées ou moléculaires sur la surface du semi conducteur TiO₂. Les groupes hydroxyles de surface peuvent jouer le rôle de site d'adsorption pour les molécules qui ont tendance à former des liaisons hydrogène. Dans le cas des solutions aqueuses, les fortes interactions de l'eau avec le solide font que les molécules d'eau proche de la surface sont mieux orientées que celles au sein de la solution [136]. Ces effets d'organisation semblent s'étendre sur plusieurs couches d'eau en direction au sein du liquide. Il faut prendre en considération la nécessité d'une diffusion dans la couche d'eau organisée adjacente à la surface du solide pour le transfert des molécules organiques du sein de la solution vers la surface du catalyseur. Bien que les radicaux HO^{*} soient formés sur la surface, ils peuvent, en solution aqueuse, se désorber et agir au niveau des premières couches d'eau adsorbées comme il a été suggéré par plusieurs auteurs [137-139]. Aussi la surface spécifique, la taille des particules, la porosité sont des paramètres qui influent sur l'activité catalytique.

- **Influence de la concentration initiale de colorants**

L'effet de la variation de la concentration initiale de colorants sur la décoloration et la dégradation photocatalytique a été étudié par plusieurs chercheurs comme : M. Murugandham et al (Dégradation photocatalytique du réactif Orange 4 et du réactif Jaune 14 par le processus UV/TiO₂) [140,141], C.M. So et al. (Dégradation du colorant azoïque le Rouge procion MX- 5B par oxydation catalytique UV/TiO₂) [142], N. Sobama et al. (Dégradation photocatalytique du réactif Rouge acide 18 en présence de UV/ZnO) [143], A. Aguedache et al. (Dégradation du Réactif Noir Rémozol 5 et du réactif jaune 145 en présence TiO₂/UV [144] et A. Akyol et al.

(Dégradation photocatalytique du réactif rouge Rémozol R en présence de UV/ZnO) [145]. Ces auteurs rapportent dans leurs travaux de recherche que la vitesse ou le taux de dégradation des colorants, augmente avec l'accroissement de la concentration initiale jusqu'à un certain niveau de concentration. Au delà de ce niveau, cet accroissement de la concentration, entraîne la diminution de la vitesse ou du taux de dégradation [146]. Plusieurs hypothèses sont suggérées pour expliquer cette diminution d'efficacité à forte concentration en colorant :

- à des concentrations élevées en colorant, la génération des radicaux HO[•] à la surface de catalyseur est réduite car les sites actifs sont couverts par les ions de colorant (la diminution des sites actifs).
- 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 (la diminution de la quantité de photons disponibles pour le catalyseur) ce qui réduit l'efficacité de la réaction catalytique du fait que les concentrations de HO[•] et de O₂^{•-} ont diminué [147].

- **Influence du flux lumineux (l'intensité lumineuse)**

Plusieurs chercheurs ont étudiés l'influence de l'intensité du flux lumineux sur la dégradation de colorants [140,141,145,148]. Les résultats obtenus dans ces travaux, montrent une augmentation de la vitesse de dégradation des colorants avec l'augmentation de l'intensité de la radiation UV. Lorsque l'intensité lumineuse augmente, le catalyseur absorbe plus de photons produisant plus de paires électron-trous sur la surface du catalyseur, et donc plus de radicaux hydroxyles entraînant l'accroissement de la vitesse de dégradation.

J. C. Oliveira et al [149], et Kormann et al [150], rapportent que :

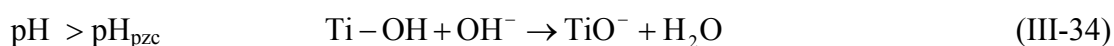
- pour des intensités de radiation faibles, la vitesse croit linéairement avec l'augmentation de l'intensité de radiation.
- pour des intensités de radiation intermédiaires la vitesse dépend de la racine carré du flux photonique,
- pour de hautes intensités de radiation, la vitesse est indépendante du paramètre intensité lumineuse. Ces variations, sont attribuées à la recombinaison des paires « électron-trou » photogénérés sous différentes intensités de radiation.

- **Influence du pH**

Le pH initial de la solution joue un rôle important dans la modification de la surface de TiO₂ et sur les interactions qui peuvent se développer entre les molécules adsorbées et la surface adsorbante. L'influence de ce paramètre sur l'adsorption et la dégradation de colorants à fait l'objet de plusieurs étude [140,145] tels que :

- la charge des molécules de colorant portant des groupements fonctionnels ionisables (sulfonates, amines, etc.) dépend du pH du milieu. Le pH peut alors influencer l'adsorption des molécules de colorants sur la surface de TiO₂, et modifier l'efficacité du procédé photocatalytique [151]. Les effets du pH peuvent également modifier les activités redox et les caractéristiques d'adsorption du colorant [152,146].

- l'état électrique de la surface du catalyseur TiO₂ est défini par le pH. Le point de charge Zéro (noté PZC) du TiO₂ est à pH 6,5 [144,153]. Ainsi la surface de TiO₂ est chargée positivement dans les milieux de pH <6,5, tandis qu'elle est négativement chargée sous conditions alcalines (pH>6,5). L'état d'ionisation de la surface de TiO₂ est décrit par les réactions suivantes :



Les radicaux hydroxyles HO[•] peuvent être formés par la réaction entre les ions hydroxydes et les trous positifs comme il est indiqué dans l'équation (III-35). Certaines publications [154,127] mentionnent que les espèces actives varient suivant le pH : Les trous positifs sont considérés comme des espèces oxydantes majeures à pH faible, alors que les radicaux HO[•] sont considérés comme des espèces prédominantes à pH neutre ou élevé [126,155]. Il est également suggéré que dans les conditions alcalines, les radicaux HO[•] sont plus faciles à produire par oxydation des ions hydroxydes disponibles sur la surface de TiO₂ ainsi l'efficacité du processus photocatalytique serait augmentée [156-158].



Des résultats semblables sont rapportés dans la dégradation photocatalytique des colorants acides azoïques et des colorants azoïques contenant le cycle triazinique [159,160]. Cependant, plusieurs autres travaux [151,157,161,162], mettent en évidence une amélioration de l'efficacité du procédé photocatalytique en milieu acide lorsque le colorant est anionique suggérant que les interactions coulombiennes entre la charge de surface de TiO₂ (TiOH₂⁺ à pH acide) et la charge négative du colorant, favorise la dégradation à pH acide. A pH basique, leur adsorption négligeable, diminue ainsi leur dégradabilité.

I. Poullos et al [163], W.Z. Tang et al [164] observent pour certains colorants azoïques un pH optimum de dégradation situé au alentour d'un pH de 6-7.

Davis et al [165] suggère également qu'à pH basique, les radicaux hydroxyles peuvent être rapidement neutralisés.

L'effet inhibiteur semble être prononcé davantage dans la gamme alcaline (pH=11-13). A pH élevé les radicaux hydroxyles sont rapidement neutralisés est ils n'ont pas l'occasion de réagir avec les colorants [165].

L'interprétation de l'effet du pH sur l'efficacité du processus de la photodégradation des colorants est une tâche très difficile en raison de ses rôles multiples [147].

- **Influence de la masse du photocatalyseur**

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. Cette valeur limite est tributaire de la géométrie et les conditions de travail du photoréacteur. Elle correspond à la quantité maximale de TiO_2 pour laquelle toutes les particules, autrement dit toute la surface exposée, sont totalement illuminées. Pour des quantités plus importantes de catalyseur, un effet d'écrantage des particules entre elles survient, ce qui masque une bonne partie de la surface photosensible. La masse optimale du catalyseur devrait être choisie de sorte à éviter l'excès de catalyseur et d'assurer une absorption totale des photons [166,167].

Références bibliographiques (Chapitre I)

- [1] Encyclopédie UNIVERSALIS, Les colorants, (2003).
- [2] R. Perrin et J.P. Scharef, Chimie industrielle, Tome 2, Edition Masson, Paris, (1995).
- [3] U. Pagga, et D. Brown, « The degradation of dyestuffs part II: behavior of dyestuffs in aerobic biodegradation tests » Chemosphere, 15 (1986), 479-491.
- [4] E. Zawlotzki Guivarch, « Traitement des polluants organiques en milieu aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée "Electro-Fenton". Application à la minéralisation des colorants synthétique », Thèse de doctorat, Université de Marne- La Vallée Septembre (2004).
- [5] M. Capon, V. Courilleu et C. Valette, Chimie des couleurs et des odeurs, Nantes, Culture et technique, (1999).
- [6] L. Zhenwang , L. Zhenluc et L. jranjan , « The pt dye molecular structure and its chromophoric lumnescences mechanism », 15th Word conference on non-destructive testing, Rome, (2000).
- [7] H. Chenini « Etude de la dégradation par voie photochimique de polluant organique "Orange G" en milieu aqueux homogène et hétérogène », Thèse de doctorat, Université de Constantine 1 (2012).
- [8] M. Dore, Chimie des oxydants et traitement des eaux, Edition (1989) Paris.
- [9] G.Simont, Guide des techniques de l'ennoblissement textile, Chapitre 11, Edition industrie textile (1982)
- [10] J.Griffiths, « Developments in the light absorption properties of dyes-color and photochemical reaction », Developments in the chemistry and technology of organic dyes, society of chemistry industry, Oxford, (1984) 1-30.
- [11] H. Zollinger, « Synthesis, Properties of Organic Dyes and Pigments », In: Color Chemistry. New York, USA: VCH Publishers, (1987) 92-102.
- [12] M. Hedayatullah, « Les colorants synthétique », Presses universitaires de France, Paris, P : 166.
- [13] M. Belhadj, « Etude de la pollution de oued Cheliff et traitement par plasma Glidarc des rejets industriels de la BCR », Thèse de doctorat, Université de Mostaganem, (2007).
- [14] DEPA (Danish Environmental Protection Agency), Survey of azo-colorants in Denmark, Toxicity and fate of azo dyes, (2000).
- [15] C. Bauer, P. Jacques et A. Kalt, « Photooxidation of an azo dye induced by visible light incident on the surface of TiO₂ », J. Photochem. Photobiol. A: chem, 140 (2001) 87-92.

- [16] A. Zille, « Laccase Reactions for Textile Applications », thèse Doctorat ; University do Minho Escola of Engenharia , (2005).
- [17] M. Stolte et M. Vieth, « Pathologic basis of mucosal changes in the esophagus. What the endoscopist can (and must) », *Acta Endosc*, 31(2001) 125-130.
- [18] S. Moncada, R.M. Palmer et E.A. Higgs, « Nitric oxide: physiology, pathophysiology, and pharmacology », *Pharmacol. Rev*, 43(1991) 109-142.
- [19] A. Colin., *Chimie organique*, Tome 2, éditions paris, (1970).
- [20] E.R. Nestmann, G.R. Douglas, T.I. Matula, C.E. Grant et D.J. Kowbel, « Mutagenic activity of rhodamine dyes and their impurities as detected by mutation induction in Salmonella and DNA damage in chine hamster ovary cells », *Cancer Res*, 39 (1979) 4412-4417.
- [21] C.F.I. Jabs et H.P. Drutz, « The role of Intraoperative cystoscopy in prolapse and incontinence surgery », *Am J Obstet Gynecol*, 185 (2001) 1368-1373.
- [22] A. Anliker, « Ecotoxicology of dyestuffs-a joint effort by industry, *Ecotoxicol. Environ.Safety*, 3 (1979) 59-74.
- [23] K.T.Chung., G.E. Fulk et A.W. Andrew, « Mutagenicity testing of some commonly used Dyes », *Appl. Environ. Microbiol*, 42 (1981) 641-648.
- [24] L'industrie au Regard de l'environnement. Site électronique : <http://www.nord-pas-de-calais.drire.gouv.fr/environnement/ire2005/Introduction.pdf>.
- [25] EPA, Integrated Risk Information System (IRIS), Azobenzene CASRN 103-33-3, (1988).
- [26] IARC (International Agency for research on cancer), Monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to human 29 Lyon, France, (1982).
- [27] S.Tsuda., N.Masusaka et H.Madarama, « The comet assay in eight mousse organis result with 24 azo compounds », *Mutations rearch*, 465(2000) 11-26.
- [28] R.D. Combes, R.B. Haveland-Smith, « A review of the genotoxicity of food, drug and cosmetic colours and other azo, triphenylmethane and xanthene dyes », *Mutation Research/Reviews in genetic toxicology*, 98 (1982) 101-243.
- [29] N. Azbar, T. Yonar et K. Kestioglu, « Comparison of various advanced oxidation processes and chemical treatment methods for COD and color removal from a polyester and acetate fiber dyeing effluent», *Chemosphere*, 55 (2004) 35-43.
- [30] R.K. Sani et U.C. Banerjee, « Decolourization of triphenylmethane dyes and textile and dye-stuff effluent by Kurthia sp », *Enzyme and microbial Tech*, 24 (1999) 433-437.
- [31] U. Pagga et K. Taeger, «Development of a method for adsorption of dyestuffs on activated sludge », *Wat. Res*, 28 (1994) 1051-1057.

- [32] H. R. Hitz, W. Huber et R.H. Reed, « The adsorption of dyes on activated sludge », *J. Soc. Dyers and colorists*, 94 (1978) 71-76.
- [33] E. Weber et N.L. Wolfe, « Kinetic studies of reduction of aromatic azo compounds in anerobic sediment / water systems », *Environ. Toxicol. Techn.*, 6 (1987) 911-920.
- [34] C.M. Carliell, S.J. Barclay, N. Naidoo, C.A. Buckley, D.A. Mulholland et E. Senior, « Microbial decolorization of a reactive azo dye under anaerobic conditions », *Water SA*, 21 (1995) 61-69.
- [35] M.C. Venceslau, S. Tom et J.J. Simon, *Environ.*, « Characterization of textile wastewaters- a review, Environmental technology », *Environ. Technol.* 15 (1994) 917-929.
- [36] S.D. Lambert, N.J.D. Graham, C.J. Sollars et G.D. Fowler, « Evaluation of inorganic adsorbents for the removal of problematic textile dyes and pesticides », *Water Sci. Technol.*, 36 (1997) 173-180.
- [37] Lin S.H, « Adsorption of disperse dye by powdered activated carbon », *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 57 (1993) 387-391.
- [38] K.R. Ramakrishna et T. Viraraghavan, « Dye removal using low cost adsorbents », *Water Sci. Technol.*, 36 (1997) 189-196.
- [39] G. McKay, G.Ramprasad et P. Mowli, « Desorption and regeneration of dye colours from low-cost materials », *Water Res.*, 21 (1987) 375-377.
- [40] J.S. Taylor et E.P. Jacobs, « Reverse osmosis and nanofiltration », In: J. Mallevalle, P.E. Odendaal, M. R. Wiesner, eds, *Water Treatment: Membrane Processes*, New York, McGraw-Hill, (1996) 9.1-9.70.
- [41] V. Calabro, G. Pantano, R. Kang, R. Molinari et E. Drioli, « Experimental study on integrated membrane processes in the treatment of solutions simulating textile effluents. Energy and exergy analysis », *Desalination*, 78 (1990) 257-277.
- [42] B. Van Der Bruggen, L. Lejon, C. Vandecasteele, « Reuse, treatment and discharge of the concentrate of pressure-driven membrane processes », *Environ. Sci. Technol.* 37 (2003) 3733-3738.
- [43] C. Anselme, E.P. Jacobs, *Water treatment membrane processes*, New York, McGraw Hill Mallevalle, (1996) 401-1087.
- [44] S.Papic, N. Koprivanac et A. L. C. Bozic, « Removal of reactive dyes from wastewater using Fe(III) coagulant », *Color. Technol.*, 116 (2000) 352-358.
- [45] S. Barclay et C. Buckley, « Waste minimization guide for the textile industry. A step towards cleaner production », the pollution research group, University of Natal Durban, South

Africa, for the south African, Water Research Commission, 1 (2000).

[46] P.C. Vendevivere, R. Bianchi et W. Verstraete, «Review: Treatment and reuse of wastewater from the textile wet-processing industry: Review of emerging technologies », J. Chem. Technol. Biotechnol, 72 (1998) 289-302.

[47] E. Neyens, J. Baeyens et M. Weemaes, B. De Heyder, « Pilot-scale peroxidation (H₂O₂) of sewage sludge », J. Hazard. Mat, 98(2003), 91-106.

[48] K. Hamada, M. Nishizawa, D. Yoshida et M. Mitsuishi, « Degradation of an azo dye by sodium hypochlorite in aqueous surfactant solutions », Dyes and Pigments, 36 (1998) 313-322.

[49] L. Mammeri, « Dégradation photocatalytique du 1-Naphtole en présence d'oxyde de fer naturel chromophore et de TiO₂ en solution aqueuse », Thèse de doctorat en science. Université de Constantine 1(2016).

[50] H.V. Tappeiner, « Zur Kenntnis der lichtwirkenden (fluoreszierenden) stoffe », Dtsch. Med Wochenschr, 16 (1904) 579-580.

[51] G.D. Halsey, « The role of surface heterogeneity in adsorption », Advances in catalysis, 4 (1952) 259-269.

[52] F.Banat, S. Al-Asheh, M. Al-Rawashed et M. Nusair, « Photodegradation of methylene blue dye by the UV / H₂O₂ and UV / acetone oxidation processes », Desalination, 181 (2005) 225-232.

[53] S.M. Tsui et W. Chu, « Quantum yield study of the photodegradation of hydrophobic dyes in the presence of acetone sensitizer », J.Chemosphere, 44 (2001) 17-22.

[54] H. Zhou et D.W. Smith, « Advanced technologies in water and wastewater treatment », Can. J. Civ. Eng, 28 (2001) 49-66.

[55] W. Glaze et D. Chapin, « The chemistry of water treatment process involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation », Ozone Sci. Eng, 9 (1987) 335-342.

[56] M.Pera-Titus, V.García -Molina, M.A. Baños, J. Giménez, et S. Esplugas, « Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review », Appl. Catal. B: Environ, 47 (2004) 219-256.

[57] C. Benatti, C. Regina G. Tavares et T. A. Guedes, « Optimization of Fenton's oxidation of chemical laboratory wastewaters using the response surface methodology », J. Environ. Management, 80(2006) 66-74.

[58] A. Mokrini, D. Oussi et S. Esplugas, « Oxidation of aromatic compounds with UV radiation/ozone/hydrogen peroxide », Water Science and Technology, 35 (1997) 95-102.

- [59] M.I. Badawy, M.Y. Ghaly et T.A. Gad-Allah, « Advanced oxidation processes for the removal of organophosphorus pesticides from wastewater », *Desalination*, 194 (2006) 166-175.
- [60] S. Esplugas, J. Giménez, S. Contreras, E. Pascual et M. Rodríguez, « Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation », *Water Research*, 36 (2002) 1034–1042.
- [61] S. Chen, D. Sun et J.S. Chung, « Treatment of pesticide wastewater by moving-bed biofilm reactor combined with Fenton-coagulation pre-treatment », *J. Hazardous Materials*, 144 (2007) 577-784.
- [62] I.A. Balcioglu, I. Arslan et M.T. Sacan, « Homogenous and heterogenous advanced oxidation of two commercial reactive dyes », *Environmental Technology*, 22 (2001) 813-822.
- [63] D. Mantzavinos et N. Kalogerakis, « Treatment of olive mill effluent: Part I. Organic matter degradation by chemical and biological processes », *Environment International*, 31 (2005) 289-295.
- [64] C.Von Sonntag et H.P. Schuchmann, « Peroxyl radicals in aqueous solution. In Peroxyl radicals », ed, J. Wiley and Sons, New York, (1997) 173-234.
- [65] C. Von Sonntag et H.P. Scuchmann, « The elucidation of peroxy radical reactions in aqueous solution with the help of radiationchemical methods », *Angew.Chem. Int. Ed. Engl*, 30 (1991) 1229-1253.
- [66] R. Hernandez, M. Zappi, J.Colucci et R. Jones, « Comparing the performance of various advanced oxidation processes for treatment of acetone contaminated water », *J. Hazardous Materials*, 92 (2002) 33-50.
- [67] E. Lee, H. Lee, Y. K. Kim, K. Sohn; et K. Lee, « Hydrogen peroxide interference in chemical oxygen demand during ozone based advanced oxidation of anaerobically digested livestock wastewater », *Int. J. Environ. Sci. Tech*, 8 (2011) 381-388.
- [68] M. Chakchouk, E. Puech-costes, J.N. Foussard et H. Debellefontaine, « Wet air oxidation of organic pollutants using molecular oxygen: determination of the operating parameters for the optimum promoting effect of hydrogen peroxide and ferrous salts », *Revue des sciences de l'eau*, 7 (1994) 405-425.
- [69] H. Iboukhoulef, « Traitement des margines des huileries d'olive par les procédés d'oxydation avancée basés sur le système Fenton-like (H₂O₂/Cu) », Thèse de doctorat, Université Mouloud Mammeri, Tizi-Ouzou (2014).
- [70] H. J. H. Fenton, « LXXIII - Oxidation of tartaric acid in presence of iron », *J. Chem. Soc. Trans*, 65 (1894) 899-910.

- [71] J. De Laat, G.T. Le, B. Legube, « A comparative study of the effects of chloride, sulfate and nitrate ions on the rates of decomposition of H_2O_2 and organic compounds by $Fe(II)/H_2O_2$ and $Fe(III)/H_2O_2$ », *Chemosphere*, 55 (2004) 715-723.
- [72] S. Belaidi, « Dégradation des Diméthylphénols (Xylenols) par des chromophores photoinducteurs en solution aqueuse », Thèse de doctorat en science, Université de Constantine 1(2015).
- [73] B. Boye, M.M. Dieng, et E. Brillas, « Anodic oxidation, electro-Fenton and photo electro-fenton treatments of 2,4,5 - trichlorophenoxyacetic acid », *J. electroanal. Chem*, 557 (2003), 135-146.
- [74] J. Sanz, J.I. Lombrana, A.M. De Louis, M. Ortueta et F.Varona, « Microwave and Fenton's reagent oxidation of wastewater », *Environ. Chem. Lett*, 1 (2003) 45-50.
- [75] F.He et L-C. Le, « Degradation kinetics and mechanisms of phenol in photo-Fenton process », *J. Zhejiang Univ*, 5 (2004) 168-205.
- [76] S. Fassi, K. Djebbar, I. Bousnoubra, H. Chenini et T.Sehili, « Oxidation of bromocresol green by different advanced oxidation processes: Fenton, Fenton-like, photo-Fenton, photo-Fenton-like and solar light. Comparative study », *Desalin Water Treat*, 52 (2014) 4982-4989.
- [77] H.Gallard, J.De Laat et B.Legube, « Influence du pH sur la vitesse d'oxydation de composés organiques par $Fe(II)/H_2O_2$. Mécanismes réactionnels et modélisation», *New J. Chem*, 22 (1998) 263-268.
- [78] J.J.Pignatello, « Dark and photoassisted Fe^{3+} -catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide », *Environ. Sci. Technol*, 26 (1992) 944-951.
- [79] Z. Qiang, J.H.Chang et C.P. Huang, « Electrochemical regeneration of Fe^{2+} in Fenton oxidation processes », *Water Res*, 37 (2003) 1308-1319.
- [80] A. Safarzadeh-Amiri, R.J. Bolton et R.S. Cater, « Ferrioxalate-mediated solar degradation of organic contaminants in water », *Solar Energy*, 56 (1996) 439-443.
- [81] M. Pimentel, N. Oturan, M. Dezotti et M. A. Oturan, « Phenol degradation by advanced electrochemical oxidation process electro-Fenton using a carbon felt cathode », *Appl. Catal. B: Environ*, 83 (2008) 140-149.
- [82] J.F. Rivas, J.F. Beltran, O. Gimeno et J. Frades, « Treatment of olive oil mill wastewater by Fenton's reagent », *J. Agric. Food Chem*, 49 (2001) 1873-1880.
- [83] P. Da Pozzo, C. Ferrantelli et E. Petrucci, « Oxidation efficiency in the electroFenton process », *J. Appl. Electrochem*, 35 (2005) 391-398.

- [84] W.Chu, C.Y. Kwan et K.H. Chan, « A study of kinetic modelling and reaction pathway of 2,4-dichlorophenol transformation by photo-Fenton-like oxidation », *J. Hazrd. mat*, 121 (2005) 119-126.
- [85] S. Bouafia, « Dégradation des colorants textiles par procédés d'oxydation avancée sur la réaction de Fenton. Application à la dépollution des rejets industriels », Thèse de doctorat, Université de Paris- Est (France) et Saad Dahlab (Blida) (2010).
- [86] K. S. Suslick, « The chemical effects of ultrasound », *Scientific American*, (1989), 80-86.
- [87] Z. Lei, T. Ghosh, C.Y. Park, M. Ze-Da et O. Won-Chun, « Enhanced sonocatalytic degradation of Rhodamine B by graphene-TiO₂ composites synthesized by an ultrasonic-assisted method », *Chinese Journal of Catalysis*, 33 (2012) 1276-1283.
- [88] R. Molina, F. Martínez, J.A. Melero, D.H. Bremner et A.G. Chakinala, « Mineralization of phenol by a heterogeneous ultrasound/Fe-SBA-15/H₂O₂ process: Multivariate study by factorial design of experiments », *Applied Catalysis B: Environmental*, 66 (2006) 198-207.
- [89] O. Legrini, E. Oliveros, et A.M. Braun, « Photochemical processes for water treatment », *Chemical Reviews* 93 (1993) 671-698.
- [90] S. Dalhatou, « Application des techniques d'oxydation avancée pour la dépollution des effluents organiques dans les eaux de rejets industriels : Cas des savonneries », Thèse de doctorat, Université de Grenoble (2014).
- [91] A. Hong, M. E. Zappi, C. H. Kuo, et D. Hill, « Modeling Kinetics of Illuminated and Dark Advanced Oxidation Processes », *J. Environ. Eng*, 122 (1996) 58-62.
- [92] L. Núñez, J. A. García-Hortal, F. Torrades, « Study of kinetic parameters related to the decolorization and mineralization of reactive dyes from textile dyeing using Fenton and photo-Fenton processes », *Dyes and Pigments*, 75 (2007) 647-652.
- [93] T.M. Elmorsi, Y.M. Riyad, Zeinhom H. Mohamed, H. M.H. Abd El Bary, « Decolorization of Mordant red 73 azo dye in water using H₂O₂/UV and photo-Fenton treatment », *J. Hazardous Materials*, 174 (2010) 352-358.
- [94] F.L.Y. Lam et X. Hu, « A high performance bimetallic catalyst for photo-Fenton oxidation of Orange II over a wide pH range », *Catal. Commun*, 8 (2007) 2125-2129.
- [95] L. Ravichandran, K. Selvam et M. Swaminathan, « Photo-Fenton defluoridation of pentafluorobenzoic acid with UV-C light », *J. Photochem. Photobiolo A: Chem*, 188 (2007) 392-398.
- [96] M.S. Lucas et J.A. Peres, « Decolorization of the azo dye Reactive Black 5 by Fenton and photo-Fenton oxidation », *Dyes Pigm*, 71 (2006) 236-244.

- [97] J.Pignatello, D. Liu et L.P. Huston, « Evidence for an additional oxidant in the Photoassisted Fenton Reaction », *Environ. Sci. Technol*, 33 (1999) 1832-1839.
- [98] M. Rodriguez, V. Timokhin, F. Michl, S. Contreras, J. Gimenez et S. Esplugas, « The influence of different irradiation sources on the treatment of nitrobenzene », *Catal. Today*, 76 (2002) 291-300.
- [99] S.F. Kang, C.H. Liao et H.P. Hung, « Peroxidation treatment of dye manufacturing wastewaters in the presence of ultraviolet light and ferrous ions », *J. hazardous Mat. B*, 65 (1999) 317-333.
- [100] S. Yang, P. Wang, X. Yang, L. Shan, W. Zhang, X. Shao et R. Niu, « Degradation efficiencies of azo dye Acid Orange 7 by the interaction of heat, UV and anions with common oxidants : persulfate , peroxymonosulfate and hydrogen peroxide », *J. Hazard. Mater*, 179 (2010) 552-558.
- [101] D. Salari, A. Niaei, S. Aber et M.H. Rasoulifard, « The photooxidative destruction of C.I. basic yellow 2 using UV/S₂O₈²⁻ process in a rectangular continuous photoreactor », *J. Hazard. Mater*, 166 (2009) 61–66.
- [102] J.E.B. Mc Callum, S.A. Madison, S. Alkan, R.L. Depinto et R.U.R. Wahl, « Analytical studies on the oxidative degradation of the reactive textile dye Uniblue A », *Environ. Sci. Technol*, 34 (2000) 5157-5164.
- [103] T.K. Lau, W. Chu et N.J.D. Graham, « The aqueous degradation of butylated hydroxyanisole by UV/S₂O₈²⁻: Study of reaction mechanisms via dimerization and mineralization », *Environ. Sci. Technol*. 41 (2007) 613–619.
- [104] C.S. Liu, C.P. Higgins, F. Wang et K. Shih, « Effect of temperature on oxidative transformation of perfluorooctanoic acid (PFOA) by persulfate activation in water », *Sep. Purif. Technol*, 91 (2012) 46-51.
- [105] J. Saien, A.R. Soleymani et J.H. Sun, « Parametric optimization of individual and hybridized AOPs of Fe²⁺ / H₂O₂ and UV / S₂O₈²⁻ for rapid dye destruction in aqueous media », *Desalination*, 279 (2011) 298–305.
- [106] R.H. Waldemer, P.G. Tratnyek, R.L. Johnson et J.T. Nurmi, « Oxidation of chlorinated ethenes by heat-activated persulfate: kinetics and products », *Environ. Sci. Technol*, 41 (2007) 1010–1015.
- [107] K.C. Huang, Z.Q. Zhao, G.E. Hoag et A. Dahmani, P.A. Block, « Degradation of volatile organic compounds with thermally activated persulfate oxidation », *Chemosphere*, 61 (2005) 551-560.

- [108] S.Y. Oh, H.W. Kim, J.M. Park, H.S. Park et C. Yoon, « Oxidation of polyvinyl alcohol by persulfate activated with heat, Fe^{2+} , and zero-valent iron », *J. Hazard. Mater.*, 168 (2009) 346-351.
- [109] C.C. Lin, M.S. Wu, « Degradation of ciprofloxacin UV/ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ process in a large photoreactor », *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 285 (2014) 1-6.
- [110] X. He, A.A. de la Cruz, K.E. O'Shea et D.D. Dionysiou, « Kinetics and mechanisms of cylindrospermopsin destruction by sulfate radical-based advanced oxidation processes », *Water Res.*, 63 (2014) 168-178.
- [111] S. Fassi, I. Bousnoubra, T. Sehili et K. Djebbar, « Degradation of Bromocresol Green by direct UV photolysis, acetone/UV and advanced oxidation processes (AOP's) in homogeneous solution ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{UV}$). Comparative study », *J. Mater. Environ. Sci.*, 3 (2012) 732-743.
- [112] C. Karunakaran et P. Anilkumar, « Semiconductor-catalyzed solar photooxidation of iodide ion », *J. Molecular Catal. A: Chem.*, 265 (2007) 153-158.
- [113] L. Ben Ali, M. Dakkach, M. Khaddor, A. Atlamsani et M. Soussi El Begrani, « Dégradation photochimique du colorant alizarine par des nanomatériaux à base de TiO_2 ou ZnO tous seuls ou modifiés avec le Pr^{3+} préparés en milieu polyol », *Mater. Environ. Sci.*, 5 (2014) 2113-2121.
- [114] Y. Bessekhouad, D. Robert et J.V. Weber, « Synthesis of photocatalytic TiO_2 nanoparticles: optimization of the preparation conditions », *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 157 (2003) 47-53.
- [115] A.E. Becquerel, Le spectre solaire et la constitution de la lumière électrique, *C.R. l'Acad. Sci.*, (1839).
- [116] A. Fujishima et K. Honda, « Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode », *Nature*, 238 (1972) 37-38.
- [117] J. H. Carey, J. Lawrence, H.M. Tosine, « Photodechlorination of PCB's in the presence of titanium dioxide in aqueous solutions », *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 16 (1976) 697-701.
- [118] M. N. Chong, B. Jin, C.W. Chow et C. Saint, « Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review », *Water Research*, 44 (2010) 2997-3027.
- [119] K. Kabra et R. Chaudhary, « Treatment of hazardous organic and inorganic compounds through aqueous-phase photocatalysis: A review », *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 43 (2004) 7683-7696.

- [120] M. Pelaez et N.T. Nolan, « A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications », *Applied Catalysis B: Environmental*, 125 (2012) 331-349.
- [121] S. G. Kumar et D. L. Gomathi, « Review on modified TiO₂ photocatalysis under UV/visible light: selected results and related mechanisms on interfacial charge carrier transferdynamics », *J. Physical Chemistry A*, 115 (2011) 13211-13241.
- [122] F. Zaviska, P. Drogui, G. Mercier, J.F. Blais, « Procédés d'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels: Application à la dégradation des polluants réfractaires », *J. Water Science*, 22 (2009) 535-564.
- [123] N. Khalfaoui, « Etude de l'influence de l'ajout de polymère type sur l'activité photocatalytique d'oxyde de titane - Comparaison avec le procédé Fenton », Thèse de doctorat, Université de Saad Dahlab (Blida) (2016).
- [124] R. M. Cornell et U. Schwertmann, « The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses », 2nd, Completely Revised and Extended Edition, Weinheim: Wiley-VCH, (2006).
- [125] R. Sanjines, H. Tang, H. Berger, F. Gozzo, G. Margaritondo et F. Lévy, « Electronic structure of anatase TiO₂ oxide », *J. Appl. Phys.*, 75 (1994), 2945-2951.
- [126] N.S Lewis et M.L Rosenbluth, « Photocatalysis : Fundamentals and Applications », N. Serpone, E. Pelizzetti, Eds, Wiley Interscience : New York, 99 (1989).
- [127] M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Choi, et D. W. Bahnemann, « Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis », *Chem. Rev*, 95 (1995) 69-96.
- [128] M. I. Litter, « Heterogeneous photocatalysis: Transition metal ions in photocatalytic systems », *Appl. Catal. B Environ*, 23(1999) 89-114.
- [129] A. Mills et S. Le Hunte, « An overview of semiconductor photocatalysis », *J. Photochem. Photobiol. Chem*, 108 (1997) 1-35.
- [130] S. Malato, J. Blanco, A. Campos, J. Caceres, C. Guillard, J.M. Herrmann et A.R. Fernandez- Alba, « Effect of operating parameters on the testing of new industrial titania catalysts at solar pilot plant scale », *Appl. Catal. B: Environ.* 42 (2003) 349-357.
- [131] R.R. Bacsá et J. Kiwi, « Effect of rutile phase on the photocatalytic properties of nanocrystalline titania during the degradation of p-coumaric acid », *Appl. Catal. B: Environ*, 16 (1998) 19-29.
- [132] D.S. Muggli and L.F. Ding, « Photocatalytic performance of sulfated TiO₂ and Degussa P25 TiO₂ during oxidation of organics », *Appl. Catal. B: Environ.* 32 (2001) 181-194.

- [133] T. Ohno, K. Sarukawa, K. Tokieda, M. Matsumura, « Morphology of a TiO₂ Photocatalyst (Degussa, P-25) Consisting of Anatase and Rutile Crystalline Phases », *J. Catal.* 203 (2001) 82-86.
- [134] G. Scacchi, M. Bouchy, J.F. Foucaut et O. Zahraa, « Cinétique et catalyse », Ed. Lavoisier, 431(1996).
- [135] J. Augustynski, *Structure and Bonding*, Springer, Verlag: Berlin, 69 (1988) 1.
- [136] R. P. Schwarzenbach, P.M. Gschwend et D.M. Imboden, *Environ. Organic Chem*, New York : John Wiley, 681 (1993).
- [137] C.S. Turchi et D.F. Ollis, « Photocatalytic degradation of organic water contaminants: Mechanisms involving hydroxyl radical attack », *J. Catalysis.*, 122 (1990) 178-192.
- [138] J. Cunningham, G. Al-Sayyed et S. Srijaranai, Adsorption of model pollutants onto TiO₂ particles in relation to photoremediation of contaminated water. In G.R Helz, R.G. Zepp, D.G. Crosby, Eds, *Aquatic and Surface Photochemistry*; Boca Raton, FL, Lewis, (1994) 317-348.
- [139] M. W. Peterson, J.A. Turner et A.J. Nozik, « Mechanistic studies of the photocatalytic behavior of titania: particles in a photoelectrochemical slurry cell and the relevance to photodetoxification reactions », *J. Phys. Chem*, 95(1991) 221-225.
- [140] M. Muruganandham et M. Swaminathan, « Photocatalytic decolourisation and degradation of Reactive Orange 4 by TiO₂-UV process », *Dyes and Pigments*, 68 (2006) 133-142.
- [141] M. Muruganandham et M. Swaminathan, « TiO₂-UV photocatalytic oxidation of Reactive Yellow 14: Effect of operational parameters », *J. Hazardous Materials*, 135 (2006) 78-86.
- [142] C.M. So, M.Y. Cheng, J.C. Yu, P.K. Wong, « Degradation of azo dye Procion Red MX-5B by photocatalytic oxidation », *Chemosphere*, 46 (2002) 905-912.
- [143] N. Sobana et M. Swaminathan, «The effect of operational parameters on the photocatalytic degradation of acid red 18 by ZnO », *Separation and Purification Technology*, 56 (2007) 101-107.
- [144] A. Ageudach, S, Brosillon, J. Morvan et E.K. Lhadi, « Photocatalytic degradation of azo-dyes reactive black 5 and reactive yellow 145 in water over a newly deposited titanium dioxide », *Applied Catalysis B: Environmental*, 57 (2005) 55-62.
- [145] A. Akyol, H.C. Yatmaz et M. Bayramoglu, «Photocatalytic decolorization of Remazol Red RR in aqueous ZnO suspensions», *Applied Catalysis B: Environmental*, 54(2004) 19-24.
- [146] K. Meguedad (Sahel), « Dégradation photocatalytique de colorants sur TiO₂ Degussa P25 et argile pontée au titane », Thèse de doctorat en science, Université Mohamed Boudiaf (Oran) et l'école doctorale de chimie (Lyon1) (2009).

- [147] N. Bouanimba, « Etude comparative de la dégradation photochimique et photocatalytique de quatre colorants: Impact de la structure chimique et corrélation entre l'adsorption et l'activité photocatalytique de TiO₂ », Thèse de doctorat en science. Université de Constantine 1 (2014).
- [148] I. Bouzaida, C. Ferronato, J.M. Chevelon, M.E. Rammah et J.M. Herrmann, « Heterogeneous photocatalytic degradation of the anthraquinonic dye, Acid Blue 25: a kinetic approach », *J.Photochemistry Photobiology. A: Chemistry*, 168 (2004) 23-30.
- [149] J.C. Oliveira, G. Al-Sayyed et P. Pichat, « Photodegradation of 2- and 3-Chlorophenol in TiO₂ Aqueous Suspensions », *Environ. Sci. Technol*, 24 (1990) 990-996.
- [150] C. Kormann, D.W. Bahnemann et M.R. Hoffmann, « Photocatalytic production of H₂O₂ and organic peroxides in aqueous suspensions of TiO₂, ZnO, and desert sand », *Environ. Sci. Technol*, 22 (1988) 798-806.
- [151] I. K. Konstantinou et T.A. Albanis, « TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations: A review », *Applied Catalysis B: Environmental*, 49 (2004) 1-14.
- [152] B. Neppolian, H.C. Choi, S. Sakthivel, B. Arabindoo et V. Murugesan, « Solar light induced and TiO₂ assisted degradation of textile dye reactive blue 4 », *Chemosphere*, 46 (2002) 1173-1181.
- [153] C. Hu, J.C. Yu, Z. Hao, P.K. Wong, « Effects of acidity and inorganic ions on the photocatalytic degradation of different azo dyes », *Applied Catalysis B: Environmental*, 46 (2003) 35-47.
- [154] W.Z. Tang et C.P Huang, « Photocatalyzed oxidation pathways of 2,4-dichlorophenol by CdS in basic and acidic aqueous solutions », *Wat. Res.* 29 (1995) 745-756.
- [155] S. Tunesi, M. Anderson, « Influence of chemisorption on the photodecomposition of salicylic acid and related compounds using suspended TiO₂ ceramic membranes », *J. phys. Chem.*, 95 (1991) 3399-3405.
- [156] Z. Shourong, H. Qingguo, Z. Jun et W. Bingkun, « », *J. Photochem. Photobiol. A: Chem*, 108 (1997) 235-238.
- [157] M.S.T. Conçalves, A.M.F. Oliveira-Campos, M.M.S. Pinto, P.M.S. Plasencia et M.J.R.P. Queiroz, « Photochemical treatment of solutions of azo dyes containing TiO₂ », *Chemosphere*, 39 (1999) 781-786.
- [158] C. Galindo, P. Jacques et A. Kalt, « Photodegradation of the aminoazobenzene acid orange 52 by three advanced oxidation processes: UV/H₂O₂, UV/TiO₂ and VIS/TiO₂: Comparative mechanistic and kinetic investigations », *J. Photochem. Photobiol. A : Chem.*, 130 (2000) 35-47.

- [159] K. Hustert, «Photocatalytic degradation of selected azo dyes», *Chemosphere*, 24 (1992) 335-342.
- [160] C. Guillard, H. Lachheb, A. Houas, M. Ksibi, E. Elaloui et J.M. Herrmann, « Influence of chemical structure of dyes, of pH and of inorganic salts on their photocatalytic degradation by TiO₂ comparison of the efficiency of powder and supported TiO₂ », *J. Photochem. Photobiol. A : Chem.*, 158 (2003) 27-36.
- [161] C. Hachem, F. Bocquillon, O. Zahraa et M. Bouchy, « Decolourization of textile industry wastewater by the photocatalytic degradation process », *Dyes and Pigments*, 49 (2001) 117-125.
- [162] M. Styliidi, D.I. Kondaides, X.E. Verykios, « Pathways of solar light-induced photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous TiO₂ suspensions », *Appl. Catal. B: Environ*, 40(2003) 271-386.
- [163] I. Poulis, I. Aetopoulou, « Photocatalytic degradation of the textile dye reactive orange 16 in the presence of TiO₂ suspensions », *Environ Technol*, 20 (1999) 479-487.
- [164] W.Z. Tang, Z. Zhang, H.An. M.O. Quintana et D.F. Torres, « Photoassisted Bleaching of Dyes Utilizing TiO₂ and Visible Light », *Environ. Technol*, 18 (1997) 1-12.
- [165] A.P. Davis et C.P. Huang, « Removal of Phenols from Water by a Photocatalytic Oxidation Process », *Wat. Sci. Technol.*, 21 (1989) 455-464.
- [166] J.M. Herrmann, Heterogeneous photocatalysis: State of the art and present applications. *Top. Catal.*, 34 (2005) 49-65.
- [167] R. Djellabi, «Contribution de la photocatalyse à l'élimination des polluants industriels», Thèse de doctorat LMD. Université de Badji Mokhtar, Annaba (2010).



***Matériels et procédés
expérimentaux***

Dans ce chapitre nous présentons les matériels et méthodes de l'ensemble de POAs étudiés. Les réacteurs et protocoles expérimentaux utilisés pour chaque POA sont décrits ainsi que les méthodes analytiques utilisées.

II.1. Produits et réactifs chimiques

II.1.1. Polluant modèle

Les deux colorants étudiés appartiennent à la grande famille des colorants utilisés dans divers domaines (textile, biologie...). Ce sont le jaune d'alizarine et le cristal violet.

➤ Jaune d'alizarine (JA)

Le jaune d'alizarine est un colorant appelé aussi Chrome Orangé, Mordant Orange 1 ou acide p-nitrobenzène-azosalicylique), Il appartient à la famille des azoïques, utilisé comme indicateur de pH, comme *colorant organique dans l'industrie* et comme colorant cytoplasmique. Le jaune d'alizarine peut être synthétisé à partir de la para-nitroaniline (comme la plupart des colorants azoïques) et de l'acide salicylique. Ce substrat a pour formule moléculaire brute $C_{13}H_8N_3NaO_5$ où sa structure chimique développée est montrée dans le **Tableau (II-1)**.

➤ Cristal violet (CV)

Le cristal violet est un colorant cationique, il appartient à la famille des triphénylméthanés, utilisé en microbiologie : dans la coloration de Gram et dans certains milieux sélectifs (par exemple dans la gélose de Drigalski comme inhibiteur des bactéries à Gram positif) et utilisé aussi comme un indicateur coloré de pH. Sa formule moléculaire brute est $C_{25}H_{30}N_3Cl$ et sa structure chimique développée est montrée dans le **Tableau (II-1)**. Ce colorant est nocif pour les organismes aquatiques, peut entraîner des effets néfastes à long terme pour l'environnement aquatique et présente une toxicité est aigue.

II.1.1.1. Choix du composé modèle

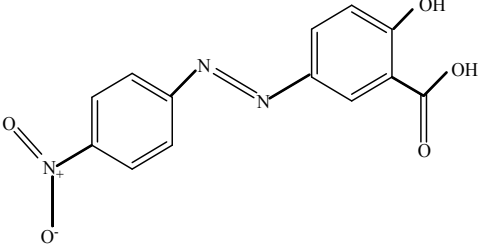
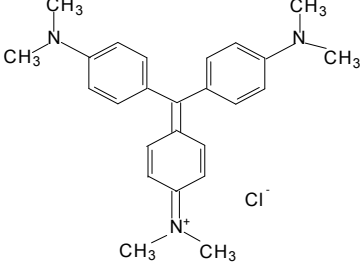
Le choix du composé organique (colorant) modèle a été guidé par les critères suivants :

- Très faible dégradation par photolyse
- Solubilité dans l'eau
- Analyse aisée par UV-visible

II.1.1.2. Propriétés physico-chimiques de molécules de l'étude

Les quelques caractéristiques physico-chimiques des colorants étudiés sont rassemblées dans le **Tableau (II-1)** suivant :

Tableau II-1 : Structure et principales caractéristiques physico-chimiques du JA et CV.

Colorant	Jaune d'alizarine	Cristal violet
Structure chimique		
Apparence	Poudre rouge-marron	Poudre verte foncée (Lorsqu'il est dissous dans l'eau, le colorant a une couleur violet)
Masse molaire (g/mol)	309,21	407,99
Solubilité dans l'eau	Elevée	Elevée (4 g/l à 25 °C)
pKa	environ 11	1,8
T° de fusion	-	205-215°C

II.1.2. Réactifs et solvants utilisés

Les expériences réalisées dans cette étude, dans diverses conditions ont nécessité les réactifs de qualités analytiques suivantes :

- Peroxyde d'hydrogène (H₂O₂, 30%), Labosi
- Persulfate de sodium (Na₂S₂O₈, 99%), Prolabo
- Acétone (C₃H₆O, 98.78%), Biochem-Chemopharm
- Acide chloridrique (HCl, 37%), Merck
- Hydroxyde de sodium (NaOH, > 97%), Prolabo
- Chlorure de sodium (NaCl, 99,5 %), Labosi
- Sulfate de sodium (Na₂SO₄, 99%), Prolabo
- Carbonate de sodium (Na₂CO₃, 99%), Labosi
- Bicarbonate de sodium (NaHCO₃, 99%), Prolabo
- Nitrate de sodium (NaNO₃, 99%), Prolabo
- Sel de Mohr [(NH₄)₂Fe(SO₄)₂.6H₂O, 99%], Labosi
- Tertiobutanol (C₄H₉OH, 99 %), Prolabo
- Isopropanol (C₃H₇OH)
- Ethanol (C₂H₅OH, 99 %), Prolabo

Acide sulfurique (H₂SO₄, 97 %), VWR Prolabo Chemicols

▪ **Pour la mesure de la DCO**

- Sulfate de mercure (HgSO₄, 99%), Biochem (Chemopharma)
- Sulfate d'argent (Ag₂SO₄) Sigma Aldrich
- Dichromate de potassium 100 % (K₂Cr₂O₇, 100%), Prolabo

II.1.3. Semiconducteurs

Les semiconducteurs utilisés dans ce travail, sont les plus étudiés et connus en photocatalyse, à savoir :

- Le dioxyde de titane TiO₂ Millenium (Degussa P25, PC500, PC105, PC100, PC50, ces ceux de la famille de Tiona)
- L'oxyde de zinc (ZnO).
- L'oxyde de zinc dopé (ZnO-Bi₂O₃)

II.2. Procédures expérimentales

II.2.1. Préparation des solutions aqueuse des colorants

Des quantités de la poudre du colorant sont pesées et diluées dans l'eau ultra pure obtenue grâce à un appareil milli-Q, dans une fiole jaugée, de volume relatif à la concentration qu'on désire préparer. Cette préparation est suivie d'une homogénéisation sur une plaque à agitation magnétique, tout en évitant le contact avec la lumière du jour.

II.2.2. Processus de POAs en phase homogène

Le mode opératoire est simple et comporte les étapes suivantes :

- préparation des solutions mères concentrées du colorant et d'oxydant
- ajout d'une certaine concentration de la solution de l'oxydant a un certain volume de la solution aqueuse du colorant de façon à compléter un volume global de 50 ml.
- introduction des solutions obtenues (50 ml), dans les réacteurs des différents dispositifs d'irradiation.
- irradiation continue des ces solutions à 254 nm et à 365 nm (polychromatique).
- prélèvements effectués aux différents temps de réaction à l'aide d'une pipette à piston, sans passage par l'étape de filtration (milieu homogène).
- analyse par spectrophotométrie UV/visible.

Dans le cas de la photolyse directe, le même mode opératoire à été suivi et dont la solution aqueuse de chaque colorant est irradiée par une lampe UV pour une longueur d'onde donnée.

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.

Les résultats expérimentaux obtenus dans cette recherche ont été recommencés plusieurs fois afin de s'assurer de leur reproductibilité.

II.2.3. Processus de POAs en phase hétérogène

En photocatalyse, le mode opératoire comporte les étapes suivantes comme :

- la préparation des solutions en colorants à partir d'une solution mère concentrée.
- l'introduction du catalyseur (TiO_2) sous forme de poudre dans le réacteur contenant de la solution du colorant.
- l'agitation de la suspension pendant 30 minutes à l'obscurité pour atteindre l'équilibre du colorant sur le semiconducteur $\text{TiO}_2(\text{ZnO})$.
- les prélèvements effectués aux temps de réactions voulus à l'aide de seringues munies de filtres Millipore (0,45 μm) qui permettent la séparation des phases solides et liquides.
- l'analyse du filtrat pour spectrophotomètre UV/ visible.

La durée totale de la dégradation photocatalytique est fonction de la molécule à dégrader et du réacteur utilisé.

II.2.4. Processus d'adsorption

L'étude de l'adsorption de deux colorants sur le catalyseur a été réalisée dans un réacteur de 250 ml muni d'un agitateur magnétique assurant à la solution une agitation parfaite et constante, sa température est maintenue constante par un bain thermostaté lequel fonctionne par une circulation d'eau grâce à la double enveloppe du réacteur.

La solution aqueuse du colorant ($V = 200$ ml) à une concentration donnée, est introduite dans le réacteur qui contient aussi une masse donnée de catalyseur sous forme de poudre blanche. Ce catalyseur est soit TiO_2 soit ZnO .

Des que débute la cinétique d'adsorption ($t = 0$ min), un prélèvement est aussitôt effectué. Cette opération est suivie par d'autres prélèvements d'échantillons à l'aide d'une seringue et à différents temps de réaction. Ces échantillons contenant de la poudre du catalyseur sont filtrés par des filtres Millipores de 0,45 μm . Les concentrations en colorant sont analysés par spectrométrie UV-Visible.

II.3. Dispositif d'irradiation

II.3.1. Irradiation monochromatique à 254 nm

Les irradiations à 254 nm, ont été réalisées dans une enceinte cylindrique comprenant un réacteur en quartz de diamètre égal à 2,5 cm est placé au centre et de trois lampes UV germicides, à vapeur de mercure basse pression, émettant principalement un rayonnement monochromatique à 254 nm (plus de 80% de la puissance rayonnante), mesuré à l'aide d'un

radiomètre de type VLX 3W. Le réacteur et les lampes sont placés dans le sens vertical du cylindre (**Figure II-1**). Le refroidissement est assuré par un ventilateur. Le spectre d'émission de cette lampe est présenté sur la **Figure (II-2)**.

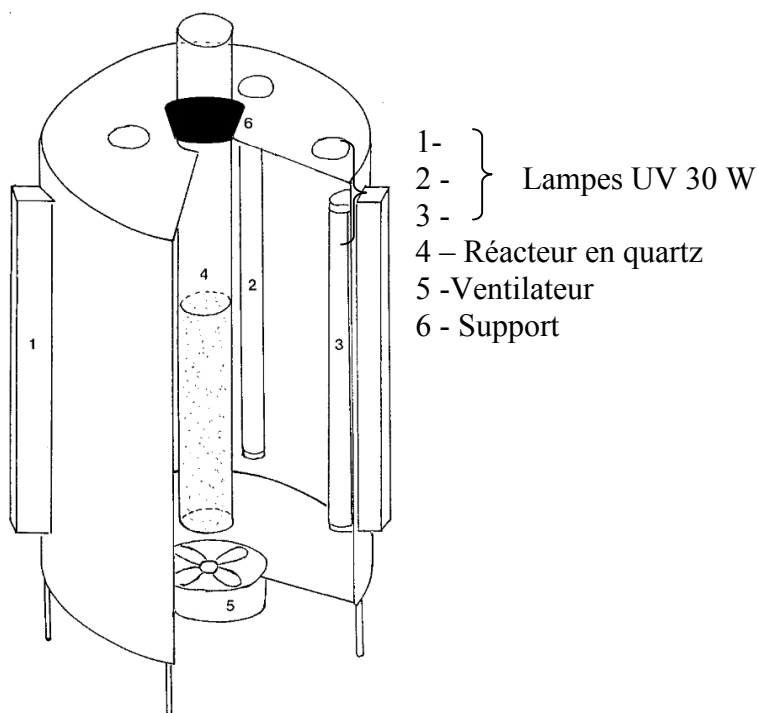


Figure II-1 : Dispositif d'irradiation à 254nm

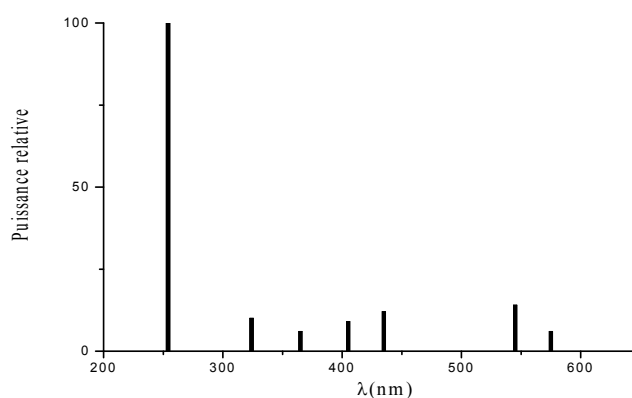
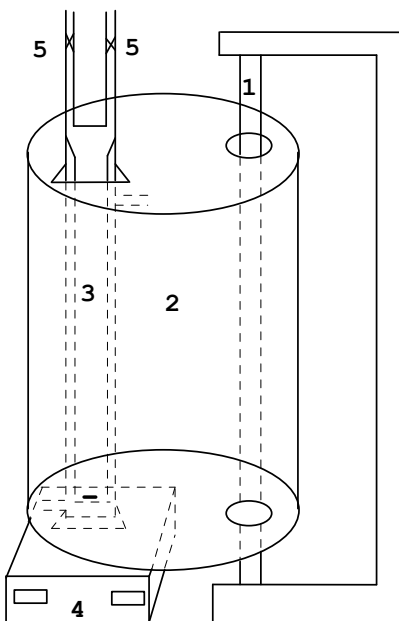


Figure II-2 : Spectre d'émission d'une lampe émettant à 253,7 nm

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

Ce système d'irradiation, utilisé en photocatalyse, est constitué d'un tube fluorescent « Philips TLAD 15 W/05 » placé à l'endroit de l'un des deux axes focaux d'un cylindre métallique à base elliptique (**Figure II-3**). Le réacteur en pyrex à double enveloppe permettant une circulation d'eau, est placée 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. 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-4**).



- 1- Lampe
- 2- Cylindre à base elliptique
- 3- Réacteur en Pyrex (d'environ 40 ml de volume)
- 4- Agitateur
- 5- Robinet de remplissage

Figure II-3 : Dispositif d'irradiation à $300 \text{ nm} < \lambda_{\text{irr}} < 450 \text{ nm}$

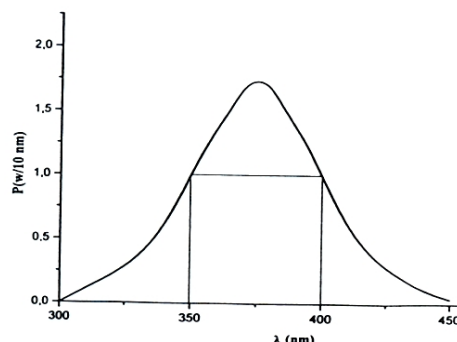


Figure II-4 : Spectre d'émission à $300 \text{ nm} < \lambda_{\text{irr}} < 450 \text{ nm}$

II.3.3. Irradiation en lumière solaire

Les irradiations solaires ont été réalisées à Constantine dans une station solaire du laboratoire LSTE pendant des journées ensoleillées dans des réacteurs cylindriques en Pyrex posés verticalement.

II.4. Méthodes et appareillage d'analyses

II.4.1. pH –mètre

Le mesure de pH des solutions a été effectuées à l'aide d'un pH mètre de laboratoire de type (HANNA, HI 8521). L'étalonnage de l'appareil a été effectué à l'aide de solutions tampons commerciales pH = 4, pH = 7 et pH = 10. Le pH a été ajusté à différentes valeurs, pour le milieu acide ou basique en utilisant l'acide chlorhydrique ou l'acide sulfurique et la soude.

II.4.2. 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 permettant de mesurer l'intensité lumineuse à différentes longueurs d'ondes. Deux sondes sont disponibles au laboratoire et permettent de mesurer 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.4.3. Méthode d'analyse

Les deux méthodes d'analyse utilisées dans ce travail sont la spectrophotométrie UV- visible, pour le suivi de la dégradation et la demande chimique en oxygène (DCO) pour celui de la minéralisation totale de la solution aqueuse des deux colorants.

II.4.3.1. Spectroscopie d'absorption UV-Visible

La spectrophotométrie est une méthode analytique quantitative qui consiste à mesurer l'absorbance ou la densité optique d'une substance chimique donnée en solution et déterminer la concentration d'un soluté dans une solution. Plus cette espèce est concentrée plus elle absorbe la lumière dans les limites de la proportionnalité énoncées par la loi de BEER-LAMBERT:

✓ Lorsqu'une substance absorbe de la lumière dans le domaine de l'ultra-violet et du visible, l'énergie absorbée provoque des perturbations dans la structure électronique des atomes, ions ou molécules. Un ou plusieurs électrons utilisent cette énergie pour sauter d'un niveau de

basse énergie à un niveau de plus haute énergie. Ces transitions électroniques se font dans le domaine du visible, de 400 à 800 nm et de l'ultra-violet entre 200 et 350 nm.

✓ Un milieu homogène traversé par de la lumière, absorbe une partie de celle-ci ; les différentes radiations constituant le faisceau incident sont différemment absorbées suivant leur longueur d'onde et les radiations transmises sont alors caractéristiques du milieu.

✓ Soit un rayon lumineux monochromatique de longueur d'onde λ traversant un milieu homogène de l'épaisseur I du milieu absorbant est donné par la loi de Lambert :

$$A = \log \frac{I_0}{I} \quad (\text{II.1})$$

I_0 : intensité initiale de la lumière traversée.

I : intensité de la lumière transmise

A : absorbance

L'intensité des radiations transmises est donnée par la loi de Beer - Lambert :

$$A_\lambda = \varepsilon_\lambda \cdot l \cdot C \quad (\text{II.2})$$

A_λ : L'absorbance de la solution a la longueur d'onde

C : La concentration de l'espèce absorbante (concentration de la solution) en (mol.l^{-1})

l : Le trajet optique ou la longueur de l'échantillon en (cm)

ε_λ : Le coefficient d'extinction molaire ($\text{l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$). C'est une grandeur intrinsèque d'un composé dans des conditions données où ε dépend de la longueur d'onde utilisée, de la température et aussi de la nature du solvant.

L'analyse de nos échantillons a été effectuée avec un spectrophotomètre UV/Visible de type "EVOLUTION 201" piloté par un ordinateur informatisé. L'acquisition des spectres UV/Visible est effectuée grâce au logiciel "Thermo INSIGHT", ce logiciel nous permet de mémoriser et traiter les spectres. Les mesures ont été réalisées dans des cuves en quartz avec un trajet optique de 1 cm.

II.4.3.2. Demande chimique en oxygène (DCO)

- **Principe**

La demande chimique en oxygène ou DCO constitue l'une des principales méthodes de détermination de la pollution organique globale d'une eau résiduaire ou naturelle et correspond à la consommation d'oxygène nécessaire à l'oxydation complète de la matière organique. Elle est exprimée en gramme d'oxygène par litre d'échantillon.

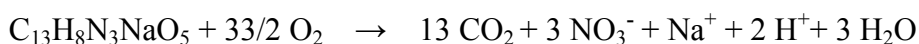
Son principe repose sur l'oxydation à chaud en milieu sulfochromique concentré des matières organiques de l'échantillon et sur le dosage du chrome hexavalent résiduel.

L'intérêt de la DCO réside dans la facilité de mise en œuvre de la méthode, dans sa normalisation (AFNOR T90-101) et surtout dans l'échec relatif des méthodes instrumentales de substitution comme la Demande Totale en Oxygène et le Carbone Organique Total.

La détermination de la DCO est effectuée par la méthode de dichromate de potassium. Le principe de cette méthode est basé sur une oxydation des matières réductrices par un excès de dichromate de potassium en milieu acide (H_2SO_4), en présence du sulfate d'argent comme catalyseur, du sulfate de mercure comme complexant des chlorures.

• **Mesure de la DCO théorique des deux colorants traités :**

- **Pour le JA:**



1 mole du JA \rightarrow 16,5 mole d' O_2

C=50mg/l \rightarrow DCO_{the}

DCO_{the}=0.825 g/l= 2,668 x 10⁻³ mol/l

DCO_{the} = (2,668x10⁻³) x 32 =0.08538 g /l

DCO_{the} = 85,38 mg / l

-**Pour le CV:**



1 mole du CV \rightarrow 36 mole d' O_2

C = 6 mg/l \rightarrow DCO_{the}

DCO_{the} = 0.216 g/l= 5, 2943 x 10⁻⁴ mol/l

DCO_{the} = (5, 32943 x 10⁻⁴) x 32 =0.01694 g /l

DCO_{the} = 16,94 mg/l; (DCO_{the (10ppm)} = 28,23 mg/l)

D'après les valeurs de la DCO_{théoriques}, nous avons appliqué la méthode 5-150 mg/l.

• **Protocole d'analyse (méthode 5-150 mg/l)**

Introduire des tubes bien nettoyés et séchés dans une étuve (pour enlever toute trace d'humidité). Mettre alors dans chaqu'un d'eux :

- 3 ml de la solution acide (0,66 g de sulfate d'argent cristallisé dans 100 ml d'acide sulfurique concentré).

- 0,1g de sulfate de mercure.

- 2 ml d'échantillon prélevé de chacune des solutions colorées préparées préalablement (ou d'eau distille pour le blanc).

- 1 ml de dichromate de potassium ($8,33 \times 10^{-3}$ M).

Après fermeture hermétique et homogénéisation, placer les tubes dans un bloc chauffant de modèle WTW.CR3200 pendant 2h à 148°C.

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

La droite d'étalonnage, représentant la DCO, en fonction de l'absorbance est représentée sur la **Figure (II-5)**.

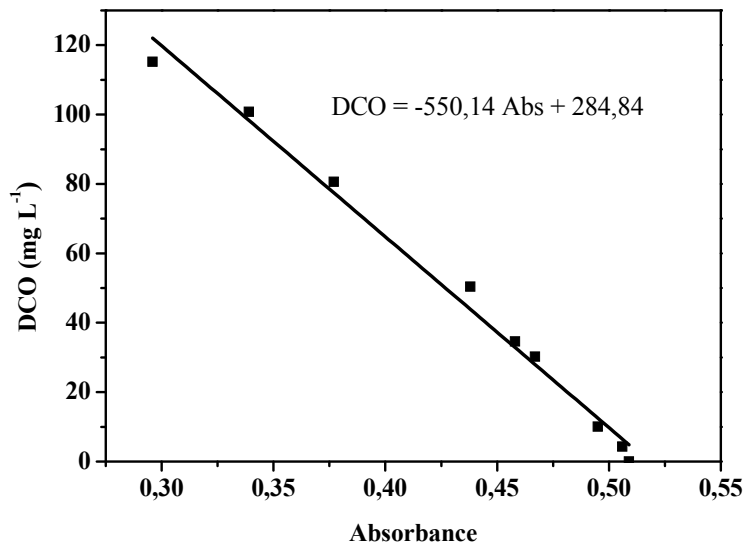



Figure II-5 : Courbe d'étalonnage obtenu par mesure de la DCO



***Résultats
et
Discussion***



***Résultats relatifs au processus
d'élimination des deux
colorants en milieu
homogène***

Le chapitre III présente les résultats relatifs au processus de l'élimination des deux colorants (le JA et le CV) en milieu homogène et hétérogène par différentes méthodes photochimiques tel que : la photolyse directe UV à 254nm et à 365nm, acétone/UV et les procédés d'oxydation avancés tels que : $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{UV}$, $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{chaleur}$, $\text{Fe}^{+2}/\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{Fe}^{+2}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, $\text{Fe}^{+3}/\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{Fe}^{+3}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, TiO_2/UV , $\text{ZnO}_{\text{commercial}}/\text{UV}$, $\text{ZnO}_{\text{pur}}/\text{UV}$ et $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3/\text{UV}$.

Au cours de cette étude, nous avons également montré l'influence de quelques facteurs sur les procédés utilisés.

III.1. Etude spectrale du JA et le CV. Influence du pH

III.1.1. Spectre d'absorption UV-visible du Jaune d'Alizarine

Le spectre du jaune d'alizarine (JA (50 ppm)) à pH naturel (5,6), présente deux bandes caractéristiques situées respectivement à 257 nm ($\epsilon = 19537 \text{ l. mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) et à 428 nm (région visible, $\epsilon = 3735 \text{ l. mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) caractérisant la fonction anthraquinone du colorant.

L'étude d'influence de pH n'a montré aucun effet de ce paramètre en milieu acide (pH = 1,7) où nous n'avons observé aucun changement sur la couleur ou les positions des bandes. Par contre à pH basique (pH = 11,5), nous avons observé un changement de couleur de la solution où celle-ci vire du jaune au rose violacé. De plus, nous avons constaté un élargissement de la bande la plus intense ($\lambda = 428 \text{ nm}$), une apparition d'une nouvelle bande ($\lambda = 334 \text{ nm}$) et une augmentation relativement importante du coefficient d'absorption. ($\epsilon = 68751 \text{ l. mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) (Figure (III-1)).

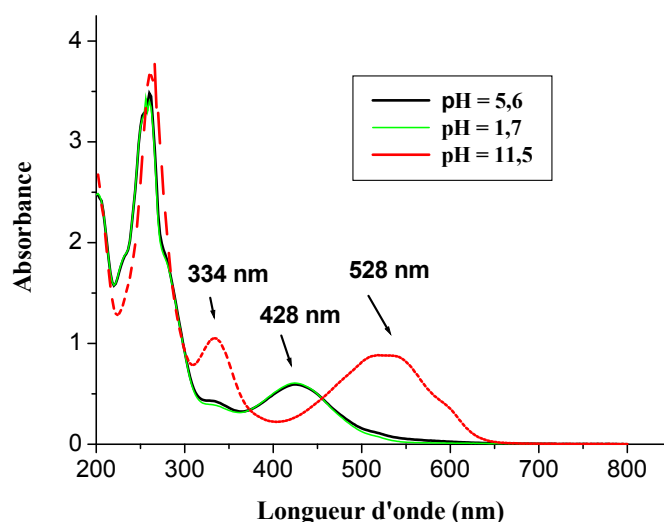


Figure. III-1 : Spectre UV-Visible du Jaune d'Alizarine. Influence du pH.

III.1.2. Spectre d'absorption UV-visible du Cristal Violet

Le spectre UV-Visible du CV (10^{-5} M) en milieu dilué et à pH naturel (5,8) montre l'existence de 4 bandes d'absorption d'intensité variable et localisées respectivement à 208 nm ($\epsilon = 53600 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), à 248 nm ($\epsilon = 18600 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), à 304 nm ($\epsilon = 22200 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) et à 592 nm ($\epsilon = 99000 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).

Le pH influe sur le comportement du CV en milieu acide (pH =2,4) où nous avons remarqué un changement de couleur de la solution virant du violet au bleu violacé, un élargissement de la bande la plus intense ($\lambda = 592 \text{ nm}$) et une diminution relativement importante du coefficient d'absorption. ($\epsilon = 90000 \text{ l. mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$). Par contre en milieu basique (pH =10), nous n'avons observé aucun changement sur la couleur ou les positions des bandes (**Figure (III-2)**).

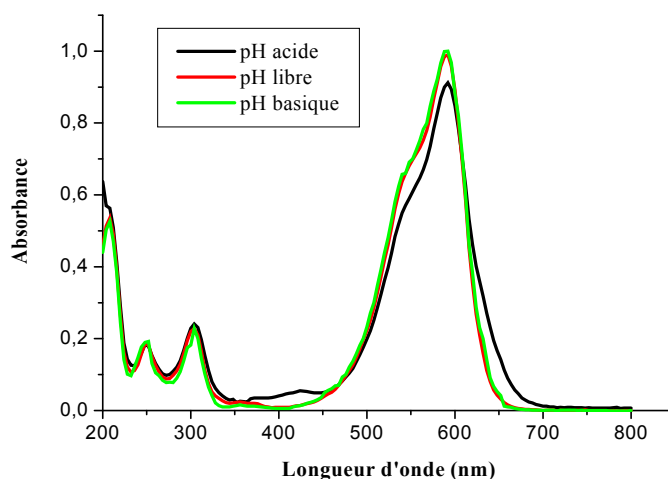


Figure III-2 : Spectre UV-Visible du Cristal Violet. Influence du pH.

III.2. Phototransformation du JA et du CV en lumière artificielle et solaire en milieu homogène

III.2.1. Photolyse directe du JA à 254 nm en lumière artificielle

III.2.1.1. Influence de la concentration initiale du JA

La photolyse directe à 254 nm a été effectuée en réacteur statique tubulaire, sans agitation et sous éclairage externe par une lampe germicide émettant un flux photonique incident ($I_0 = 1.66 \cdot 10^{-7} \text{ Einstein.S}^{-1}$) [1]. La **Figure (III-3)** montre l'évolution cinétique du processus de décoloration du colorant pour différentes concentrations (30ppm, 40ppm et 50ppm) en fonction du temps d'irradiation. Les résultats obtenus, permettent de déduire que celui-ci devient très difficilement photolysable lorsque les doses en substrat augmentent. En effet, après 240 minutes d'irradiation, nous avons obtenu des abattements de l'ordre de 4,5 % (50ppm), de 5,43 %

(40ppm) et de 6,1 % (30ppm). Cela peut être attribué à la taille des molécules présentes dans la solution, empêchant l'exposition de certaines d'entre elles à des photons et également à l'absence d'oxydants puissants (par exemple HO[•]) qui peuvent détruire les molécules [2]. Ce fait est lié également au très faible rendement quantique du substrat (c'est-à-dire absorption négligeable par le substrat).

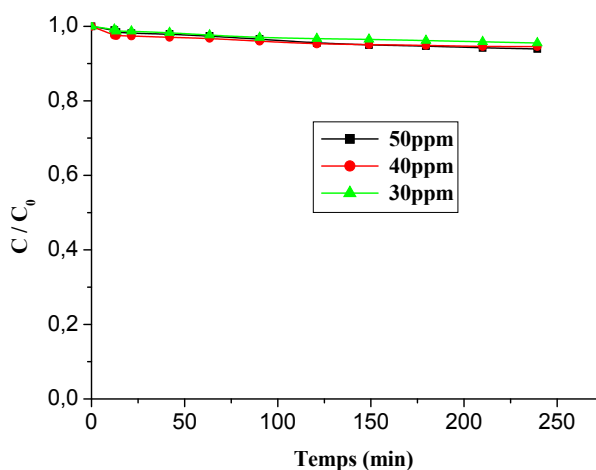


Figure III-3 : Photolyse du Jaune d'alizarine à 254 nm
Influence de la concentration du Jaune d'alizarine en fonction du temps.

III.2.1.2. 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 du JA (50ppm). Pour cela, on a procédé à l'irradiation de ce colorant d'abord par une lampe puis par deux et finalement par trois lampes simultanément.

En se reportant à la **Figure (III-4)**, nous voyons bien que l'accroissement de l'intensité lumineuse permet une augmentation du taux d'élimination de ce colorant. Ce résultat était attendu car cette augmentation est synonyme d'un apport plus important du nombre de photons incidents et donc d'une dégradation plus rapide du JA (**Tableau III-1**). Cependant, nous constatons quand même que celle-ci n'a pas été conséquente.

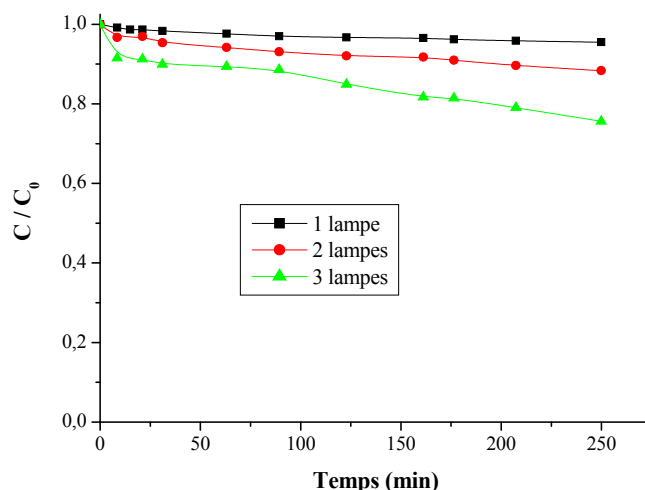


Figure III-4 : Influence du flux lumineux sur la dégradation du JA (50ppm) par photolyse directe à 254 nm.

Tableau III-1 : Taux de la décoloration de JA pour différentes intensités du flux photoniques incidents.

Flux photonique	Taux de décoloration (%)
1 lampe	4,5
2 lampes	11,66
3 lampes	24,40

III.2.1.3. Influence de la longueur d'onde d'irradiation

Une solution du JA (50ppm) et à pH naturel a été irradiée avec différents systèmes d'irradiation (lumière artificielle). La **Figure (III-5)** montre que le processus de l'élimination à 254nm, 310nm et 365nm (polychromatique) a été pratiquement négligeable. Ce qui pourrait être attribué à une très faible absorption du flux photonique incident par le colorant. La petite différence de réactivité du JA vis à vis de ces différentes sources de lumière s'explique essentiellement par les différences d'absorptivité, de l'intensité du flux photonique incident et des rendements quantiques de disparition où ces derniers sont un peu plus supérieurs à 310 nm comparativement à ceux obtenus à 254 nm et à 365 nm.

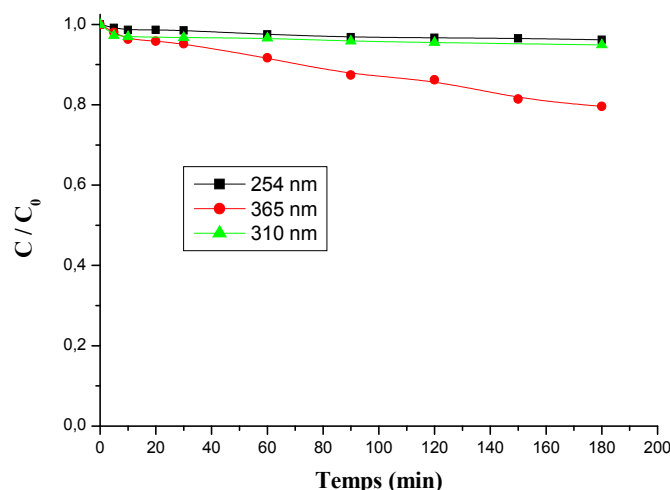


Figure III-5 : Influence de la longueur d'onde d'irradiation sur la cinétique de disparition du JA par photolyse directe en lumière artificielle.

III.2.2. Photolyse directe du JA en lumière solaire

Afin d'étudier le comportement du substrat dans des conditions naturelles d'irradiation, nous avons exposé une solution du JA (50ppm) à la lumière solaire au mois de juin 2014 où l'on peut noter que la température était de l'ordre de 34°C avec un flux photonique incident de 1,421 mw.cm^{-2} . Le flux photonique a été mesuré par un radiomètre de type VLX-3W de Vilber équipé d'une sonde centrée à 365 nm. La cinétique de disparition du JA à pH expérimental, est représentée sur la **Figure (III-6a,b)**. D'après cette figure, nous n'avons noté aucune amélioration sensible du rendement d'élimination en présence de la lumière solaire par rapport à la photolyse directe en lumière artificielle. Cela peut être dû à la faible participation des photons émis par cette source. En effet, le rayonnement solaire atteignant la surface de la terre, possède une énergie faible dans ces conditions ($\lambda \geq 380$ nm).

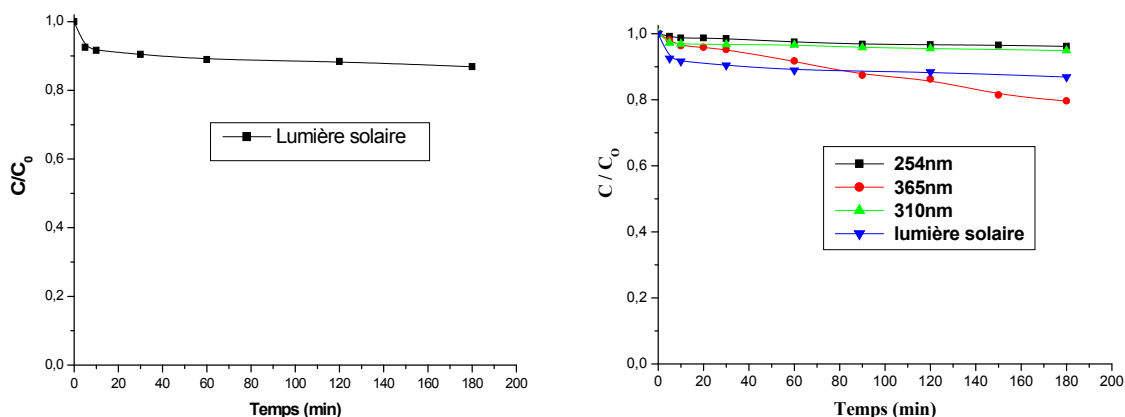


Figure III-6 : a) Influence de la lumière solaire sur la décoloration du JA par photolyse directe.
b) Etude comparative de la photolyse du JA en lumière artificielle et solaire.

III.2.3. Photolyse directe et influence de la longueur d'onde sur l'élimination du CV en lumière artificielle. Essai en lumière solaire

III.2.3.1. Influence de la concentration initiale du CV

Les expériences de photolyse directe UV du Cristal violet à 254 nm, ont été effectuées dans le même réacteur que le JA en milieu aqueux pour des concentrations initiales variables (2, 4, 6, 8 et 10 ppm) et à pH = 5,8. La **Figure (III-7)** représente les cinétiques de disparition du CV par photolyse directe à 254nm à différentes concentrations pour un temps de réaction de 150 minutes.

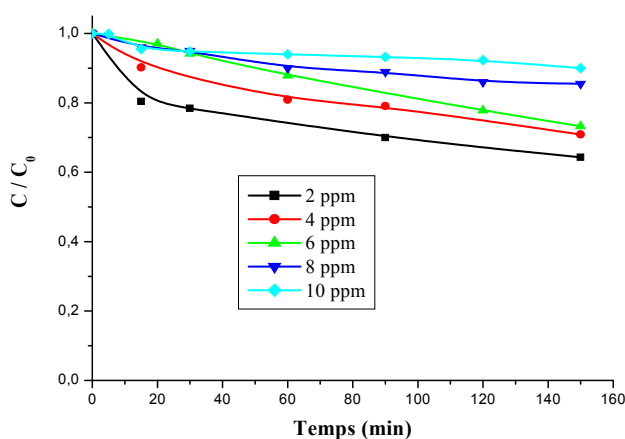


Figure III-7 : Cinétiques de décoloration du CV par photolyse directe à 254 nm et à différentes concentrations

Les résultats obtenus, montrent que les pourcentages de la décoloration du cristal violet demeurent faibles par cette technique malgré une utilisation des concentrations peu élevées. En

effet, après 150 minutes d'irradiation à 254 nm, nous avons obtenus des abattements de l'ordre de 36 % (2ppm), de 29,11% (4ppm), de 26,7 % (6ppm), de 14,5 % (8ppm) et de 10,1 % (10ppm). Donc nous pouvons dire que la photolyse du CV devient de plus en plus difficile avec l'augmentation de la concentration.

III.2.3.2. Influence de la longueur d'onde d'irradiation (lumière artificielle et solaire)

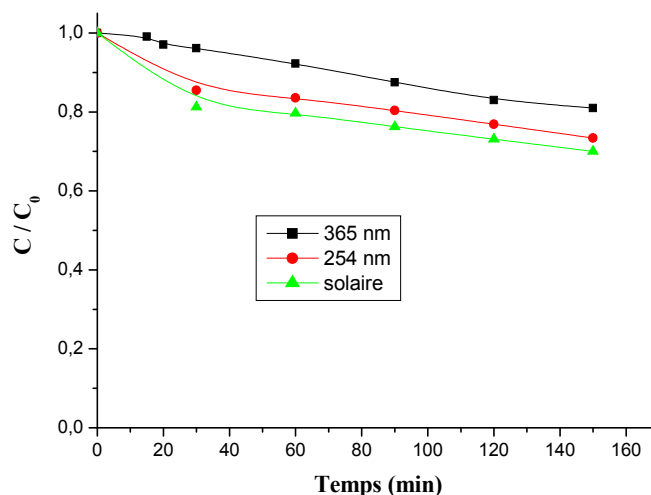


Figure III-8 : Influence de la longueur d'onde d'irradiation sur la décoloration du CV par photolyse directe.

Le processus de la décoloration du CV (6ppm) par le rayonnement solaire est plus important que celui observé par le rayonnement artificiel où la vitesse de la dégradation du CV est plus rapide sous irradiation solaire. En 150 minutes d'irradiation, le taux de dégradation du CV est de 26,7 % et 19 % avec les lampes artificielles alors qu'il passe à 30 % lors de son exposition en lumière solaire (**Figure III-8**).

Bien que les concentrations des deux substrats soient différentes (faible pour le CV et forte pour le JA), leur dégradation par la lumière solaire n'a pas donné de résultats satisfaisants en raison de la faible énergie véhiculée par les photons.

Le taux de disparition des deux colorants en lumière solaire et artificielle, sont regroupés dans le tableau suivant.

Tableau III-2 : Les taux d'élimination du JA (50 ppm) et du CV (6 ppm) par photolyse directe en lumière artificielle et solaire.

Photolyse	254 nm	365 nm	Solaire
JA	3,5 %	18,57 %	13,12 %
CV	26,7 %	19 %	30 %

Conclusion

Les deux colorants sont difficilement photodégradables par la lumière UV artificielle et solaire.

Les résultats obtenus dans cette partie montrent clairement que :

- le processus de la décoloration par la lumière artificielle a été pratiquement négligeable.
- La concentration initiale en substrat influence 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.2.4. Phototransformation des deux colorants par photosensibilisation : Acétone / UV

III.2.4.1. Etude spectrale de l'acétone

Le spectre de l'acétone est composé d'une seule bande d'absorption à 264 nm avec un coefficient de d'absorption relativement faible ($\epsilon = 121,6 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$). Au delà de 300 nm, aucune bande d'absorption n'est observée indiquant ainsi une absorbance nulle.

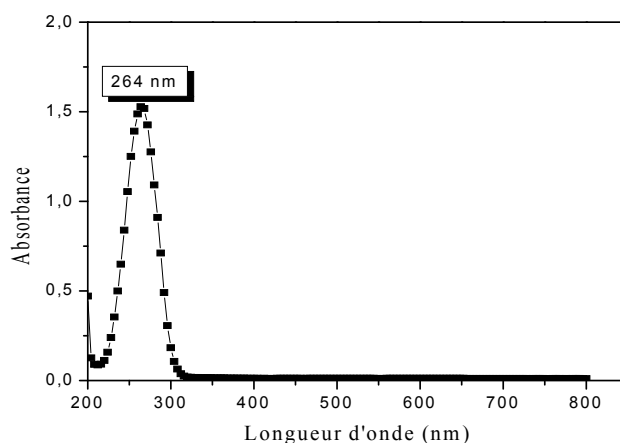


Figure III-9 : Spectre d'absorption de l'acétone (10^{-2} M) à pH libre.

III.2.4.2. Principe de cette technique

Des études antérieures sur la photolyse directe à différentes longueurs d'onde (254 nm, 365 nm and 310 nm et la lumière solaire), ont indiqué que cette technique était inefficace. Ainsi, pour améliorer le taux de la dégradation du colorant, on a utilisé l'acétone comme sensibilisateur en présence de lumière artificielle (à 254 nm) [3]. En effet, lorsque l'acétone est irradié avec de la lumière UV, il peut conduire à un état triplet (acétone *) caractérisé par une haute énergie: 79-82 kcal/mol. Ainsi et après excitation par irradiation UV (254 nm), une collision entre le colorant et l'état excité de l'acétone, va générer un transfert d'énergie et accélérer le processus de décoloration du substrat, principalement, à la plus forte concentration du sensibilisateur [3,4] :



L'équation (III-2) indique que le sensibilisateur est régénéré après que le transfert d'énergie soit terminé.

L'ensemble de l'élimination des deux colorants est expliqué par l'équation (III-3) et est représenté dans la **Figure (III-10a,b)** avec un temps de réaction est de 180 minutes pour le JA et de 50 minutes pour le CV.

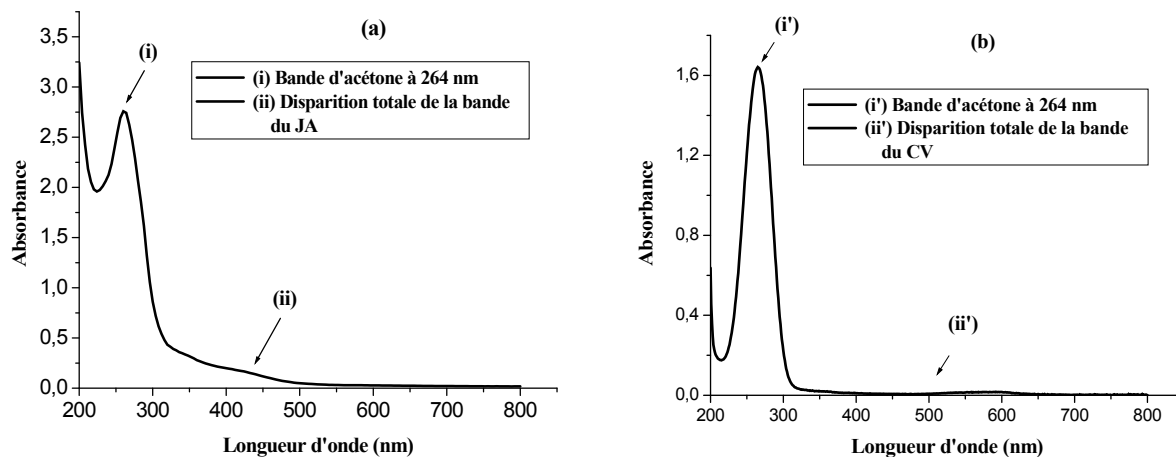


Figure III-10 : Spectre d'absorption à la fin de la réaction de l'élimination des deux colorants par Acétone (10^{-1} M)/UV. (a) : [JA]=50ppm, (b) : [CV]=6ppm .

III.2.4.3. Etude thermique des systèmes Acétone/JA et Acétone/CV

Avant d'étudier le processus de la décoloration du JA et du CV par le système acétone / UV, il est nécessaire de vérifier si une réaction d'oxydation peut se produire entre le substrat et l'acétone à l'obscurité (absence de lumière).

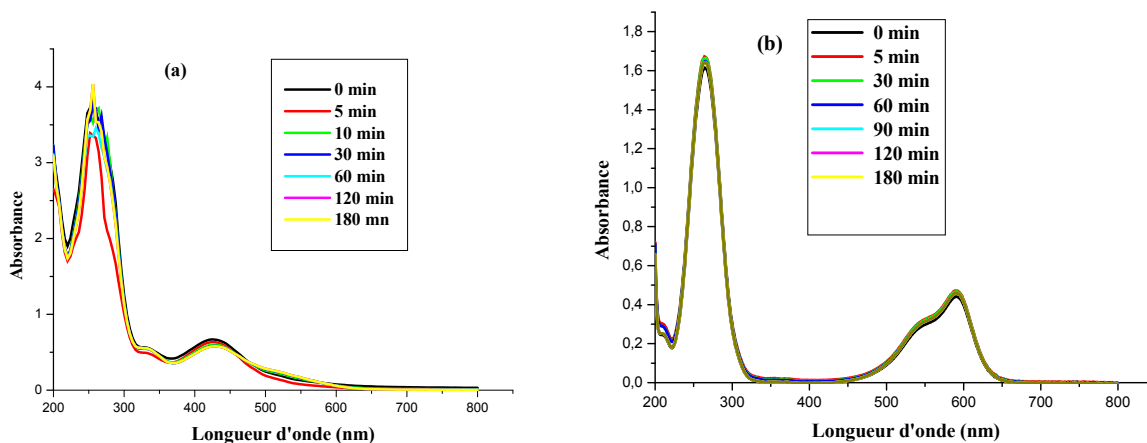


Figure III-11 : Evolution thermique du mélange : acétone (10^{-1} M)/colorant en fonction du temps. (a) : Jaune d'alizarine (50ppm), (b) : Cristal violet (6ppm).

Selon les résultats obtenus et présentés dans la **Figure (III-11a,b)**, nous n'avons observé aucun changement de structure sur le spectre des deux colorants (JA et CV) en présence de l'acétone, pour différents temps de réaction. Ce qui montre une sensibilité insignifiante de l'acétone vis-à-vis des deux colorants.

III.2.4.4. Processus d'élimination du JA et CV par cette technique

L'influence de l'acétone a été étudiée en faisant varier sa concentration (10^{-1} M, 10^{-2} M, et 10^{-3} M) en présence de chaque colorant. Les autres paramètres ont été maintenus constants, où nous avons utilisé une concentration de 50ppm pour le JA, de 6ppm pour le CV et au pH naturel respectif de chacun.

Nous constatons (**Figure III-12a** et **Figure III-13a'**) que :

- la présence d'acétone comme sensibilisateur en présence du rayonnement UV (254 nm), augmente la vitesse de la décoloration des deux colorants, surtout, pour la plus forte concentration (10^{-1} M). L'élimination donc a été presque totale au bout de 180 minutes pour le JA et au bout de 50 minutes pour le CV. Cependant, pour une concentration faible en acétone (10^{-2} M), le taux de l'élimination des deux colorants diminue (25,86 % pour le JA et 35,28 % pour le CV).
- l'efficacité de l'élimination des deux colorants augmente à mesure que la concentration d'acétone croît. Cette efficacité pourrait être liée à un bon transfert d'énergie entre le photosensibilisateur et les deux colorants [4].

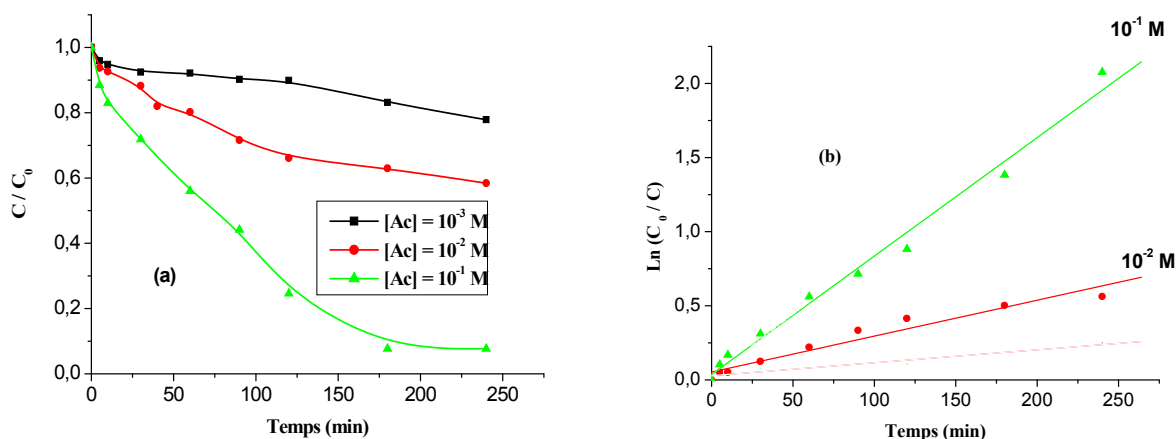


Figure III-12 (a) : Cinétique de décoloration du JA (50ppm) par le procédé acétone/UV_{254nm}.

(b) : linéarisation du modèle cinétique utilisé au cours de processus de décoloration du JA.

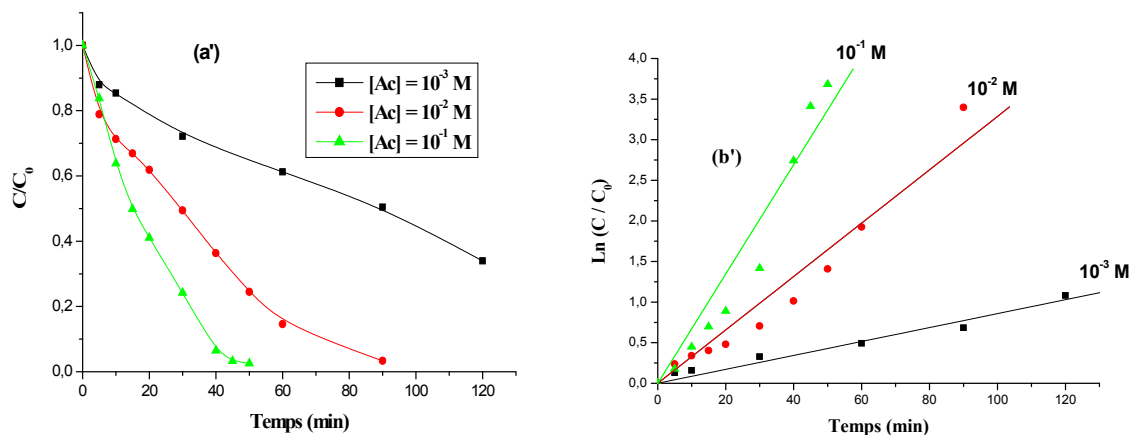


Figure III-13 (a') : Cinétique de décoloration du CV (6ppm) par le procédé acétone/UV_{254nm}.
(b') : linéarisation du modèle cinétique utilisé au cours de processus de décoloration du CV.

La disparition des deux colorants peut être décrite par une cinétique apparente d'ordre 1 (**Figure III-12b et Figure III-13b'**) :

$$-\frac{dC}{dt} = k_{app} C \quad (III-4)$$

L'intégration de cette expression conduit au résultat suivant :

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = k t \quad (III-5)$$

La pente de la courbe de $\ln C_0/C$ en fonction de temps, donne les valeurs des constantes cinétiques apparentes (k_{app}) qui se déduisent graphiquement dans nos conditions expérimentales. Dans ces conditions, la valeur de R^2 qui est au-dessus de 0,97, montre que la dégradation des deux colorants en utilisant le système acétone / UV, suit bien le modèle cinétique apparent d'ordre 1 pour des concentrations en acétone égales à 10^{-2} et 10^{-1} M. Le taux de la décoloration, k_{app} et les valeurs de R^2 sont récapitulées dans le **Tableau (III-3)**.

Cependant, il est utile de rappeler que l'acétone utilisée comme un photosensibilisant a quelques inconvénients, notamment, en terme de pollution. Toutefois, ce problème n'affecte pas cette utilisation en raison des faibles volumes utilisés (environ 1 ml). En outre, il existe une méthode de récupération complète de ce sensibilisateur (pour être réutiliser) [5].

Tableau III-3 : Valeurs des constantes cinétiques apparentes (K_{app}), pourcentage d'élimination, des coefficients de corrélation (R^2) et du temps de demi- réaction par la photooxydation des colorants par le procédé acétone/ UV à 254 nm.

✓ Jaune d'alizarine

[Acetone] M	Pourcentage de décoloration % (240 min)	$t_{1/2}$ (min)	Coefficient de corrélation R^2	Constante cinétique apparente k_{app} (min^{-1})
10^{-1}	92.31	74.18	0.99378	7.99×10^{-3}
10^{-2}	41.60	Non atteint	0.97353	2.42×10^{-3}
10^{-3}	25.86	Non atteint	-	-

✓ Cristal violet

[Acetone] M	Pourcentage de décoloration % (50 min)	$t_{1/2}$ (min)	Coefficient de corrélation R^2	Constante cinétique apparente k_{app} (min^{-1})
10^{-1}	97.48	14.84	0.98000	6.73×10^{-2}
10^{-2}	75.53	28.89	0.98003	3.28×10^{-2}
10^{-3}	35.28	87.70	0.98812	8.58×10^{-3}

Conclusion

L'étude de l'élimination du JA et du CV par le procédé acétone/UV a montré :

- qu'aucune sensibilité n'est détectée lorsque les deux colorants sont mélangés séparément avec l'acétone pour la concentration utilisée à l'obscurité (absence de la lumière).
- que ce procédé s'améliore sensiblement avec l'augmentation de la concentration du photosensibilisateur où cette performance est liée principalement, à un transfert d'énergie.

III.2.5. Photooxydation du JA et du CV par H₂O₂ / UV en lumière artificielle

Pour accélérer le processus de la photolyse, beaucoup de chercheurs ont jugé utile de combiner la photolyse à un ajout d'oxydant propre et non toxique tel que le peroxyde d'hydrogène [6-8].

La combinaison du rayonnement UV avec le peroxyde d'hydrogène peut constituer un moyen simple, peu coûteux et efficace pour la dégradation des micropolluants organiques.

Les données bibliographiques indiquent que l'irradiation de solution H₂O₂ à des longueurs d'ondes situées entre 200 et 280 nm, conduit à 254nm à la formation de deux radicaux hydroxyles (HO[•]) par coupure homolytique de la liaison O-O et libérant deux radicaux HO[•] [9].



Le radical hydroxyle est une espèce oxydante qui réagit très rapidement et non sélectivement sur la plupart des composés organiques et possède de plus un potentiel d'oxydation élevée (de l'ordre de 2,9 V) [10].

III.2.5.1. Spectre du peroxyde d'hydrogène

Le spectre du peroxyde d'hydrogène, montre clairement que ce produit absorbe de la lumière dans un domaine de longueur d'onde inférieur à 300 nm et en particulier à 254 nm **Figure (III -14)**. A cette longueur d'onde, nous pouvons déduire le coefficient d'absorption du peroxyde d'hydrogène à pH libre où il est de l'ordre de 18,8 l mol⁻¹ cm⁻¹

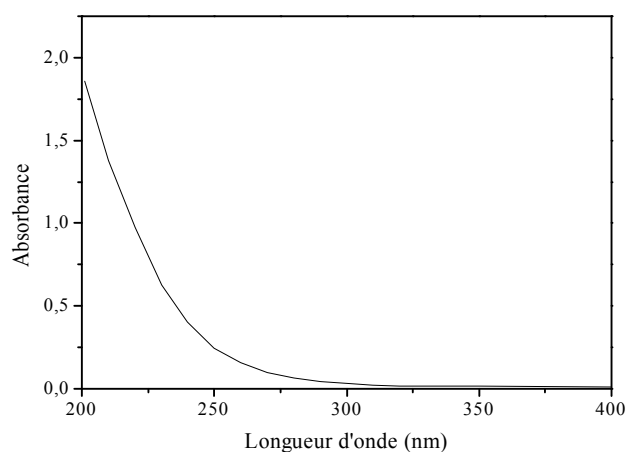


Figure III-14 : Spectre d'absorption du peroxyde d'hydrogène (10⁻³ M) à pH libre.

III.2.5.2. Etude thermique du mélange $\text{H}_2\text{O}_2/\text{JA}$ et $\text{H}_2\text{O}_2/\text{CV}$

Avant d'étudier l'efficacité du procédé $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ à dégrader le JA et le CV, nous avons en premier lieu, testé la réactivité de H_2O_2 sur ces deux colorants à l'obscurité. Pour cela, nous avons préparé différentes solutions contenant chacune une concentration fixe des deux colorants (50ppm pour le JA et 6ppm pour le CV) et différentes concentrations en H_2O_2 (10^{-3}M et 10^{-1}M). Les résultats présentés dans la **Figure (III-15a,b)** et la **Figure (III-16a',b')** montrent que :

- le taux d'oxydation est pratiquement nul pour les basses concentrations en H_2O_2 et reste relativement faible pour les concentrations les plus élevées.
- le spectre de chaque substrat n'a subi aucune variation, principalement, sur le plan structural où nous n'avons observé aucune apparition de nouvelles bandes (donc pas de formation de nouveaux produits) mais seulement une addition spectrale de H_2O_2 et de chacun des deux colorant, particulièrement, dans la zone comprise entre 200 et 350 nm .On peut donc conclure que le H_2O_2 ne présente aucune sensibilité vis-à-vis des deux substrats en absence de rayonnement.

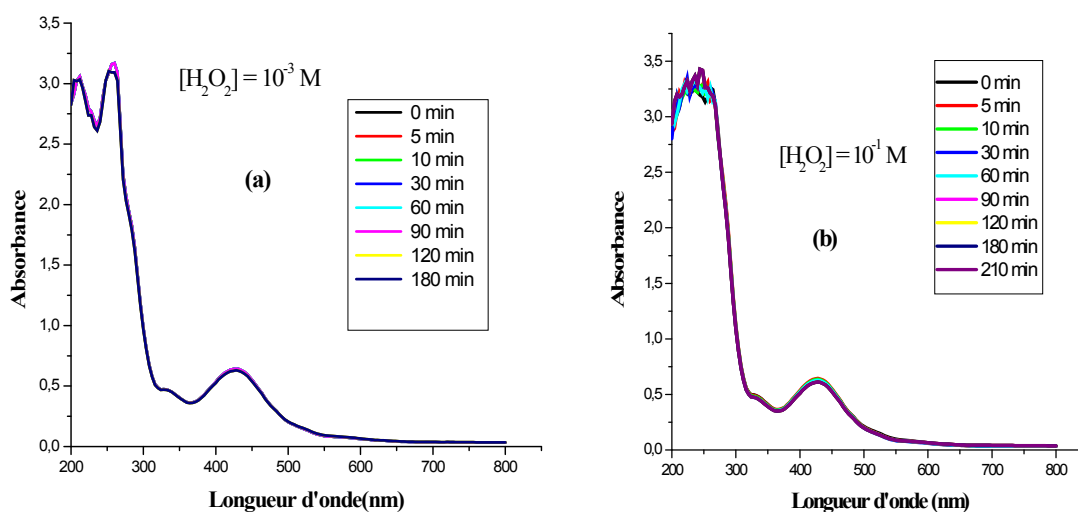


Figure III-15 : Evolution thermique du mélange : (a) JA (50 ppm) + H_2O_2 (10^{-3}M),
(b) JA (50ppm) + H_2O_2 10^{-1}M

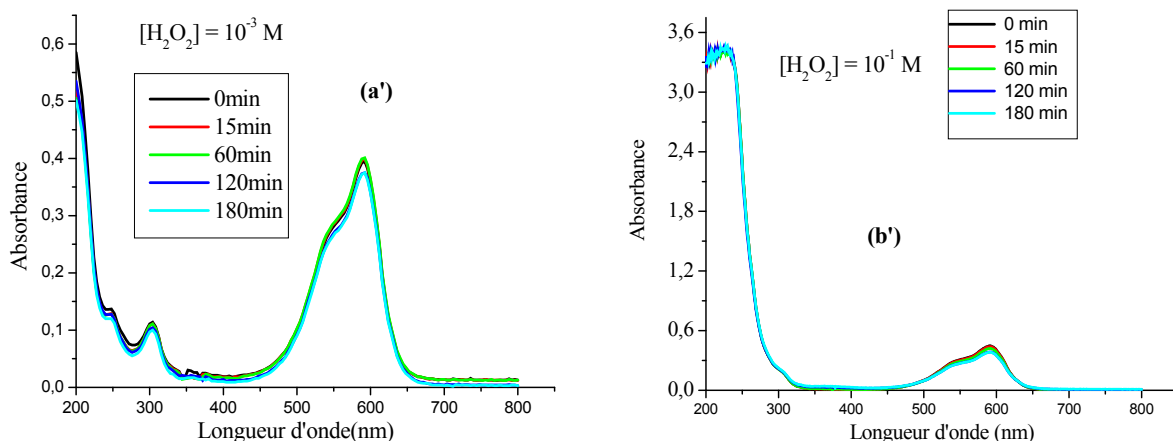


Figure III-16 : Evolution thermique du mélange : (a') CV (6 ppm) + H₂O₂ (10⁻³M),
(b') CV (6ppm) + H₂O₂ 10⁻¹M

III.2.5.3. Oxydation du JA par H₂O₂ / UV

III.2.5.3.1. Evolution spectrale du JA par ce procédé

La **Figure (III-17)** montre l'évolution spectrale d'une solution du JA (50 ppm) lors de sa photooxydation par H₂O₂/UV. Nous remarquons que la disparition des bandes situées à 257 nm (domaine UV) qui sont attribuées aux transitions π - π^* du noyau aromatique et également celles situées à 428 nm (domaine du visible) qui sont due aux transitions n - π^* lesquelles sont caractérisées par la paire d'électrons libres appartenant aux groupes -N=N- et C=O. Ces bandes ont disparu au bout de 40 minutes pour une concentration en H₂O₂ égale à 10⁻² M. Cet effet est dû à la participation des radicaux HO^{*} produit à partir de la photolyse de H₂O₂ (rupture de la liaison O-O) où ces radicaux sont capables de réagir avec une large gamme des composés organiques et avec une constante de vitesse égale à 10¹⁰ M⁻¹s⁻¹ environ [11].

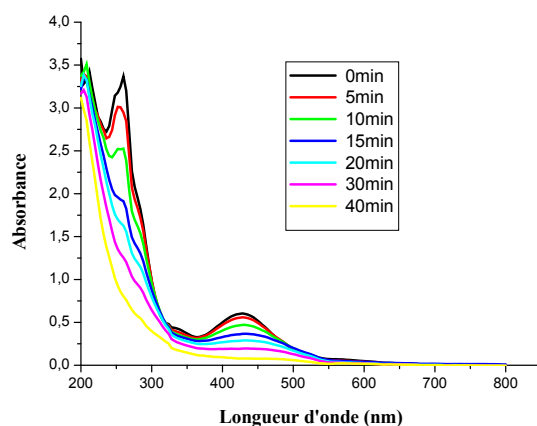


Figure III-17 : Processus de décoloration du JA par H₂O₂/UV, [H₂O₂]₀=10⁻² M

III.2.5.3.2. Influence de la concentration initiale en H₂O₂

L'efficacité du système H₂O₂/UV est fonction de nombreux paramètres expérimentaux, notamment, la concentration initiale en H₂O₂. Pour montrer cette efficacité, nous avons effectué une série d'expériences, où nous avons suivi les cinétiques d'élimination de la solution du JA pour les conditions suivantes :

- la concentration de la solution du colorant est fixée à 50 ppm.
- les solutions de H₂O₂ de concentrations différentes sont de : 10⁻³ M, 10⁻² M, 10⁻¹ M et 10⁻¹ M.
- le pH de la solution du mélange est égal à pH = 4,9.
- les solutions de mélange (colorant + H₂O₂), sont exposées à la lumière artificielle principalement à 254 nm.

Les résultats obtenus de cette élimination sont reportés dans la **Figure (III-18a)**

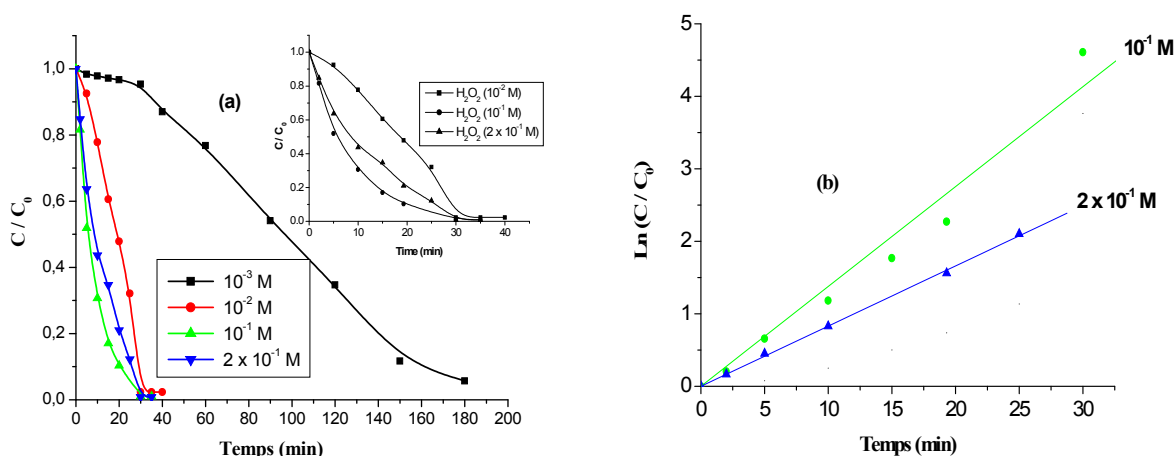


Figure III-18 : Processus de décoloration du JA par H₂O₂/UV.

(a) : Influence de La concentration en H₂O₂ ; **(b)** : linéarisation du modèle cinétique utilisé au cours des processus de décoloration du JA (pseudo-premier ordre).

D'après ces résultats, nous observons (**Figure (III-18a)**) :

- une amélioration par rapport à la photolyse directe.
- que le taux de dégradation du JA augmente en même temps que celle de la concentration de H₂O₂.
- que la dégradation est considérablement réduit comparativement à celui obtenu par le système acétone/UV à 254 nm. En effet pour le procédé H₂O₂/UV, le taux d'élimination a été de

99,17% pour un temps de réaction de 35 minutes alors que pour l'acétone/UV, ce taux a été de 92,31% au bout de 240 minutes.

Cependant, pour la concentration la plus élevée en H₂O₂ (2x10⁻¹ M), nous observons une légère diminution de la vitesse de l'élimination du colorant. Ce qui suggère un effet piègeur de H₂O₂ envers les radicaux hydroxyles puissants [12-14,10]. Il est connu que cet excès de H₂O₂, agit comme 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 HO₂[•] qui sont moins réactives que HO[•] (Eq. III-7) :



III.2.5.3.3. Traitement cinétique de ce processus

Le procédé de décoloration peut être exprimé par la relation suivante [15]:

$$-\frac{dC_{\text{AY}}}{dt} = k_1 C_{\text{AY}} C_{\text{HO}^\bullet} + k_2 C_{\text{AY}} C_{\text{HO}_2^\bullet} \quad (\text{III-9})$$

Où C_{AY}, C_{HO[•]}, C_{HO₂[•]} représentent les concentrations du substrat, de radicaux hydroxyles et les radicaux peroxyde, respectivement. En outre, nous considérons que les radicaux hydroxyles et peroxydes sont constants car ils atteignent rapidement l'état d'équilibre. Par ailleurs, le potentiel d'oxydation de HO₂[•] est inférieure à celui de HO[•] où il peut être négligé. Par conséquent, l'expression de la relation (III-9) peut être réduite à un modèle cinétique simple:

$$-\frac{dC}{dt} = k_{\text{app}} C \quad (\text{III-10})$$

L'intégration de l'équation (III-10) conduit à l'expression finale:

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = k_{\text{app}} t \quad (\text{III-11})$$

Où C₀ est la concentration initiale du substrat, C la concentration à l'instant t et k_{app} la constante cinétique apparente. Les constantes de vitesse apparente du processus H₂O₂/UV sont déduites en traçant Ln (C₀/C) en fonction du temps. Les lignes droites obtenues, indiquent que ce processus est bien représenté par une cinétique apparente d'ordre 1 (**Figure (III-18b)**). Tous les paramètres décrivant ce processus tels que: Les constantes cinétiques, les pourcentages d'élimination, les coefficients de corrélation et les temps de demi- réaction sont résumés dans le **Tableau (III-4)**.

Tableau III-4 : Photooxydation du JA par H₂O₂/UV (254 nm). Calcul des pourcentages d'élimination, des coefficients de corrélation, des constantes cinétiques apparentes et du temps de demi- réaction

[H ₂ O ₂] M	Pourcentage de décoloration % (30-40 min)	t _{1/2} (min)	Coefficient de corrélation R ²	Constante cinétique apparente k _{app} (min ⁻¹)
2 x 10 ⁻¹	98.00	8.00	0.96467	0.08304
10 ⁻¹	99.17	5.33	0.98595	0.13775
10 ⁻²	97.68	18.67	-	-
10 ⁻³	13.02	96.57	-	-

III.2.5.3.4. Influence de l'ajout des alcools

Les alcools agissent également comme des pièges pour les radicaux HO[•] lors des transformations se produisant en milieu homogène et hétérogène. Ils permettent de confirmer le rôle joué par ces entités dans les processus d'oxydation ou de photo oxydation en raison de leur forte réactivité vis-à-vis de ces entités.

Dans le but d'évaluer le rôle de ces radicaux HO[•] dans le processus H₂O₂/UV, une solution du JA a été irradiée en présence du tertio-butanol (2%).

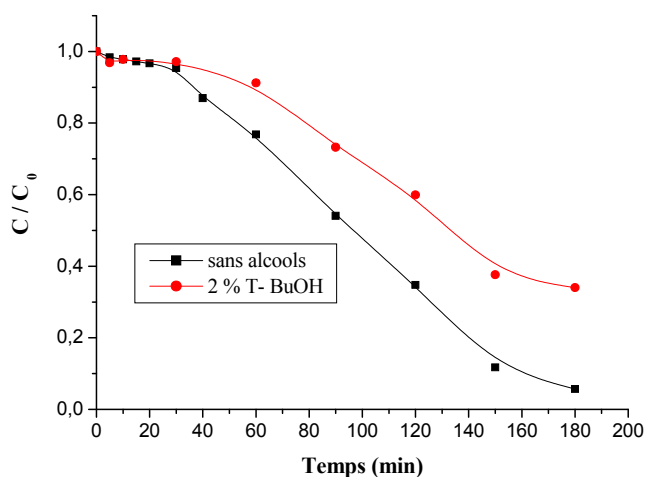


Figure III-19 : Inhibition de l'action des radicaux hydroxyles par la tertio-butanol dans le système H₂O₂/UV : [JA]= 50ppm, [H₂O₂] = 10⁻³ M, [Tertiobutanol] = 2 %

Les résultats obtenus, montrent clairement que le tertio-butanol inhibe moyennement la réaction d'oxydation du substrat. En effet, après 180 minutes d'irradiation et en présence du

tertiobutanol (2%), le taux d'élimination est seulement de 66 %. Ces résultats attendus, confirment leur participation essentielle dans le processus H_2O_2/UV de dégradation du JA (**Figure III-19**).

III.2.5.4. Oxydation du CV par H_2O_2/UV

III.2.5.4.1. Evolution spectrale du CV

La **Figure (III-20)** décrit l'évolution spectrale d'une solution du Cristal violet (6ppm) lors de sa photooxydation par H_2O_2/UV ($[H_2O_2]=10^{-3}M$) à 254nm. Nous remarquons la disparition des bandes localisées à 310 nm (région UV et caractéristique des transitions $\pi-\pi^*$ des noyaux aromatiques) et à 592 nm où cette dernière étant la bande la plus intense, (région visible et caractéristique de la transition $n-\pi^*$) au bout de 35 minutes. Ce qui est dû à l'oxydation par les radicaux HO^\bullet produits in situ par la photolyse de H_2O_2 . Cet effet a été observé lors de la décoloration du JA pour H_2O_2/UV , bien que les concentrations du colorant (CV) sont plus faibles comparativement à celles du JA.

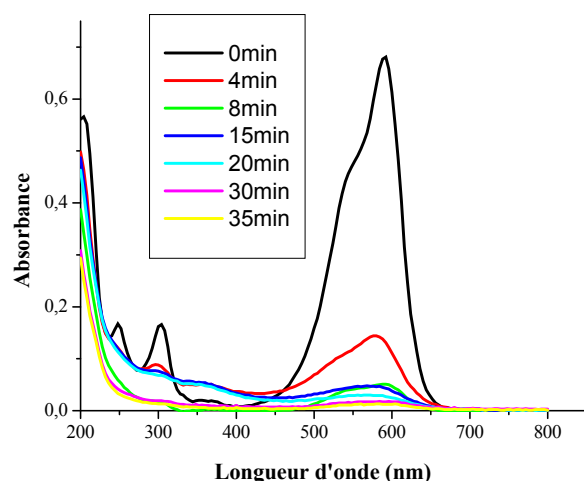


Figure III-20 : Evolution spectrale du processus de décoloration du CV (6ppm) à 254nm, $[H_2O_2] = 10^{-3}M$

III.2.5.4.2. Influence de la concentration initiale en H_2O_2

Nous avons effectué une série d'irradiation à 254 nm sur des solutions contenant une concentration fixe du CV (6ppm) et différentes concentrations en H_2O_2 ($10^{-4} M$, $2 \times 10^{-4} M$, $10^{-3} M$, 10^{-2} et $10^{-1} M$). Nous observons que la dégradation du CV par ce procédé, s'améliore avec l'augmentation de la concentration de H_2O_2 , Cependant, pour celle la plus élevée en H_2O_2 ($10^{-1}M$), nous constatons un ralentissement de la vitesse de dégradation (**Figure III-21a**). Cette anomalie pourrait être attribuée aussi à un effet de piégeage des radicaux HO^\bullet par H_2O_2 .

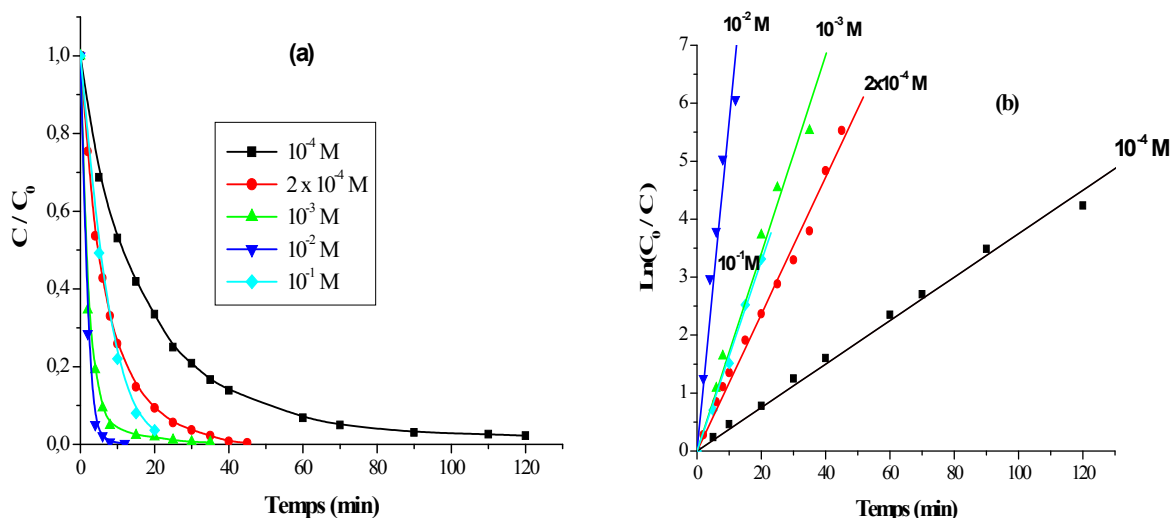


Figure III-21 : Processus de décoloration du CV par H_2O_2 / UV.

a) : Influence de la concentration en H_2O_2 , **b)** : linéarisation du modèle cinétique utilisé au cours des processus de décoloration du CV (pseudo-premier ordre).

Le processus de décoloration du CV par H_2O_2 /UV, est décrit correctement par une cinétique apparente d'ordre 1 (**Figure III-21b**) dont les constantes cinétiques apparentes, les pourcentages d'élimination, les coefficients de corrélation et les temps de demi- réaction sont consignés dans le **Tableau (III-5)**.

Tableau III-5 : Photooxydation du CV par H_2O_2 / UV (254 nm). Calcul des pourcentages d'élimination, des coefficients de corrélation, des constantes cinétiques apparentes et du temps de demi- réaction.

$[H_2O_2]$ M	Pourcentage de décoloration % (30 min)	$t_{1/2}$ (min)	Coefficient de corrélation R^2	Constante cinétique apparente k (min^{-1})
10^{-1}	96.35	5.01	0,99837	0,1660
10^{-2}	99.86	1.60	0,97837	0,5660
10^{-3}	99.35	1.60	0,99251	0.1705
2×10^{-4}	96.30	4.67	0,99555	0.1181
10^{-4}	79.17	11.17	0,99753	0.0374

III.2.5.4.3. Influence des alcools

Nous avons testé l'influence des alcools sur ce procédé car ils sont caractérisés par leur forte réactivité à piéger les radicaux hydroxyles. Pour cela, nous avons irradié un mélange de CV (6ppm), de H_2O_2 ($10^{-4}M$) et de tertiobutanol à 5% à 254 nm. La **Figure (III-22)** représente les cinétiques de disparition du CV (6ppm) en absence et en présence du tertiobutanol.

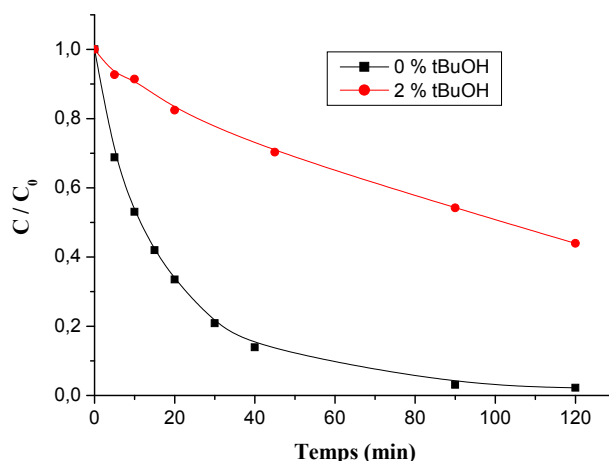


Figure III-22 : Inhibition de l'action des radicaux hydroxyles par la tertio-butanol dans le système H_2O_2/UV : $[CV]=6ppm$, $[H_2O_2] = 10^{-4}M$, $[Tertiobutanol] = 2\%$

Cette figure montre un ralentissement, particulièrement important pour une concentration de 2% en tertiobutanol, Ainsi, les pourcentages de l'élimination sont de 97,77 % en absence du piégeur et de 56,07 % en sa présence. Ces mesures ont été faites par rapport à un temps de 120 minutes, temps correspondant à la disparition quasi-totale du colorant en absence de tertio-butanol.

III.2.6. Oxydation du JA en lumière solaire par H_2O_2/UV

Les résultats rapportés dans la **Figure (III-23)**, ont montré que le taux de décoloration en lumière solaire était beaucoup plus faible que celui obtenu en lumière artificielle. Ce fait peut être expliqué par une production négligeable de radicaux HO^\bullet . En effet, l'inclusion mineure des radiations UV à la lumière naturelle (près de 5%, à 290 nm), fournit donc une énergie très faible pour rompre la liaison O-O. En conséquence, l'énergie obtenue à 380 nm et qui caractérise le rayonnement solaire atteignant la surface de la terre, ne peut produire une grande quantité de ces radicaux HO^\bullet . Néanmoins, un processus d'élimination cependant, lent est observé au-delà de 50

minutes lors de cette exposition. Par conséquent, le taux de l'élimination du JA est égal à 68%, pour un temps de réaction de 240 minutes.

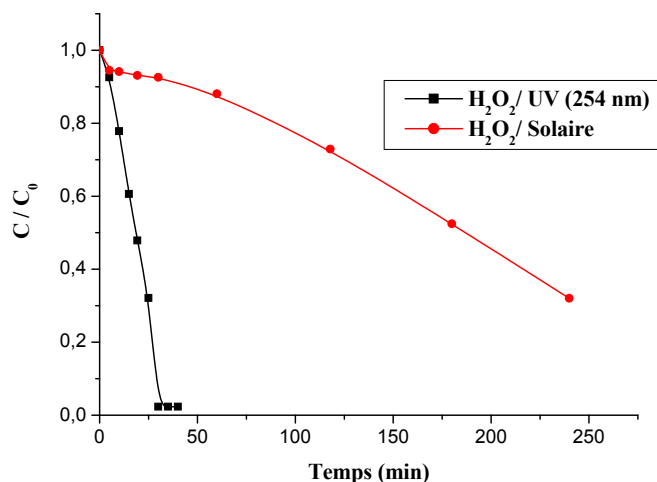


Figure III-23 : Effet de la lumière sur le processus de décoloration du JA (50 ppm) en présence de H_2O_2 (10^{-2} M) / UV à 254 nm et H_2O_2 (10^{-2} M) / solaire.

Conclusion

- ✓ Le procédé H_2O_2 / UV est plus efficace que la photolyse directe pour dégrader les deux colorants (JA et CV).
- ✓ Le taux de dégradation du JA et du CV augmente avec l'augmentation de la concentration de H_2O_2 utilisée grâce à une production plus importante des radicaux oxydants.
- ✓ La concentration initiale optimale de H_2O_2 est de 2×10^{-1} M et 10^{-1} M pour l'élimination des solutions du JA et du CV respectivement. Au delà de ces deux valeurs, on n'observe aucune amélioration de la vitesse de réaction, en raison des réactions d'autoinhibition.
- ✓ L'ajout d'un alcool comme le tertiobutanol inhibe considérablement la dégradation des deux colorants (JA et CV) par un piégeage efficace des radicaux HO^\bullet .

III.2.7. Photooxydation du JA et du CV par le procédé $S_2O_8^{2-}/UV$

Le persulfate est un oxydant puissant ($E_0 = 2,8$ V), relativement stable pendant le stockage et le traitement [16], il peut générer des radicaux libres des ions sulfates ($SO_4^{\bullet-}$) par l'activation du la chaleur [17-20] ou la lumière UV [21-24].

Le radical obtenu, représente une large bande d'absorption entre 300 nm et 600 nm avec un maximum à 455 nm et un coefficient d'absorption molaire égale à 1600 $M^{-1} cm^{-1}$ [25]. Comme le peroxyde d'hydrogène, l'absorption des photons par $S_2O_8^{2-}$ provoque la rupture de la liaison peroxyde pour donner naissance à deux radicaux sulfates d'anions:



Le radical anion sulfate est un oxydant puissant et par conséquent capable d'oxyder la plupart des composés organiques. Il peut aussi enlever un électron d'une molécule dans H_2O pour donner un radical hydroxyle:



A partir de ces relations, il est clair que les radicaux $SO_4^{\bullet-}$ et HO^{\bullet} participent au processus d'oxydation du substrat.

III.2.7.1. Spectre d'absorption du persulfate

La solution aqueuse du persulfate absorbe la lumière à des longueurs d'onde inférieures à 300 nm et en particulier à 254 nm.

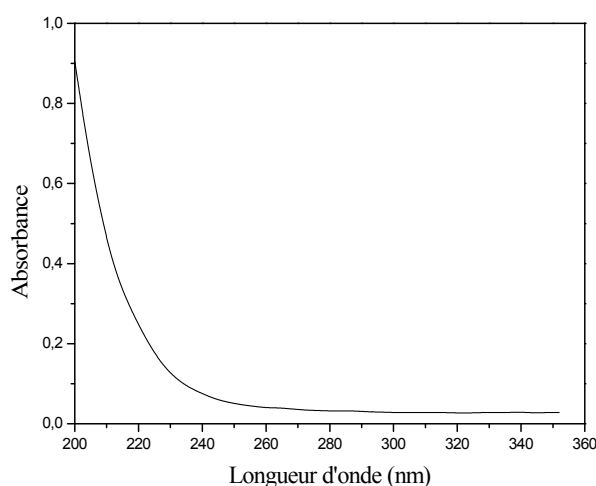


Figure III-24 : Spectre d'absorption du persulfate de potassium (10^{-3} M) à pH libre

A partir du spectre d'absorption reporté en **Figure (III-24)**, nous pouvons déduire la valeur du coefficient d'absorption molaire du persulfate à 254 nm. Il est de l'ordre de 20 $M^{-1} cm^{-1}$ [26].

III.2.7.2. Etude thermique du mélange $S_2O_8^{2-}/JA$

Comme avec le peroxyde d'hydrogène (en l'absence de rayonnement UV), nous avons également cherché à savoir si des variations de l'absorbance (DO) pourraient se produire, lors des mélanges effectués entre le colorant (50ppm) et le persulfate pris à des concentrations variables ($10^{-3}M$, $10^{-1}M$), pour un temps de réaction de 180 minutes. D'après la **Figure (III.25a ,b)**, nous n'avons observé aucun changement sur le spectre du JA. Ce qui démontre que ce colorant n'est pas sensible au persulfate.

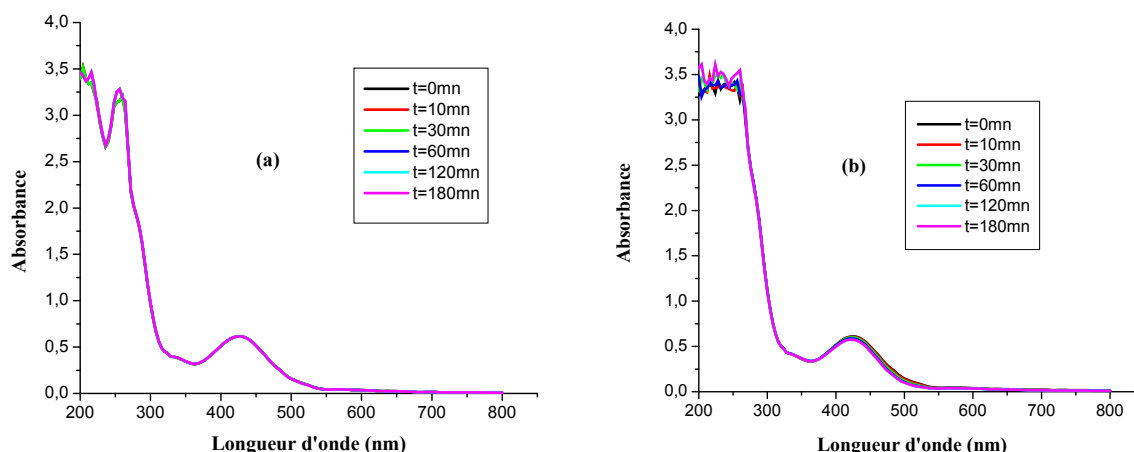


Figure III-25 : Evolution thermique du mélange JA (50ppm) + $K_2S_2O_8$ à différentes concentrations ; (a): $10^{-3}M$, (b): $10^{-1}M$

III.2.7.3. Oxydation du JA par $S_2O_8^{2-}$ / UV : Evolution spectrale du JA par ce procédé

Comme dans le cas du H_2O_2 / UV, l'évolution spectrale obtenue par le système $S_2O_8^{2-}/UV$ (**Figure (III-26a,b)**), montre que le processus de dégradation est caractérisé par une destruction rapide des bandes, dans le visible (transitions $n-\pi^*$ associées également à la paire unique d'électrons appartenant au groupes $C=O$ et $-N=N-$ du colorant) et dans la région des ultra-violets (transitions $\pi-\pi^*$ des cycles benzéniques).

La vitesse d'élimination du substrat a été plus rapide par $S_2O_8^{2-}/UV$ que par photolyse directe UV. Ce fait est attribué à la participation des radicaux $SO_4^{\cdot-}$ lesquels réagissent très rapidement avec le substrat.

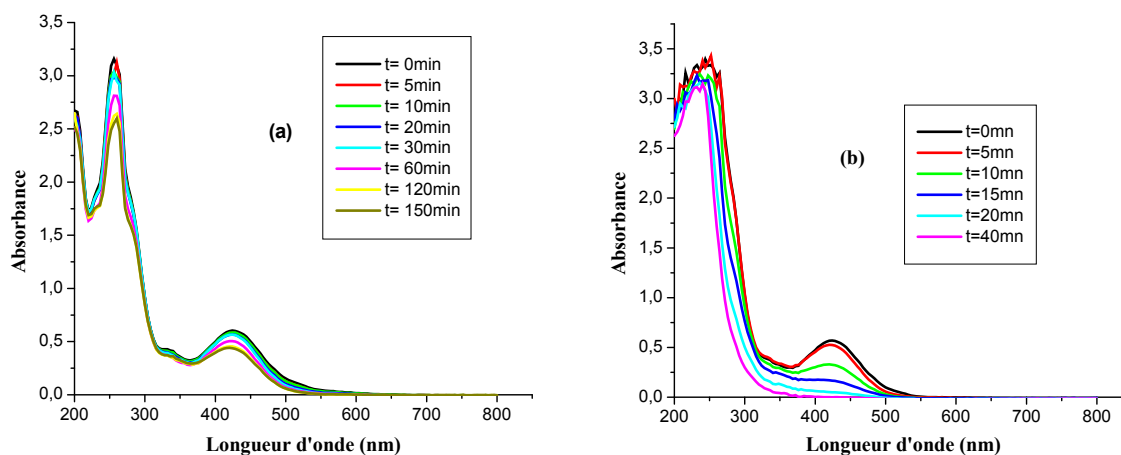


Figure III-26 : Evolution spectrale à 254 nm du processus de décoloration du JA (50ppm) par $S_2O_8^{2-}$ à différentes concentrations ; (a) : $10^{-3}M$, (b) : $10^{-1}M$

III.2.7.3.1. Influence de la concentration en $S_2O_8^{2-}$ et traitement cinétique

L'effet de la concentration initiale du persulfate sur la photooxydation du JA ($S_2O_8^{2-}/UV$) à pH naturel (pH=5) est reporté dans la **Figure (III-27a)**. Nous observons que le taux de l'élimination de ce colorant croît avec l'augmentation de la concentration initiale du persulfate, que les temps de demi-vie ($t_{1/2}$) diminuent et que les vitesses initiales augmentent toujours en fonction de cette croissance. Le taux de l'élimination est pratiquement égal à 100%, pour un temps de réaction de 40 minutes et pour la plus forte concentration du persulfate ($10^{-1}M$). Cette performance peut être attribuée à la réaction complète de $SO_4^{\cdot-}$ vis-à-vis du substrat. Toutefois, une contribution probable des radicaux HO^{\cdot} peut se produire selon l'équation (III.13), rendant ainsi le processus de transformation de ce substrat plus rapide. En revanche, lorsque la concentration en $S_2O_8^{2-}$ est égale à $10^{-3} M$, le taux de la disparition a été trouvé faible: environ 30%, pour un temps de réaction de 150 minutes.

Par ailleurs, la décoloration du JA par $S_2O_8^{2-}/UV$ suit un modèle cinétique du premier ordre pour la concentration en $S_2O_8^{2-}$ égale à $10^{-1} M$ et $10^{-2} M$ (**Figure (III-27b)**) et selon la relation :

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = k t \quad (III-14)$$

Où C_0 : la concentration initiale du substrat

C : la concentration à l'instant t

t : temps alloué à la relation de transformation

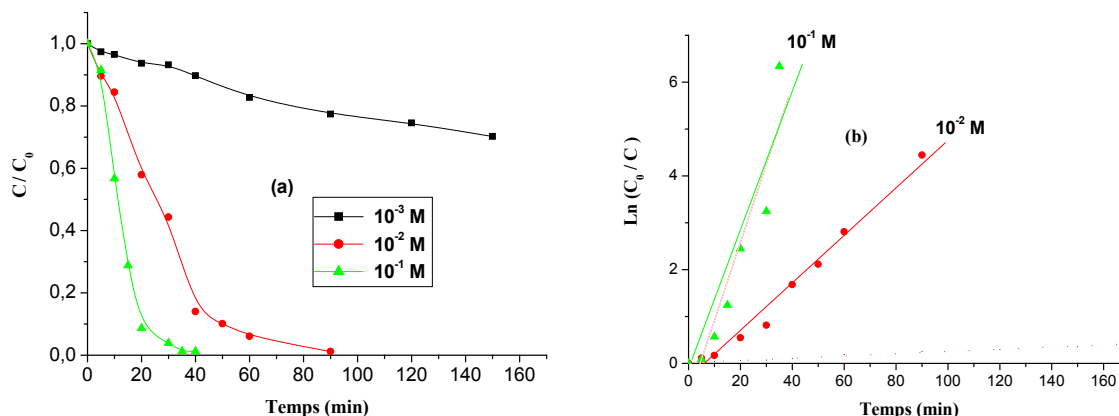


Figure III-27 : Processus de décoloration du JA (50ppm) par $S_2O_8^{2-}/UV$

(a) : Influence de la concentration initiale en $S_2O_8^{2-}$; **(b)** : linéarisation du modèle cinétique utilisé au cours de processus de décoloration du JA (pseudo-premier ordre).

D'après l'examen de la **Figure (III-27b)** et le **Tableau (III-6)**, nous remarquons que les valeurs des constantes cinétiques apparentes (k) croient en même temps que la concentration en persulfate augmente. Ainsi, les pentes obtenues par la représentation de $\ln(C_0/C)$ en fonction du temps, donnent les valeurs de (k) avec un coefficient de corrélation R^2 supérieur à 0,96. Ce qui confirme que cette dégradation est bien décrite par une cinétique apparente d'ordre 1.

Pour nos conditions expérimentales, l'ordre des valeurs de $t_{1/2}$, le rendement d'élimination, les coefficients de corrélation et les constantes cinétiques apparentes sont récapitulées dans ce tableau.

Tableau III-6 : Photooxydation du JA par $S_2O_8^{2-}/UV$ (254 nm). Calcul des pourcentages d'élimination, des coefficients de corrélation, des constantes cinétiques apparentes et du temps de demi- réaction.

$[S_2O_8^{2-}]$ M	Pourcentage de décoloration % (40 min)	$t_{1/2}$ (min)	Coefficient de corrélation R^2	Constante cinétique apparente k_{app} (min^{-1})
10^{-1}	98,76	10.88	0.96079	17.24×10^{-3}
10^{-2}	86	25.20	0.98990	5.07×10^{-3}
10^{-3}	10,31	Non atteint	-	-

III.2.7.3.2. Influence des alcools

Lorsqu'on irradie des solutions JA (50 ppm) / $S_2O_8^{2-}$ (10^{-2} M) à 254 nm en présence de 2% des alcools tels que le tertiobutanol, l'isopropanol et l'éthanol, la cinétique de disparition de JA est inhibée à 47,37 %, 76,54 % et 90,75 % respectivement pour un temps de réaction de 60 minutes (**Figure (III-28)**). Ces résultats confirment que les radicaux HO^\bullet sont majoritairement impliqués dans le processus de dégradation. On peut donc conclure que l'éthanol est le meilleur piègeur de tous.

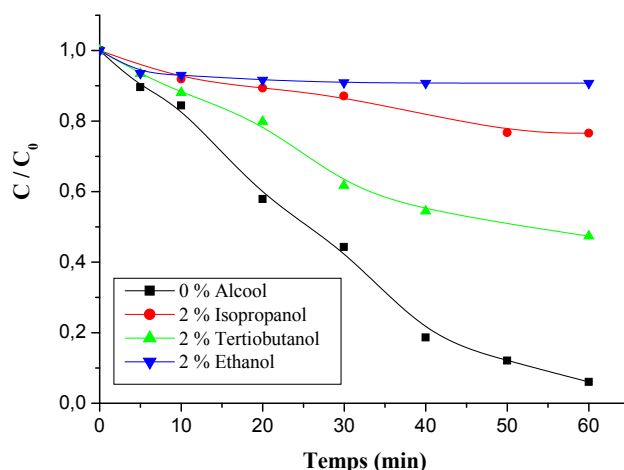


Figure III-28 : Inhibition de l'action des radicaux hydroxyles par les alcools (2 %) dans le système $S_2O_8^{2-}$ / UV (254 nm): [JA]=50 ppm, $[S_2O_8^{2-}] = 10^{-2}$ M.

De plus, l'inhibition totale de l'action de $S_2O_8^{2-}$ sur le JA par l'éthanol confirme que l'oxydation du colorant se fait exclusivement par l'intermédiaire des radicaux $SO_4^{\bullet-}$, HO^\bullet lesquels sont générés par $S_2O_8^{2-}$.

III.2.7.3.3. Influence du pH

L'influence du pH sur la décoloration du JA par $S_2O_8^{2-}$ /UV est représenté dans la **Figure (III-29)**. Nous avons trouvé que la performance de celle-ci augmente avec l'augmentation du pH. Ceci est probablement dû à l'effet de concentration des radicaux actifs dans la solution. Par ailleurs, et en milieu acide (pH = 2), le taux d'élimination est légèrement plus faible que celle obtenue à pH naturel. Ceci est dû à la faible réactivité du radical sulfate vis-à-vis du colorant. Outre cela, on note qu'à pH = 10,5, l'accélération du processus d'oxydation du colorant pourrait être liée à la production importante des radicaux HO^\bullet selon la réaction suivante:



Ainsi, la contribution des radicaux HO^\bullet à ce processus a permis une élimination plus rapide du JA.

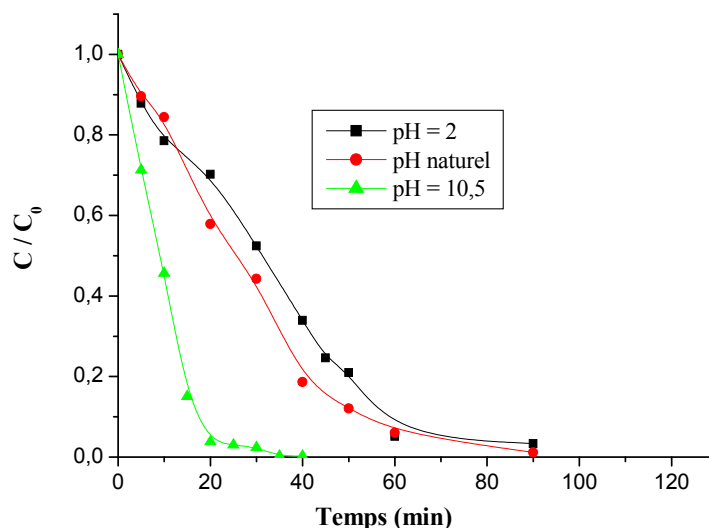
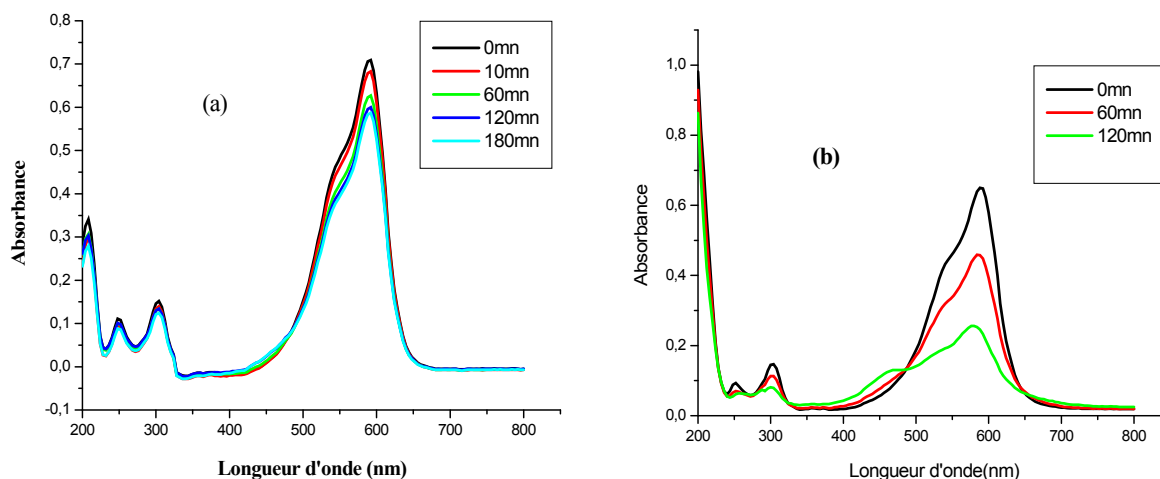


Figure III-29 : Influence du pH sur la dégradation du JA (50ppm) par $S_2O_8^{2-}$ / UV, $[S_2O_8^{2-}] = 10^{-2}$ M.

III.2.7.4. Oxydation du CV par $S_2O_8^{2-}$ / UV

III.2.7.4.1. Oxydation du CV par le persulfate à l'obscurité

L'étude thermique du mélange (CV/ $S_2O_8^{2-}$) nous a permis de prendre en considération les doses du $S_2O_8^{2-}$ nécessaires pour faire apparaître l'efficacité du procédé $S_2O_8^{2-}$ /UV à 254 nm. Pour ce faire, nous avons effectué des mélanges contenant du CV à une concentration fixe (6ppm) et différents concentrations de $S_2O_8^{2-}$: 10^{-2} M, 10^{-3} et 10^{-4} M.



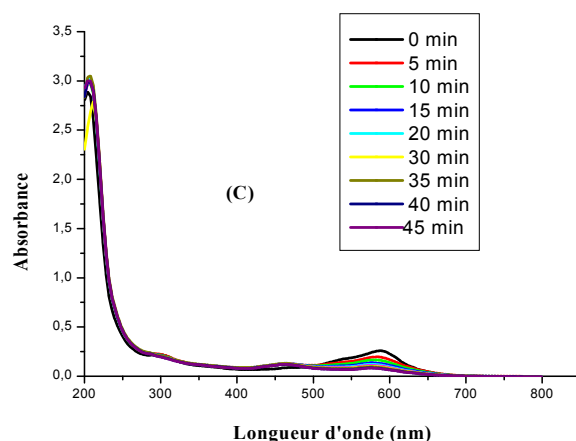


Figure III-30 : Evolution spectrale du processus de décoloration du mélange CV / $S_2O_8^{2-}$, (a) : $[S_2O_8^{2-}] = 10^{-4}$ M, (b) : $[S_2O_8^{2-}] = 10^{-3}$ M, (c) : $[S_2O_8^{2-}] = 10^{-2}$ M, $[CV] = 6$ ppm.

D'après les résultats présentés sur la **Figure (III-30a,b,c)**, nous avons constaté une certaine sensibilité de ce colorant vis-à-vis au persulfate. En absence de la lumière, le persulfate agit sur le CV de manière plus rapide aux fortes concentrations (10^{-2} M). En effet le taux de dégradation du CV en présence du persulfate, est de l'ordre de : 17 % (10^{-4} M) au bout de 180 minutes, de 66 % (10^{-3} M) après 120 minutes de réaction et de 80 % (10^{-2} M) au bout de 45 minutes.

Donc nous pouvons conclure que le colorant n'est pas sensible à des concentrations faibles en $S_2O_8^{2-}$ (10^{-4} M). Par contre pour les fortes concentrations, le CV a été sensible au $S_2O_8^{2-}$ où nous avons observé des diminutions importantes de la densité optique dans la bande la plus intense. Cette étude thermique, nous a permis de prendre en considération les doses de ce composé afin de faire apparaître l'efficacité propre du procédé $S_2O_8^{2-}/UV$.

III.2.7.4.2. Influence de la concentration du persulfate dans le processus de la dégradation par $S_2O_8^{2-} / UV$ à 254 nm

L'effet des différentes concentrations en $S_2O_8^{2-}$ (10^{-2} M, 10^{-3} M, 10^{-4} M, et 10^{-5} M) sur la cinétique de disparition du CV (6 ppm) par le procédé $S_2O_8^{2-} / UV$ (254 nm) est présenté sur la **Figure (III-31a)**.

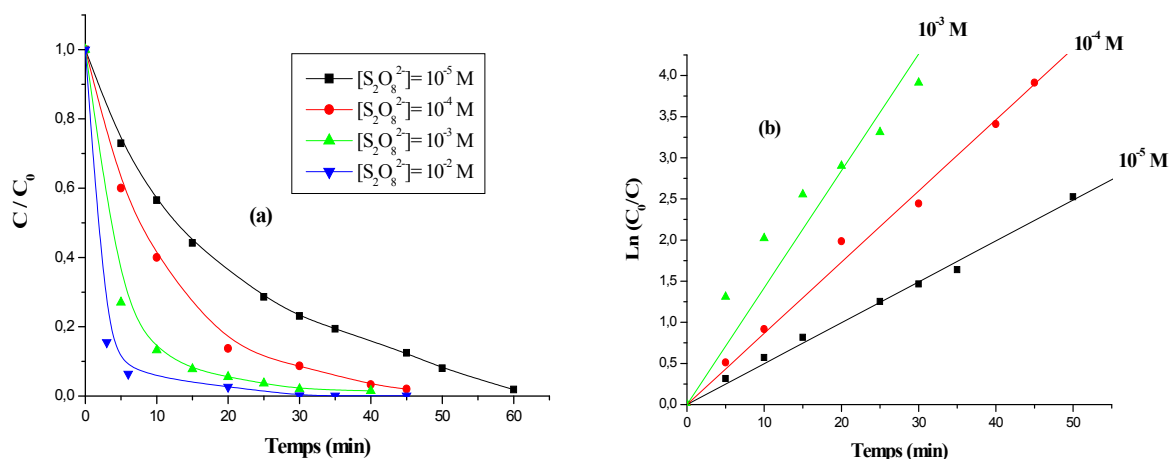


Figure III-31 : Processus de décoloration du CV (6ppm) par $S_2O_8^{2-}/UV$

(a) : Influence de la concentration initiale en $S_2O_8^{2-}$; **(b)** : linéarisation du modèle cinétique utilisé au cours de processus de décoloration du CV

Nous observons que le procédé $S_2O_8^{2-}/UV$ est nettement plus efficace que la photolyse directe et par l'oxydation en présence du persulfate seul. Cette efficacité croit considérablement avec la dose du persulfate introduite initialement et nous remarquons aussi une diminution de temps de demi-vie ($t_{1/2}$).

Le processus de décoloration du CV par $S_2O_8^{2-}/UV$ est décrit correctement par une cinétique apparente d'ordre 1 (**Figure III-31b**) dont les constantes apparentes, le taux de disparition du CV, $t_{50\%}$, les coefficients de corrélation sont consignés dans le **Tableau III-7**.

Tableau III-7 : Photooxydation du CV par $S_2O_8^{2-}/UV$ (254 nm). Calcul des pourcentages d'élimination, des coefficients de corrélation, des constantes cinétiques apparentes et du temps de demi- réaction.

$[S_2O_8^{2-}]$ M	Pourcentage de décoloration % (40 min)	$t_{1/2}$ (min)	Coefficient de corrélation R^2	Constante cinétique apparente k_{app} (min^{-1})
10^{-2}	99,9	1,64	-	-
10^{-3}	98,5	3,67	0,97416	$14,21 \times 10^{-2}$
10^{-4}	96,690	7,37	0,99675	$8,66 \times 10^{-2}$
10^{-5}	84,33	12,55	0,99773	$4,97 \times 10^{-2}$

III.2.7.4.3. Influence du pH sur le procédé $S_2O_8^{2-}/UV$

Des expériences ont été réalisées en présence du $S_2O_8^{2-}/UV$ pour différentes valeurs de pH (pH= 2, pH naturel et pH =10) et à une concentration du persulfate égale à 10^{-4} M.

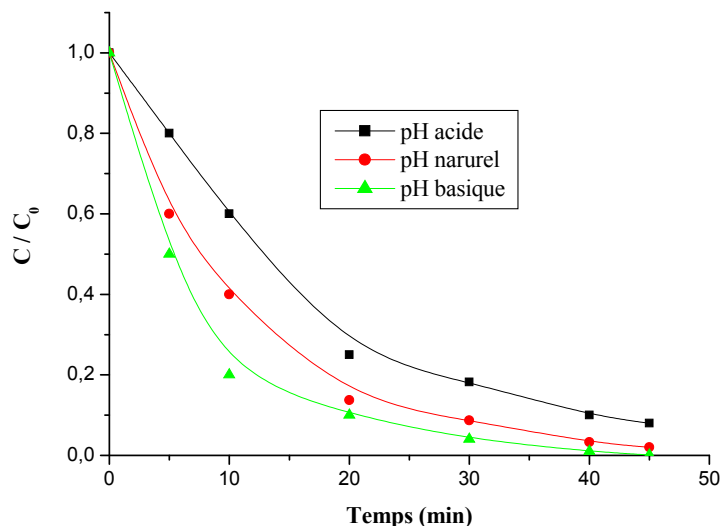


Figure III-32 : Effet du pH sur la disparition du CV par $S_2O_8^{2-}/UV$.

$$[CV] = 6 \text{ ppm}, [S_2O_8^{2-}] = 10^{-4} \text{ M.}$$

Les résultats obtenus (**Figure III-32**), ont montré que le meilleur rendement d'élimination du colorant est en milieu basique (99%) comparativement à celui obtenu en milieu acide (90%) et en milieu neutre (96,7%) pour un temps de réaction égal à 40 minutes. La performance de ce procédé à pH basique, est attribuée aux radicaux HO^\bullet qui sont prédominants dans ce milieu :



En milieu acide, ce rendement qui est un peu plus faible, pourrait être expliqué par la réactivité sélective du radical $SO_4^{\bullet-}$ [27].

III.2.8.4.4. Influence de l'ajout des alcools sur l'efficacité du procédé $S_2O_8^{2-}/UV$

Comme avec les autres procédés, nous nous sommes proposé de tester un des alcools en l'occurrence le tertiobutanol, sur son rôle de piège à radicaux joué lors de la photooxydation du CV (6 ppm) par le procédé $S_2O_8^{2-}/UV$. Les résultats représentés dans la **Figure (III-33)**, ont montré un taux d'inhibition l'ordre de 26,74% pour une concentration donnée de tertiobutanol (2% v/v).

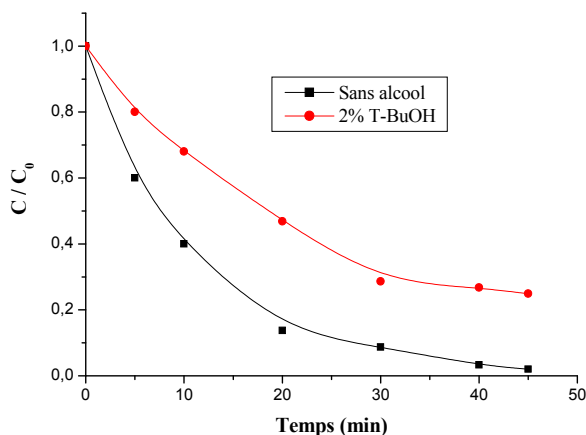


Figure III-33 : Effet de l'ajout de tertibutanol sur la disparition du CV par $S_2O_8^{2-}/UV$.
 $[CV] = 6 \text{ ppm}$, $[S_2O_8^{2-}] = 10^{-4} \text{ M}$.

Conclusion

- En l'absence de lumière, le $S_2O_8^{2-}$ ne présente aucune sensibilité vis-à-vis du JA, par contre en présence du CV, une certaine sensibilité est constatée.
- La photooxydation des deux colorants par le procédé $S_2O_8^{2-}/UV$ a permis la production du radical sulfate.
- le procédé $S_2O_8^{2-}/UV$ a des capacités similaires à celles du procédé de H_2O_2/UV pour la dégradation du JA et du CV.
- La réaction est accélérée par couplage avec la lumière, par l'augmentation de la concentration en $S_2O_8^{2-}$ et par l'augmentation du pH.
- L'ajout des alcools inhibe la dégradation des deux colorants (JA et CV) par un piégeage efficace des radicaux HO^\bullet .

III.2.8. Etude du système $H_2O_2/S_2O_8^{2-}/UV$ dans le processus de dégradation des deux colorants

Une série d'expériences sont réalisés pour étudier la dégradation des deux colorant (JA et CV) par le système $S_2O_8^{2-}/H_2O_2/UV$ à 254 nm (**Figure III-34a,b**).

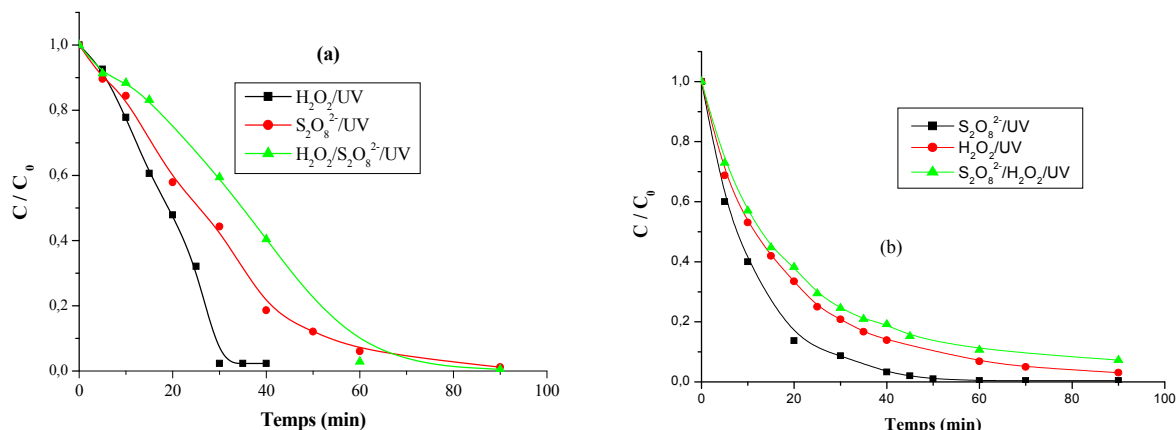


Figure III-34 : Comparaison de la décoloration des deux colorants par différents procédés $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{UV}$ et $\text{H}_2\text{O}_2/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{UV}$. **(a):** $[\text{JA}] = 50 \text{ ppm}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] = 10^{-2} \text{ M}$.
(b): $[\text{CV}] = 6 \text{ ppm}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] = 10^{-4} \text{ M}$.

L'addition simultanée de $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ et H_2O_2 à la même concentration (10^{-2} M pour le JA et 10^{-4} M pour le CV) et sous irradiation UV, conduit à une diminution de la disparition des deux colorant (JA et CV) comparativement à celle obtenue avec $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ et $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{UV}$ séparément (**Figure III-34a,b**). Les pourcentages de la dégradation des deux substrats par $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{UV}$ et $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ pour un temps de réaction de 40 minutes, sont respectivement de : 97,68 %, 81,37 % et 60 % pour le JA, et pour le CV de : 86,11 %, 96,70 % et 80,83 %. Ces résultats peuvent être expliqués, en premier lieu, par une compétition de la lumière émise entre H_2O_2 et $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ qui peut ralentir la production des deux radicaux et en second lieu par une différence de réactivité de HO^\bullet (agissant sans discrimination) et $\text{SO}_4^{\bullet-}$ (agissant avec une grande sélectivité).

III.2.9. Etude du système $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{Fe}^{2+}/\text{UV}$ au cours de décoloration du JA

III.2.9.1. Influence de la concentration initiale de $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ en absence de lumière

Dans le but d'évaluer le rôle joué par la concentration initiale du persulfate lors du traitement par $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{Fe}^{2+}$ (en absence de lumière), nous avons réalisé une série d'expériences en gardant tous les autres paramètres constants comme : la concentration initiale du colorant qui est égale à 50ppm, la concentration initiale de Fe^{2+} qui est égale à 10^{-4} M et le pH de la solution qui est égale à 3. L'influence du persulfate a été étudiée en faisant varier sa concentration initiale telles que : 10^{-4} M , 10^{-3} M , 10^{-2} M et $2 \cdot 10^{-1} \text{ M}$. D'après la **Figure (III-35)**, on conclue qu'il s'est produit une élimination pour des fortes concentrations en persulfate (10^{-2} M et $2 \cdot 10^{-1} \text{ M}$). Cependant, on observe une très faible élimination du JA pour les faibles concentrations de l'oxydant comme 10^{-4} M et 10^{-3} M (**Figure III-35**).

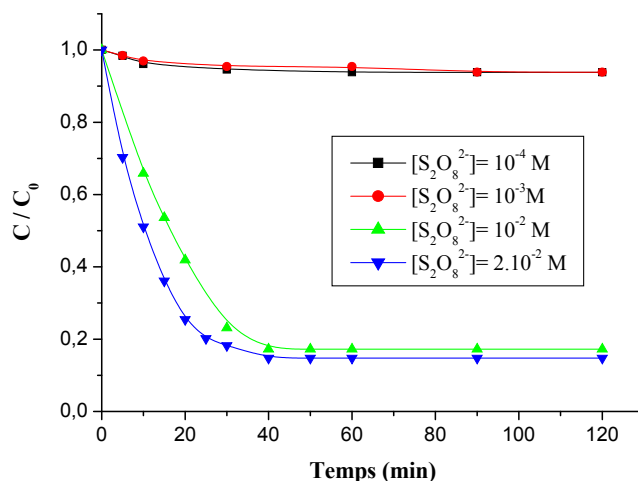


Figure III-35 : Influence de la concentration initiale de $S_2O_8^{2-}$ sur l'élimination du JA par le système $S_2O_8^{2-}/Fe^{2+}$: $[JA]=50ppm$; $[Fe^{2+}]=10^{-4}M$

Les résultats reportés sur la **Figure (III-35)**, montrent qu'en présence de persulfate et de $Fe(II)$ en absence de la lumière, la vitesse de dégradation augmente, particulièrement pour les deux concentrations les plus élevées soient : $10^{-2}M$ et $2 \cdot 10^{-2}M$, au bout de 40 minutes où le taux de dégradation atteint est de l'ordre de 82,76 % et 91 %.

On peut conclure :

- qu'en absence de lumière UV, le taux d'élimination du JA est pratiquement nul pour les basses concentrations en $S_2O_8^{2-}$ et très élevé pour les concentrations les plus fortes. Ce fait pourrait être attribué à la génération des radicaux $SO_4^{\bullet-}$ produits par la décomposition du persulfate catalysée par le Fe^{2+} .

III.2.9.2. Influence de la concentration initiale de Fe^{2+} en absence de lumière

Dans ce paragraphe, nous avons étudié l'influence de la concentration initiale en Fe^{2+} sur la cinétique de dégradation du JA (50ppm) dans le système $S_2O_8^{2-}/Fe^{2+}$. Nous avons fixé la concentration du $S_2O_8^{2-}$ à $10^{-2}M$ et nous avons varié celles de Fe^{2+} de $2 \cdot 10^{-4}M$ à $10^{-5}M$. Les résultats obtenus sont reportés dans la **Figure (III-36)**.

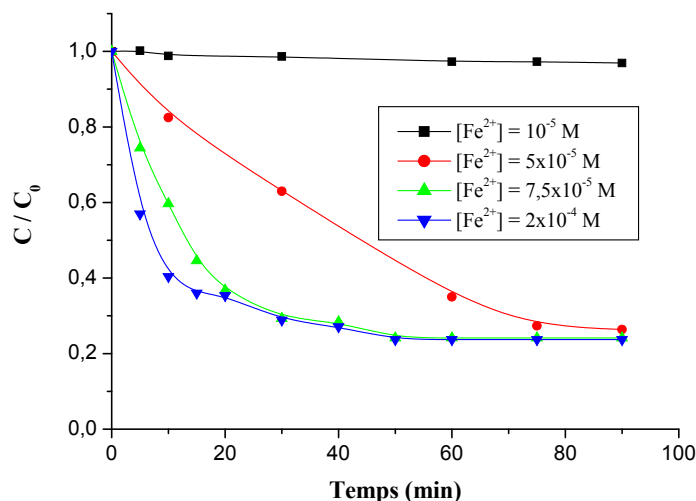


Figure III-36 : Influence de la concentration initiale de Fe^{2+} sur la décoloration du JA par le système $S_2O_8^{2-}/Fe^{2+}$: $[JA]=50$ ppm ; $[S_2O_8^{2-}]=10^{-2}$ M

En examinant cette figure, on constate qu'une augmentation de la dose en Fe^{2+} de 10^{-5} M à 2×10^{-4} M, engendre un accroissement de l'efficacité de ce système en absence de lumière. Une meilleure dégradation est obtenue pour une concentration de 2×10^{-4} M après 40 minutes de réaction. A ce temps, les taux d'élimination obtenus sont de : 2,33%, 46,21%, 71,6% et 72,87 % pour des concentrations en fer(II) égale à 10^{-5} M, 5×10^{-5} M, $7,5 \times 10^{-5}$ M et 2×10^{-4} M respectivement et où la réaction d'activation du sulfate par le fer ferreux se produit selon les réactions suivantes [28]:



Cette équation traduit la réaction du radical sulfate avec le fer ferreux et engendre la régénérescence de Fe^{3+} .

L'addition donc de ces équations aboutit à la réaction stœchiométrique finale illustrant bien l'activation du sulfate par Fe^{2+} :



III.2.9.3. Oxydation du JA par le couplage $S_2O_8^{2-}/Fe^{2+}/UV$

III.2.9.3.1. Influence de la concentration initiale de $S_2O_8^{2-}$ et de Fe^{2+} sur la dégradation du JA par $S_2O_8^{2-}/Fe^{2+}/UV$

La **Figure (III-37)** décrit la décoloration de la solution du JA lors de sa photooxydation par le système $S_2O_8^{2-}/Fe^{2+}/UV$ à 254 nm. La disparition du substrat a été suivie à pH= 3 en fonction du temps et pour différentes conditions initiales en réactifs ($S_2O_8^{2-}$, Fe^{2+}).

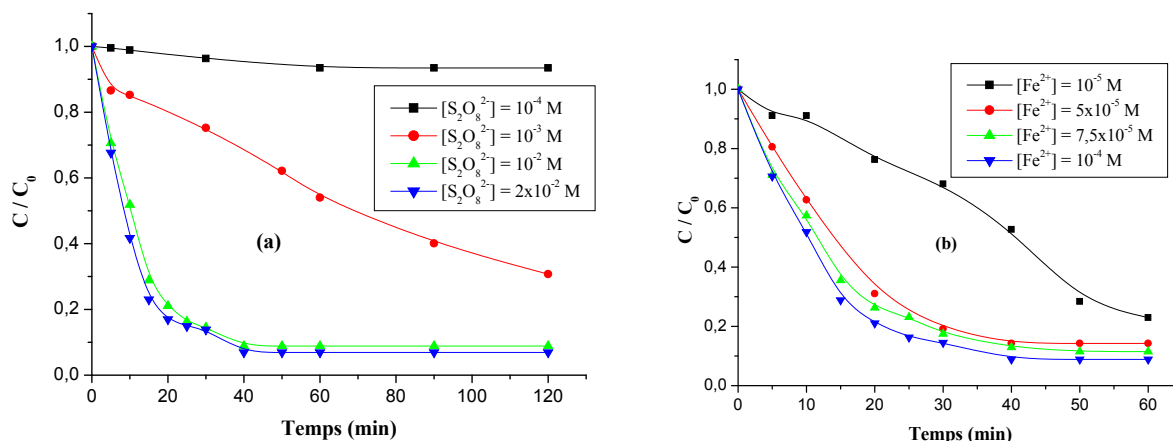


Figure III-37 : Influence de la concentration initiale de $S_2O_8^{2-}$ et Fe^{2+} sur la décoloration du JA par le système $S_2O_8^{2-}/Fe^{2+}/UV$ à 254 nm : **a)** $[JA]=50$ ppm ; $[Fe^{2+}]=10^{-4}M$; pH= 3 ; **b)** $[JA]=50$ ppm ; $[S_2O_8^{2-}]=10^{-2} M$; pH= 3.

L'examen des résultats obtenus par la **Figure (III-37a)** montre :

- que le taux d'oxydation du JA augmente lorsque la concentration initiale en persulfate augmente.
- que la transformation du JA (50ppm) pour les faibles concentrations en $S_2O_8^{2-}$ ($10^{-4} M$) est lente.
- que les taux de décoloration obtenus au bout de 40 minutes pour les concentrations $10^{-4} M$, $10^{-3} M$, $10^{-2} M$ et $2 \times 10^{-2} M$ sont de l'ordre de : 4,67, 31,67%, 91,15% et 93,26 % respectivement.
- qu'une élimination presque totale est constatée pour les concentrations élevées grâce à une production plus importante des radicaux $SO_4^{\cdot-}$.

Par ailleurs, en se reportant à la **Figure (III-37b)**, on observe :

- qu'une amélioration appréciable de la vitesse d'élimination du JA est obtenue grâce à l'introduction d'une faible quantité de Fe^{2+} dans le milieu réactionnel.
- que l'application du système $S_2O_8^{2-}/Fe^{2+}/UV$ au traitement du JA, a démontré son efficacité pour la dégradation des colorants azoïques [28].

Par ailleurs la réaction entre les radicaux sulfates et le JA suit bien une cinétique apparente du premier ordre (Figure III-38a,b).

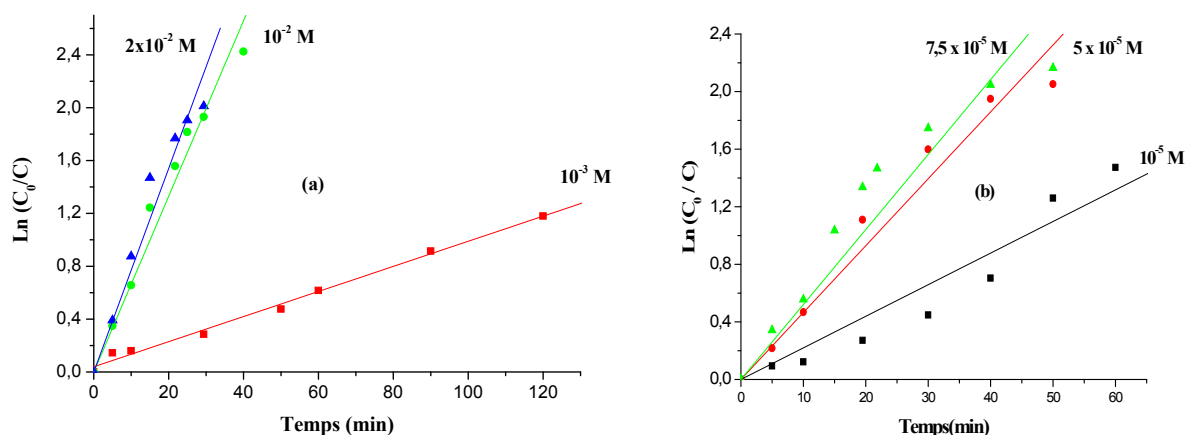


Figure III-38 : Détermination de la constante cinétique apparente de la vitesse du premier ordre du JA (50 ppm) par le système $S_2O_8^{2-}/Fe^{2+}/UV_{254\text{ nm}}$. **a)** Influence de la concentration initiale de $S_2O_8^{2-}$; $[Fe^{2+}]=10^{-4}M$, **b)** Influence de la concentration initiale de Fe^{2+} ; $[S_2O_8^{2-}]=10^{-2}M$.

Les paramètres caractérisant l'élimination du JA par le procédé $S_2O_8^{2-}/Fe^{2+}/UV$ (représentés par $t_{1/2}$ et k_{app}) sont rassemblés dans le **Tableau (III-8)**.

Tableau III-8 : Constantes de vitesse et temps de demi-vie pour différentes concentrations $S_2O_8^{2-}$ et Fe^{2+} pour l'oxydation du JA par le système $S_2O_8^{2-}/Fe^{2+}/UV_{254\text{ nm}}$.

$[S_2O_8^{2-}]$ M	$[Fe^{2+}]$ M	$t_{1/2}$ (min)	Constante cinétique apparente (min^{-1})	Coefficient de corrélation R^2
10^{-3}	10^{-4}	67,4	$9,50 \times 10^{-3}$	0,99638
10^{-2}		10,61	$6,64 \times 10^{-2}$	0,98740
2×10^{-2}		8,41	$7,70 \times 10^{-2}$	0,97944
10^{-2}	10^{-5}	40,43	$2,19 \times 10^{-2}$	0,97165
	5×10^{-5}	13,90	$4,64 \times 10^{-2}$	0,98230
	$7,5 \times 10^{-5}$	11,71	$5,21 \times 10^{-2}$	0,9634

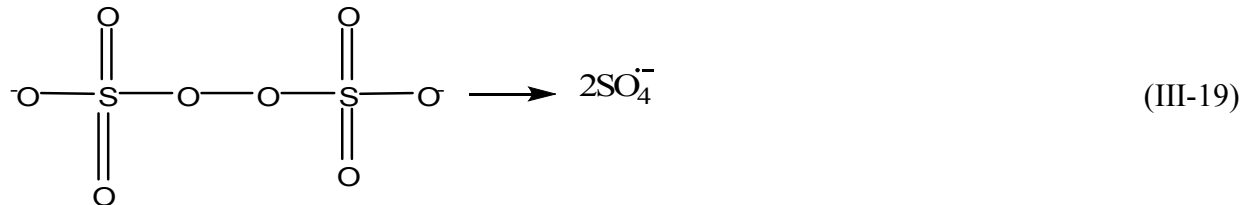
III.2.10. Oxydation du JA par le système $S_2O_8^{2-}/$ Chaleur

III.2.10.1. Production du radical anion sulfate ($SO_4^{\cdot-}$) en absence de lumière

Il est possible de produire des radicaux sulfates en absence de lumière et en utilisant la chaleur [29]. Cette méthode a été largement étudiée et a été considérée comme très efficace [3,30]. Ce processus (l'activation thermique du persulfate en solution aqueuse) est basé sur la

coupure homolytique de la liaison O-O pour produire $\text{SO}_4^{\bullet-}$ à des températures relativement élevées.

Il a été reporté par la littérature, que cette coupure conduit à la formation de deux radicaux $\text{SO}_4^{\bullet-}$ (réaction III-19) :



Une fois que les radicaux sulfate sont produits par l'effet de la chaleur, ils peuvent réagir avec le colorant par une série de réactions radicalaire en chaîne. Ainsi, le processus de décoloration du colorant est obtenu selon le mécanisme suivant (Eqs. (III-20)-(III-28)) [25, 31]:



Shiyang et al [32], Price et Clifton [33] ainsi que Kolthof et Miller [34] rapportent que cette rupture homolytique nécessite une énergie d'activation de l'ordre de 120 à 140 kJ/mol et qu'elle pourrait s'accroître avec la température.

III.2.10.2. Influence de la température dans le processus de dégradation du JA

Des expériences, ont été conduites, sur des mélanges du JA (50 ppm)/ $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ (10^{-2} M) aux températures suivantes : 20°C, 30°C, 40°C, 50°C et 60°C. Les résultats montrés dans la **Figure (III-39)**, montrent que la vitesse de la réaction de $\text{SO}_4^{\bullet-}$ avec le substrat, est négligeable à température ambiante (20°C) et également à 30°C. Ce résultat peut être attribué à la réaction de décomposition non catalysée du persulfate, révélant ainsi un non-clivage de la liaison O-O.

En revanche, lorsque le persulfate en solution aqueuse est chauffé à 40 °C, le taux d'élimination du substrat est environ 60% pour un temps de réaction de 180 minutes. En outre, le taux de disparition du JA atteint 100% à 50 °C et à 60 °C, pour un temps de réaction de 160 minutes et de 110 minutes, respectivement. Ce qui démontre le rôle de la chaleur dans le processus de décoloration du substrat.

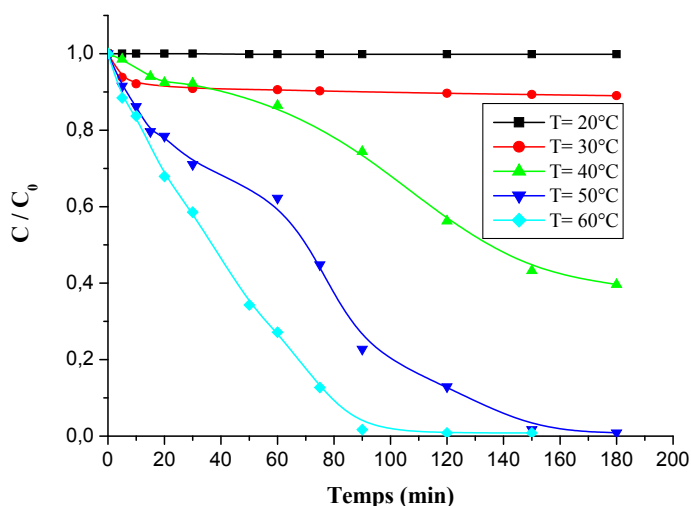


Figure III-39 : Influence de température sur l'oxydation du JA (50ppm) avec $S_2O_8^{2-}$ (10^{-2} M) en absence de lumière : T = 20°C, 30°C, 40°C, 50°C, 60°C.

III.2.10.3. Traitement cinétique : calcul de l'énergie d'activation

Les résultats de ce rendement d'élimination, obtenu à cette température maximale, paraissent être liés à la valeur de l'énergie d'activation, laquelle est calculable par la loi d'Arrhenius, définie par la relation suivante :

$$k=A.\exp (-E_a/RT)$$

Où

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.

L'équation donne : $\ln k=(\ln A)-(E_a/RT)$.

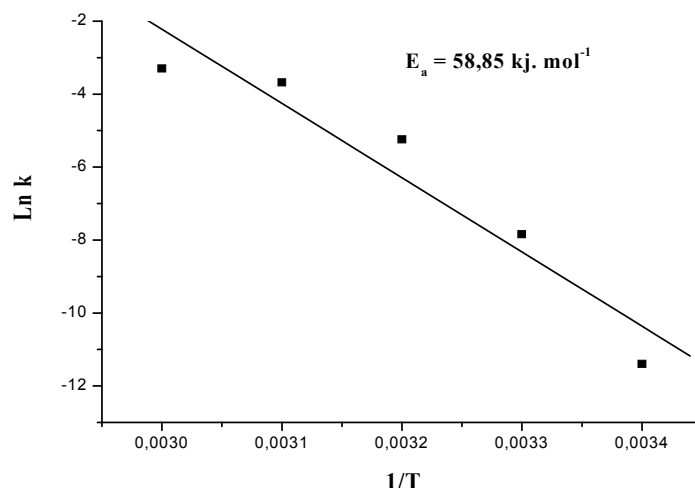


Figure III-40 : Détermination de l'énergie d'activation du JA par l'application de la loi d'Arrhenius

La **Figure (III-40)** 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 a permis de déterminer l'énergie d'activation apparente. La valeur de cette énergie d'activation est de l'ordre de $58,85 \text{ KJ mol}^{-1}$. Cependant, la différence de valeur par rapport à celle fournie par la littérature, pourrait être attribuée à la nature du substrat.

Conclusion

Il convient de mentionner qu'en absence de lumière, le persulfate est activé à des températures élevées pour produire les radicaux $\text{SO}_4^{\bullet-}$, Ce qui donne une dégradation rapide du substrat pour la température la plus élevée (60°C) et pour un temps de réaction de 100 minutes.

III.2.11. Décoloration du JA et du CV par les procédés Fenton et Photo-Fenton

III.2.11.1. Procédé Fenton

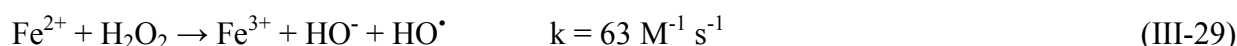
En avril 1876, Fenton décrit la formation d'un composé coloré obtenu après avoir mélangé de l'acide tartrique avec du peroxyde d'hydrogène et du fer ferreux en faible concentration. Il note par ailleurs que l'ajout de fer ferrique à la place de fer ferreux, ne conduit à aucun composé coloré. Cette coloration devrait résulter de la formation d'un complexe entre le fer et un produit d'oxydation de l'acide tartrique. En 1894, Fenton établit la formule moléculaire de ce produit d'oxydation et en déduit sa structure deux années plus tard. Par la suite, une étude a montré que le mélange H_2O_2 et sel ferreux (le réactif de Fenton), pouvait efficacement oxyder une large variété de substrats organiques [35].

La formation des radicaux hydroxyles est à la base du processus le plus souvent envisagé. La réaction de Fenton constitue un procédé d'oxydation avancée applicable au traitement des eaux contaminées par des polluants organiques [36-38].

Beaucoup d'études ont déjà montré que ce procédé était relativement efficace pour dégrader certains colorants textiles. Nous avons donc recherché les conditions permettant l'oxydation des colorants en produits éventuellement moins toxiques et plus biodégradables que les composés parents où le but visé est de réduire la toxicité globale et d'augmenter la biodégradabilité [39,41].

Dans cette partie de notre travail, nous avons étudié l'oxydation des solutions colorées (JA et CV) par le procédé Fenton (H_2O_2/Fe^{2+}), à température ambiante et à un pH aux alentours de 3 pour éviter la précipitation de fer ferreux. Ce travail est conduit dans le but de vérifier l'efficacité de ce système sur la dégradation des colorants étudiés.

Les réactifs mis en œuvre au cours de la réaction sont le fer ferreux (Fe^{2+}), préparé à partir du produit $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ et le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2). L'oxydation d'ion Fe^{2+} par le H_2O_2 conduit à la formation du radical HO^\bullet suivant la réaction de Fenton :



III.2.11.1.1. Possibilité de formation de complexe : colorants / Fe^{2+}

Afin de faire apparaître la performance du procédé Fenton, nous avons vérifié la possibilité d'avoir une complexation entre le fer (II) et les deux colorants pris séparément.

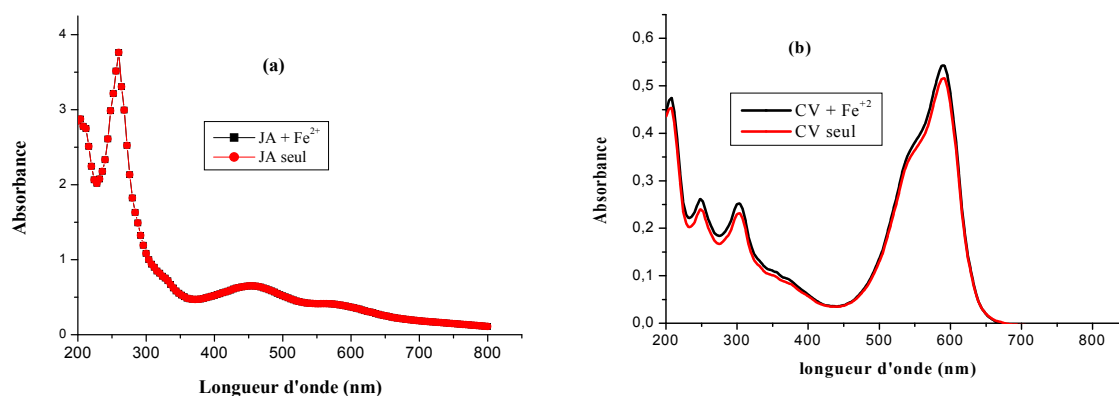


Figure III-41 : Comparaison des spectres d'absorption UV-Visible du colorant seul et en présence du Fe^{+2} (10^{-4} M). a) Jaune d'alizarine (50ppm) ; b) Cristal violet (6ppm).

Les résultats reportés dans la **Figure (III-41a,b)**, montrent que les deux colorants ne se complexent pas avec le Fe^{2+} . Par ailleurs, on rappelle également que la sensibilité du JA et du

CV vis-à-vis du peroxyde d'hydrogène a été étudiée (paragraphe III.2.5.2). Dans ces conditions, les résultats expérimentaux n'ont abouti à aucune réaction.

III.2.11.1.2. Influence du rapport $[\text{H}_2\text{O}_2] / [\text{Fe}^{2+}]$ sur la décoloration du JA et du CV

Une oxydation optimale du substrat peut être obtenue si la consommation des radicaux hydroxyles se produit par les réactifs eux-mêmes, c'est-à-dire par le peroxyde d'hydrogène et par l'ion ferreux. Ceci implique que, ni le peroxyde d'hydrogène, ni l'ion ferreux ne doivent être surdosés afin que la quantité maximale de ces radicaux soit disponible pour oxyder les polluants organiques. D'autre part, le rapport $[\text{H}_2\text{O}_2] / [\text{Fe}^{2+}]$ doit être optimisé. En effet, en présence d'un excès d'ions Fe^{2+} par rapport au peroxyde d'hydrogène, il peut y avoir un arrêt rapide des réactions et de plus, le fer(III) généré en excès peut s'hydrolyser et former des précipités si le pH n'est pas contrôlé. Par contre, en présence d'un excès de peroxyde d'hydrogène par rapport aux ions ferreux, l'oxydation chimique est favorisée en raison de la régénération possible du fer ferreux [42]. Du fait de ces données, nous avons étudié l'influence de la concentration initiale en H_2O_2 sur la cinétique de dégradation des deux colorants (JA et CV) dans le système Fenton et à $\text{pH}=3$, pour une concentration fixe en Fe^{2+} à 10^{-4} M et où nous avons varié celles de H_2O_2 pour les deux colorants : 10^{-4} M, 5×10^{-4} M, 10^{-3} M, 2×10^{-3} M, 5×10^{-3} M et 7×10^{-3} M pour le JA et 5×10^{-5} M, 10^{-4} M, 2×10^{-4} M, 5×10^{-4} M pour le CV. Les résultats obtenus et présentés dans la Figure (III-42a,b), montrent clairement l'efficacité du procédé Fenton dans le processus de dégradation des deux composés.

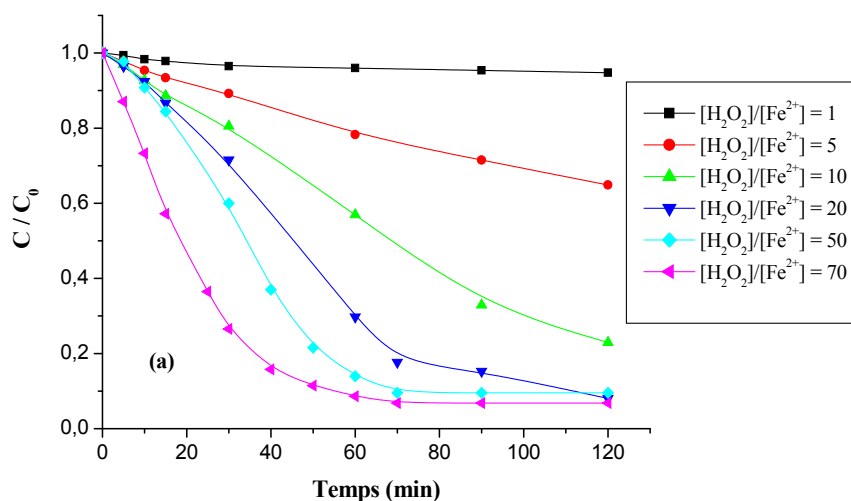


Figure III-42a : Influence du rapport $[\text{H}_2\text{O}_2] / [\text{Fe}^{2+}]$ sur la décoloration du JA par le procédé Fenton : $[\text{JA}] = 50 \text{ ppm}$; $[\text{Fe}^{2+}] = 10^{-4}$ M ; $\text{pH} = 3$.

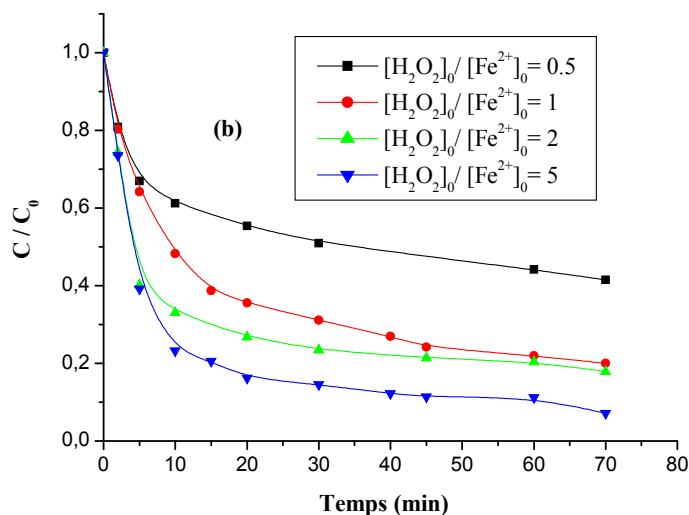


Figure III-42b : Influence du rapport $[H_2O_2] / [Fe^{2+}]$ sur la décoloration du CV par le procédé Fenton : $[CV]= 6\text{ppm}$; $[Fe^{2+}]=10^{-4}\text{ M}$; $\text{pH}= 3$.

De cette figure, on constate qu'une augmentation de la dose en H_2O_2 de 10^{-4} M à 7×10^{-3} pour le JA et de $5 \times 10^{-5}\text{ M}$ à 5×10^{-4} pour le CV, engendre un accroissement de l'efficacité du procédé Fenton où la vitesse de décoloration augmente en fonction du rapport $[H_2O_2] / [Fe^{2+}]$.

La vitesse de décoloration du JA et CV, pour un rapport en $[H_2O_2] / [Fe^{2+}]$ égale à 70 (pour le JA) et à 5 (pour le CV), est meilleure que celle obtenue par rapport aux autres. En effet, la dégradation obtenue est presque complète au bout de 70 minutes, temps qui correspond à une décoloration de 93,2 % pour une valeur du rapport égale à 70 pour le JA et de 92,8 % pour une valeur du rapport égale à 5 pour le CV. Ce résultat est conforme à nos prévisions car le H_2O_2 est la principale source des espèces oxydantes où une augmentation de sa concentration entraîne l'accélération de la réaction. De plus, ce résultat qui est comparable au nôtre, est rapporté par plusieurs auteurs [43,45].

III.2.11.2. Procédé Photo-Fenton en lumière artificielle

D'après la littérature il s'est avéré que la combinaison du procédé Fenton aux rayons UV (photo-Fenton) augmente l'efficacité de ce dernier [46,48]. Sur cette base, nous avons décidé d'étudier l'effet des irradiations UV artificiels et solaires sur les solutions de colorants traités par le procédé photo-Fenton.

Plusieurs travaux [49-52] ont montré que l'efficacité du procédé de photo-Fenton dépendait des concentrations du peroxyde d'hydrogène et du fer ($[H_2O_2] / [Fe^{2+}]$) qui sont les seuls réactifs

utilisés dans ce système où le pH optimal pour la production des radicaux hydroxyles est égal à 3 [49,52,53,54].

III.2.11.2.1. Influence du rapport $[H_2O_2] / [Fe^{2+}]$ sur le procédé Photo-Fenton

Comme nous l'avons mentionné précédemment, le rapport des concentrations ($[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$) est un paramètre important du procédé photo-Fenton. Pour clarifier l'effet de ce rapport et déterminer sa valeur optimale, l'efficacité du procédé à éliminer les deux colorants (JA et CV) en solution aqueuse, a été étudiée pour différents rapports. Tous les autres paramètres comme : la température et le pH ont été maintenus constants (pH=3 et température ambiante) pendant les différentes expériences.

Pour étudier l'efficacité du système $Fe^{2+}/H_2O_2/UV_{254nm}$ à dégrader les deux substrats, nous avons irradiés à 254nm la solution du JA (50ppm) et CV (6ppm) séparément, en présence de Fe^{2+} ($10^{-4}M$) et des rapports tel que : $[H_2O_2]/[Fe^{2+}] = 10, 20, 50$ et 70 pour le JA et un rapport égal à $0,5, 1, 2$ et 5 pour le CV).

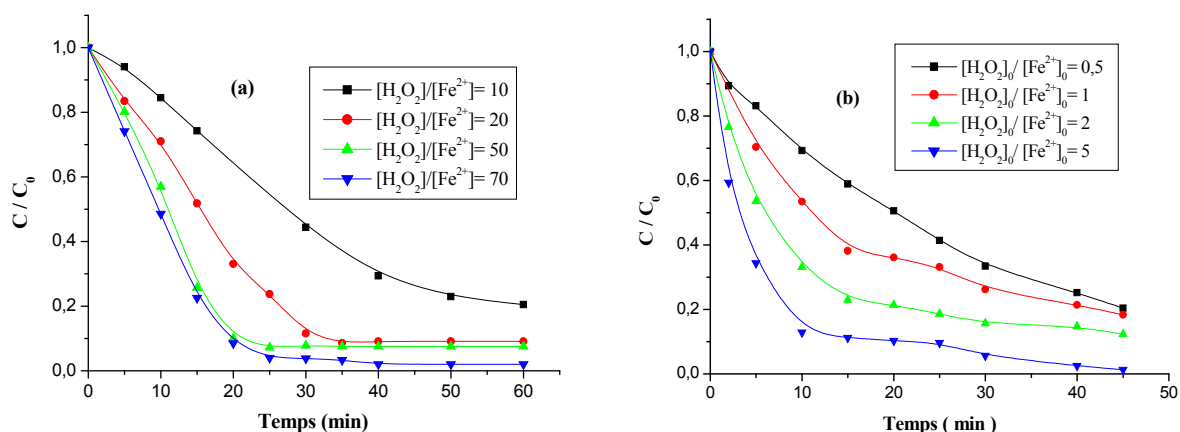


Figure III-43 : Influence de la concentration initiale de H_2O_2 sur la décoloration de deux colorants par le procédé Photo-Fenton à 254 nm, a) [JA]= 50ppm ; $[Fe^{2+}] = 10^{-4} M$; pH=3.

b) : [CV]= 6ppm ; $[Fe^{2+}] = 10^{-4} M$; pH= 3.

La vitesse d'élimination des deux colorants 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 le rapport 70 pour le JA et le rapport 5 pour le CV (**Figure III-43a,b**).

Nous observons que les taux de dégradation pour le JA et le CV sont très élevés et sont de l'ordre de 98 % après 40 minutes et de 98,75 % au bout de 45 minutes, respectivement.

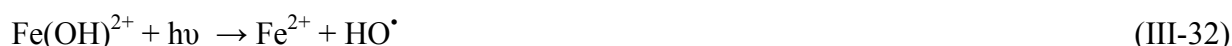
L'accélération relative de l'élimination des deux colorants par le procédé photo-Fenton à 254 nm peut être attribué à la production supplémentaire des radicaux hydroxyles HO^\bullet lesquels sont générés, principalement, par photolyse de H_2O_2 à ce rayonnement.

En solution aqueuse, à pH = 3, l'espèce prédominante de l'ion ferrique, formé dans l'étape antérieure de décomposition de H₂O₂ par les ions ferreux (réactif de Fenton), est l'espèce monomère Fe(OH)²⁺. Ce complexe absorbe dans l'UV et une partie du visible. Ce faisant, il se photoréduit en générant Fe²⁺ et en donnant naissance au radical hydroxyle :

Réaction de Fenton :



La réduction photochimique de Fe(OH)²⁺ :



Cette réaction ajoute donc une voie supplémentaire de production des radicaux HO[•] et accélère la disparition du JA et CV. Simultanément, elle assure la promotion du cycle catalytique du fer grâce à la régénération rapide de Fe²⁺ et renforce donc l'action oxydante du réactif de Fenton.

III.2.11.2.3. Etude cinétique de ce procédé

L'évolution cinétique de la dégradation de ces deux colorants, suit une loi cinétique apparente du premier ordre (**Figure III-44a,b**). Elle permet de déduire graphiquement les valeurs des paramètres importants tels que : le rendement d'élimination, le temps de demi-vie (t_{1/2}), les constantes apparentes (k_{app}) ainsi que les coefficients de corrélation (R²) (**Tableau III-9** et **Tableau III-10**).

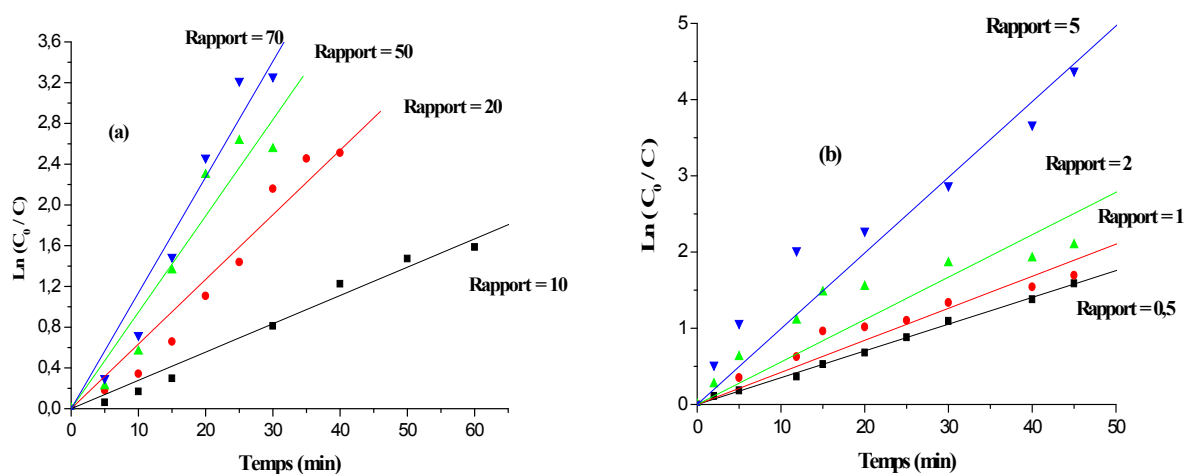


Figure III-44 : Linéarisation du modèle cinétique utilisé au cours des processus de décoloration des colorants (pseudo-premier ordre). a) [JA]= 50ppm ; [Fe²⁺]=10⁻⁴ M ; pH=3
b) : [CV]= 6ppm ; [Fe²⁺]=10⁻⁴ M ; pH= 3.

Tableau III-9 : Constantes de vitesse, temps de demi-vie et pourcentages d'élimination pour différentes rapport des concentrations ($[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}]$) pour l'oxydation du JA par le système $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}_{254\text{nm}}$.

$[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}]$	Pourcentage de décoloration % (40 min)	$t_{1/2}$ (min)	Coefficient de corrélation R^2	Constante cinétique apparente k_{app} (min^{-1})
10	70,63	27,16	0.99258	$2,78 \cdot 10^{-2}$
20	90,88	15,45	0.98453	$6,34 \cdot 10^{-2}$
50	92,48	11,06	0.96801	$9,46 \cdot 10^{-2}$
70	98	9,60	0.98268	$1,14 \cdot 10^{-1}$

Tableau III-10 : Constantes de vitesse, temps de demi-vie et pourcentages d'élimination pour différentes rapport des concentrations ($[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}]$) pour l'oxydation du CV par le système $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}_{254\text{nm}}$.

$[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}]$	Pourcentage de décoloration % (45 min)	$t_{1/2}$ (min)	Coefficient de corrélation R^2	Constante cinétique apparente k_{app} (min^{-1})
0,5	79,58	19,9	0.99924	$3,52 \cdot 10^{-2}$
1	81,65	11,1	0.97281	$4,21 \cdot 10^{-2}$
2	87,65	6,0	0.9232	$6,00 \cdot 10^{-2}$
5	98,75	3,4	0.9728	$1,01 \cdot 10^{-1}$

III.2.11.3. Oxydation des colorants par le procédé héli-photo-Fenton (photo-Fenton solaire)

Depuis une vingtaine d'années, les chercheurs étudient la dégradation photocatalytique de polluants en milieu aqueux et d'effluents pollués. Ils ont mis en évidence la possibilité de dégrader jusqu'à la minéralisation complète de nombreux polluants. Il a aussi été prouvé que certains effluents industriels (colorants, lixiviats, effluents papetiers, ou effluents agricoles) pouvaient être traités dans une certaine mesure (diminution du COT, diminution de la toxicité, augmentation de la biodégradabilité) en laboratoire. Cependant, malgré l'efficacité reconnue de cette technique, il n'existe à ce jour que peu de réacteurs pilotes capables de traiter des débits d'effluents importants [55,56].

La génération artificielle de photons UV pour la dégradation de polluants en milieu aqueux est l'élément le plus coûteux en énergie lors du fonctionnement d'unités de traitement photocatalytique. Ceci rend ce type de traitement coûteux par rapport à d'autres techniques d'oxydation [56-58]. C'est pour cette raison que le soleil peut être utilisé comme source gratuite d'irradiation en tant qu'énergie lumineuse.

Dans une région à fort taux d'ensoleillement, comme c'est le cas en Algérie, l'utilisation des radiations solaires pour le traitement de la pollution chimique et microbienne dans l'eau, est un atout important.

L'oxydation des deux colorants par le procédé héli-photo-Fenton (soleil/H₂O₂/Fe²⁺) a été étudiée pour examiner la performance de cette technique sur la dégradation de la matière organique en solution aqueuse sous différentes conditions expérimentales. Le pH du milieu a été fixé à 3 comme étant la valeur optimale donnant le meilleur rendement de décoloration. En plus de l'oxydation par des radicaux hydroxyles générés par le système, les composés organiques présents dans le milieu peuvent absorber la lumière et atteindre des états excités capables de provoquer des réactions chimiques qui entraînent la rupture des liaisons chimiques.

III.2.11.3.1. Cinétique de dégradation par procédé héli-photo-Fenton

La cinétique de disparition du colorant JA et CV par les procédés héli-photo-Fenton est représentée sur la Figure (III-45a,b).

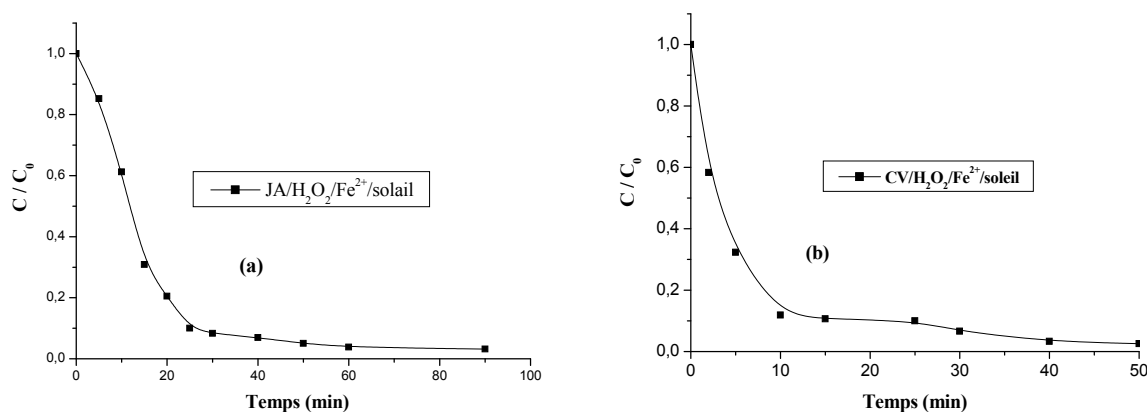


Figure III-45 : La disparition des deux colorants par le système H₂O₂/Fe²⁺/soleil,
a) [JA] = 50 ppm; [Fe²⁺] = 10⁻⁴ M ; [H₂O₂] = 7x10⁻³ M. **b)** [CV] = 6 ppm; [Fe²⁺] = 10⁻⁴ M;
[H₂O₂] = 5x10⁻⁴ M.

Cette figure montre que la dégradation par ce système est efficace. Au bout de 90 min, le taux de disparition du JA par le procédé héli-photo-Fenton est égale à 96,82% pour un rapport $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$ égale à 70, alors que celui du CV est de 97,44% au bout de 50 minutes et pour un rapport égal à 5.

Conclusion

D'après les résultats obtenus nous pouvons conclure que :

- les solutions aqueuses du JA et CV peuvent être dégradées de façon efficace par le système Fenton, Photo-Fenton et Photo-Fenton solaire.
- les rapports des réactifs $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$ influent fortement sur l'efficacité du procédé photo-Fenton. La valeur optimale du rapport $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$ est propre à chaque solution à traiter.
- le procédé photo-Fenton a amélioré la dégradation du JA et CV par rapport au procédé de Fenton où celui-ci est dû à la production supplémentaire des radicaux HO^\bullet .
- un des inconvénients de ce système est l'emploi d'une lumière artificielle qui peut augmenter le coût de traitement à cause de la durée de vie moyenne de la lampe et de la consommation en énergie électrique. Dans ce contexte, l'utilisation de la lumière solaire diminuerait nettement ce coût du traitement, en fournissant une étape importante vers des applications de nature industrielle [59].
- nous avons confirmé que le soleil est une source de traitement des eaux usées. Ce serait un effet bénéfique pour les pays à fort taux d'ensoleillement.

III.2.12. Dégradation du JA et du CV par les systèmes like-Fenton ($\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$) et like-Photo-Fenton ($\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$)

III.2.12.1. Expériences préliminaires

Pour mettre en évidence l'efficacité du processus like-Fenton et like-photo-Fenton, nous avons vérifié le comportement du mélange JA/Fe(III) et CV/Fe(III) (évolution thermique des mélanges colorants/Fe(III)).

Le suivi de l'évolution du mélange Fe(III)/colorant en absence de lumière et à température ambiante appelée aussi évolution thermique, est une étape nécessaire pour détecter d'éventuelles interactions entre les divers constituants de ce système.

Lors des deux mélanges (JA/Fe(III) et CV/Fe(III)) avec $[\text{JA}] = 50\text{ppm}$, $[\text{CV}] = 6\text{ppm}$ et $[\text{Fe(III)}] = 10^{-4}\text{M}$ maintenu à l'obscurité et à température ambiante, aucun changement d'aspect des deux solutions n'a été observé mais seulement une addition spectrale de Fe(III) et des deux colorants, particulièrement, dans la zone comprise entre 200 et 350 nm (**Figure III-46a,b**). Dans ces conditions, on constate qu'il ne s'est pas produit de réaction de complexation entre le Fe(III) et le colorant (JA ou CV). Ce qui indique que la structure des deux colorants est totalement conservée.

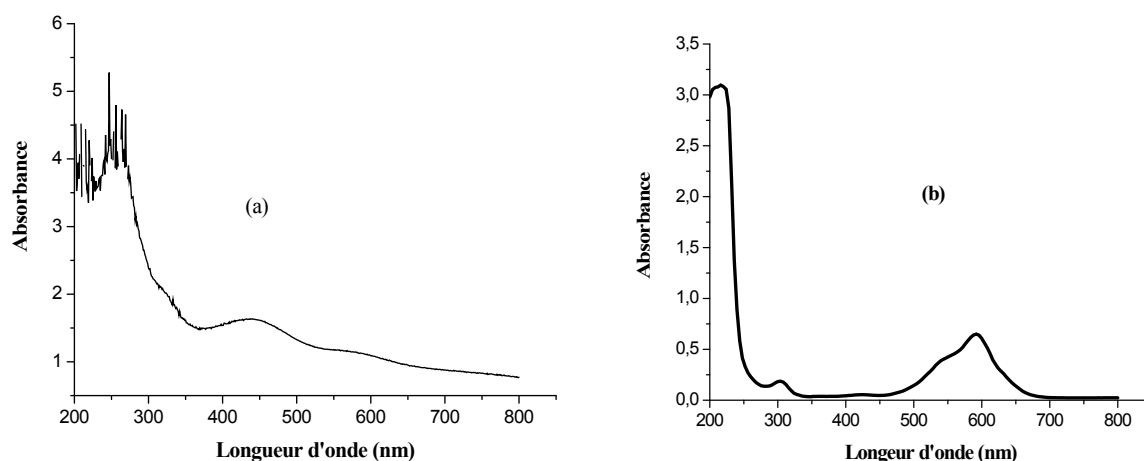
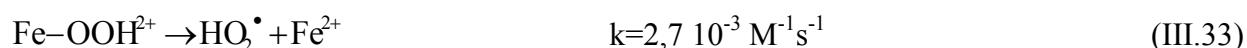
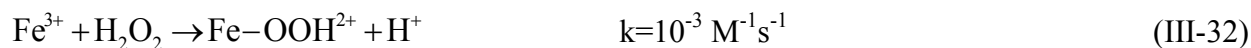


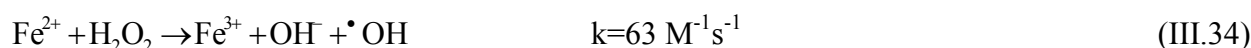
Figure III-46 : Evolution thermique du spectre UV-Visible du mélange JA (50ppm)/ Fe(III) et CV (6ppm)/Fe(III); $[\text{Fe(III)}] = 10^{-4}\text{M}$, $\text{pH} = 3$. (a) Jaune d'alizarine (b) Cristal violet.

III.2.12.2. Influence du rapport $[H_2O_2]/[Fe^{3+}]$ sur l'élimination du JA et du CV par le système like-Fenton (Fe^{3+}/H_2O_2)

Le procédé Fe(III)/ H_2O_2 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 $\cdot OH$ selon le mécanisme suivant :



Les radicaux hydroperoxyde sont moins puissants que les radicaux hydroxyles.



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

Pour vérifier l'influence du rapport des concentrations $[H_2O_2]/[Fe^{3+}]$ sur l'efficacité de décoloration d'une solution en JA ou de CV à pH acide, nous avons varié la concentration de H_2O_2 en gardant celle du Fe(III) constante (égale à 10^{-4} M) de façon à avoir les rapports suivants : 1, 2, 5, 10, 50, 70 pour le JA et 0,5, 1, 2, 5 pour le CV.

La **Figure (III-47a,b)**, nous a indiqué que la décoloration par le procédé Fe^{3+}/H_2O_2 du JA et du CV a été lente surtout pour les faibles rapports (de 0,5 jusqu'à 5). Par contre pour le JA et pour des rapports élevés tels que : 50 et 70, nous observons une amélioration sur le rendement d'élimination du JA où le taux de disparition est égal à 53,86 % pour un rapport égal à 70 au bout de 120 minutes. De plus, nous constatons une dégradation insignifiante pour le CV pour les différents rapports étudiés (19 % de décoloration après 120 minutes de réaction pour un rapport égal à 5). Cela pourrait être expliqué par une lente activation du peroxyde d'hydrogène par Fe(III) et donc par une très lente production des radicaux $\cdot OH$ due essentiellement à une formation d'un complexe intermédiaire lequel est suivi d'une décomposition très lente (Eqs. (III-32) - (III.34)).

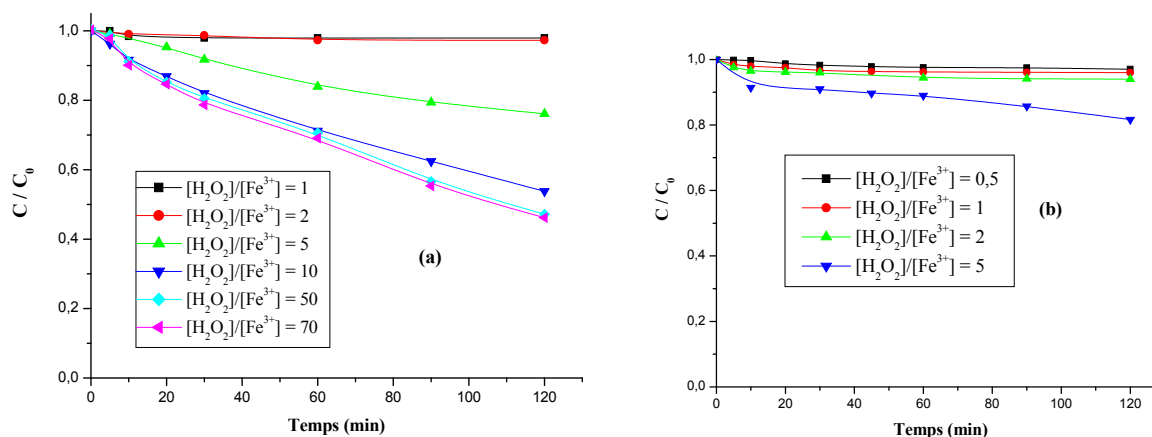


Figure III-47 : Influence du rapport $[H_2O_2]/[Fe^{3+}]$ sur la décoloration des deux colorants par le procédé like-Fenton, a) $[JA]= 50ppm$; $[Fe^{3+}]=10^{-4} M$; $pH=3$. b) $[CV]= 6ppm$; $[Fe^{3+}]=10^{-4} M$; $pH= 3$.

III.2.12.3. Influence du rapport $[H_2O_2]/[Fe^{3+}]$ sur l'élimination du JA et du CV par le système like-photo-Fenton ($Fe^{3+}/H_2O_2/UV$)

Le procédé associant le réactif de like-Fenton à la lumière artificielle à 254 nm ($Fe^{3+}/H_2O_2/UV$) est connu sous le nom de photo-Fenton-like.

La dégradation du JA ou du CV, pour la même concentration en colorant et pour les mêmes rapports $[H_2O_2]/[Fe^{3+}]$ à pH acide, a conduit à une meilleure efficacité de ce processus.

Comme le montre la **Figure (III-48a,b)**, la dégradation des substrats est beaucoup plus rapide lorsque le mélange est exposé à la lumière qu'en obscurité et où toutes les autres conditions expérimentales ont été identiques. Cette performance paraît être liée à une production des radicaux via des réactions multiples telles que :

- photoréduction du Fer (III) à 254 nm qui conduit directement à la libération des radicaux $\cdot OH$ et à la formation de Fer(II).
- photolyse de H_2O_2 à cette même longueur d'onde qui génère des radicaux $\cdot OH$.
- réaction entre H_2O_2 et Fe^{2+} qui en plus de la production des radicaux $\cdot OH$, régénère le Fe^{3+} , assurant par la même occasion, la production cyclique de ces entités très actives.

En outre, l'accroissement de la concentration initiale de H_2O_2 permet d'augmenter l'efficacité du procédé $Fe(III)/H_2O_2/UV$ vis-à-vis du JA et CV

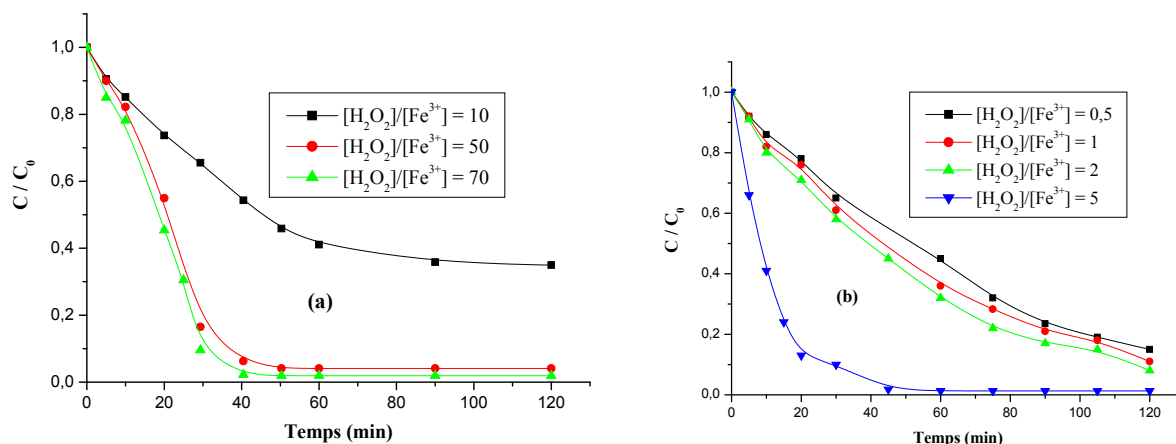


Figure III-48 : Influence du rapport $[H_2O_2]/[Fe^{+3}]$ sur la dégradation des deux colorants par le procédé like-photo-Fenton à $pH= 3$, a) $[JA]= 50ppm$; $[Fe^{2+}]=10^{-4} M$. b) : $[CV]= 6ppm$; $[Fe^{3+}]=10^{-4} M$.

On note par ailleurs, que le meilleur rapport d'abattement est égal à 70 pour le JA où cet abattement est de l'ordre de 98% au bout de 50 minutes et à 5 pour le CV où celui-ci est de l'ordre de 98.7 % au bout de 60 minutes.

III.2.12.3.1. Etude cinétique de dégradation du JA et du CV par le procédé like-photo-Fenton

Le tracé $\ln(C_0/C)$ en fonction du temps d'irradiation (C_0 et C représentent les concentrations du JA ou CV à $t = 0$ et à l'instant t respectivement), est bien linéaire avec des coefficients de corrélations supérieurs à 0,94 environ de. On peut déduire que le processus de dégradation du JA et du CV peut être représenté des modèles cinétiques du pseudo-premier-ordre (**Figure (III-49a,b)**). Dans ces conditions et pour chaque substrat, les constantes cinétiques apparentes, le taux de dégradation et les coefficients de corrélation sont récapitulés dans les **Tableaux (III-11)** et **(III-12)**.

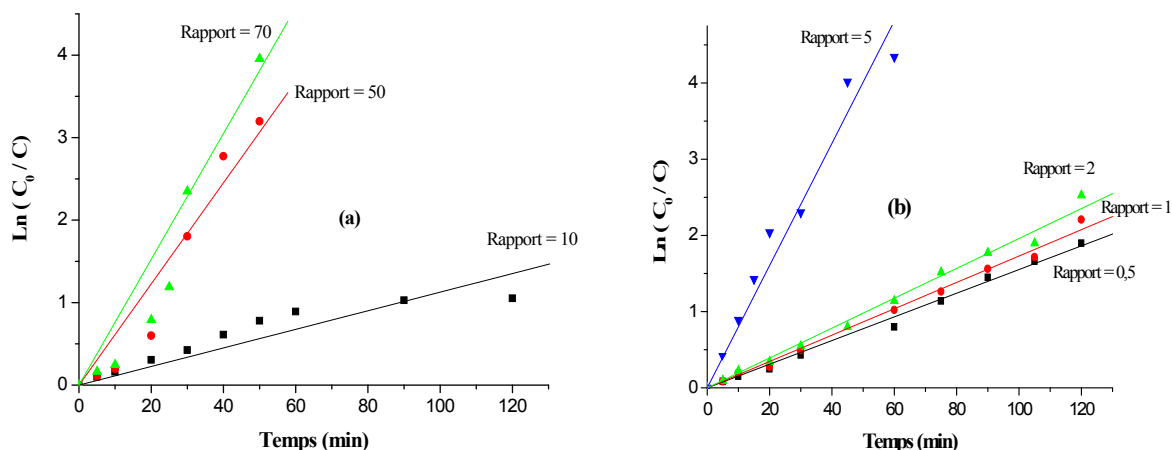


Figure III-49 : Linéarisation du modèle cinétique utilisé au cours des processus de dégradation des deux colorants à pH=3 (pseudo-premier ordre). a) [JA]= 50ppm ; [Fe³⁺]=10⁻⁴ M.

b) : [CV]= 6ppm ; [Fe³⁺]=10⁻⁴ M.

Tableau III-11 : Constantes de vitesse, taux de dégradation et temps de demi-vie pour différents rapports [H₂O₂]/[Fe³⁺] lors de la disparition du JA par le procédé Fe³⁺/ H₂O₂/UV à 254 nm.

[H ₂ O ₂]/[Fe ³⁺]	Pourcentage de dégradation % (50 min)	t _{1/2} (min)	Coefficient de corrélation R ²	Constante cinétique apparente k _{app} (min ⁻¹)
10	54,15	45,54	0.94274	1,13 10 ⁻²
50	95,91	20,66	0.97921	6,14 10 ⁻²
70	98,08	18,82	0.96833	7,62 10 ⁻²

Tableau III-12 : Constantes de vitesse, taux de décoloration et temps de demi-vie pour différents rapports [H₂O₂]/[Fe³⁺] lors de la disparition du CV par le procédé Fe³⁺/ H₂O₂/UV à 254 nm.

[H ₂ O ₂]/[Fe ³⁺]	Pourcentage de dégradation % (60 min)	t _{1/2} (min)	Coefficient de corrélation R ²	Constante cinétique apparente k _{app} (min ⁻¹)
0,5	55	52,38	0.99737	1,55 10 ⁻²
1	64	43,59	0.9694	1.17 10 ⁻²
2	68	39,20	0.99522	2 10 ⁻²
5	98,7	8,10	0.98465	8,02 10 ⁻²

Conclusion

A travers les résultats obtenus, nous concluons que :

- ✓ Le taux de dégradation du JA, CV par le procédé like-Fenton et Photo-like-Fenton augmente avec l'augmentation des doses des réactifs (Fe^{3+} , H_2O_2) et donc avec l'augmentation des rapports $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{3+}]$, Plus le rapport est élevé plus le taux d'abattement est grand.
- ✓ L'élimination du CV par le procédé $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ a été lente, Cela pourrait être expliqué par une lente activation du peroxyde d'hydrogène par Fe(III) et par conséquent par une très lente production des radicaux OH^\bullet .
- ✓ La disparition du JA et du CV est plus rapide par le procédé $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{+3}/\text{UV}_{254\text{ nm}}$ que par le procédé $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{3+}$.

III.2.12. Comparaison des performances des procédés étudiés en milieu homogène pour chaque colorant

Afin de comparer les performances de différents procédés utilisés pour la dégradation des deux colorants en milieu homogène dans certaines conditions, les résultats des expériences de dégradation du JA (50 ppm) et du CV (6 ppm), ont été réunis, en considérant la même dose des deux oxydants H_2O_2 et $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ (10^{-2}M pour le JA et 10^{-4}M pour le CV), en considérant la concentration en photosensibilisateur (acétone) égale à 10^{-1}M , en considérant la concentration en Fe^{2+} et en Fe^{3+} égale à 10^{-4}M et en considérant les taux de dégradation obtenus après 40 minutes de réaction. Les résultats obtenus sont présentés sur la **Figure (III-50a,b)**.

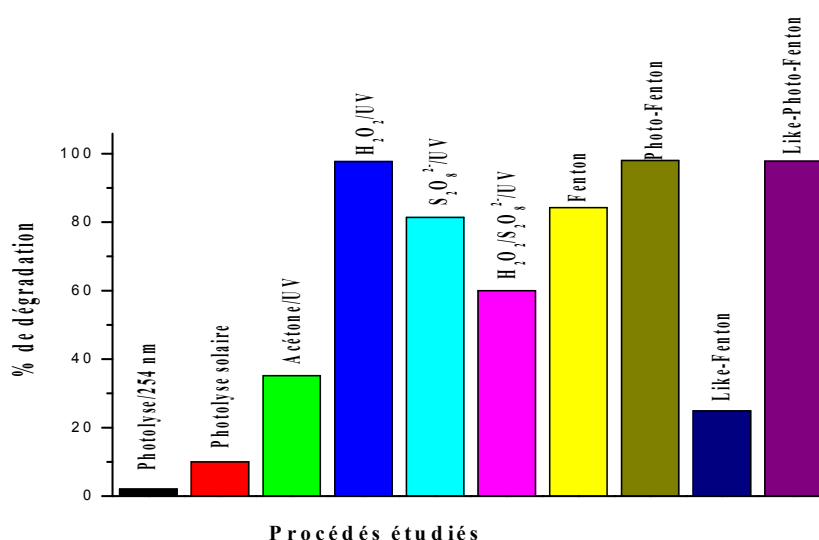


Figure III-50a : Comparaison des performances de différents procédés en milieu homogène.

[JA] = 50 ppm.

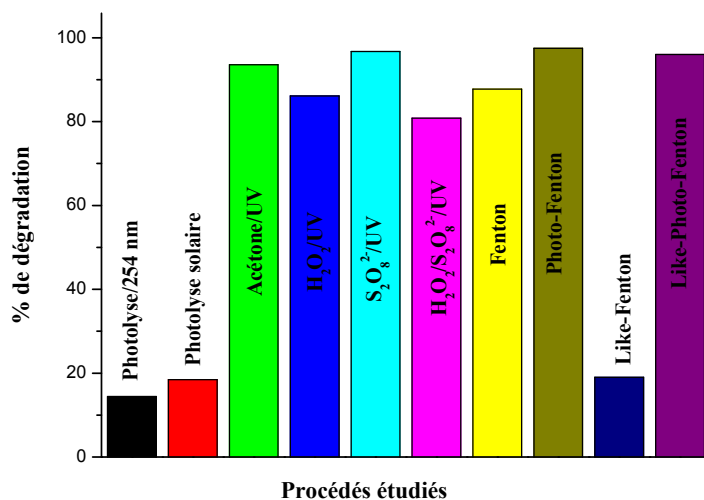


Figure III-50b : Comparaison des performances de différents procédés en milieu homogène.

[CV] = 6 ppm.

Dans les conditions de nos expériences, la comparaison de l'efficacité des différents procédés pour le JA suit l'ordre suivant : Photo-Fenton > like- Photo-Fenton > H₂O₂/UV > S₂O₈²⁻/UV > Fenton > H₂O₂/ S₂O₈²⁻/UV > Acétone/UV > like-Fenton > Photolyse solaire > Photolyse UV. Par contre pour le CV, l'efficacité décroît dans l'ordre suivant : Photo-Fenton > S₂O₈²⁻/UV > like- Photo-Fenton > Acétone/UV > Fenton > H₂O₂/UV > H₂O₂/ S₂O₈²⁻/UV > like-Fenton > Photolyse solaire > Photolyse UV.

Références bibliographiques (chapitre III (milieu homogène))

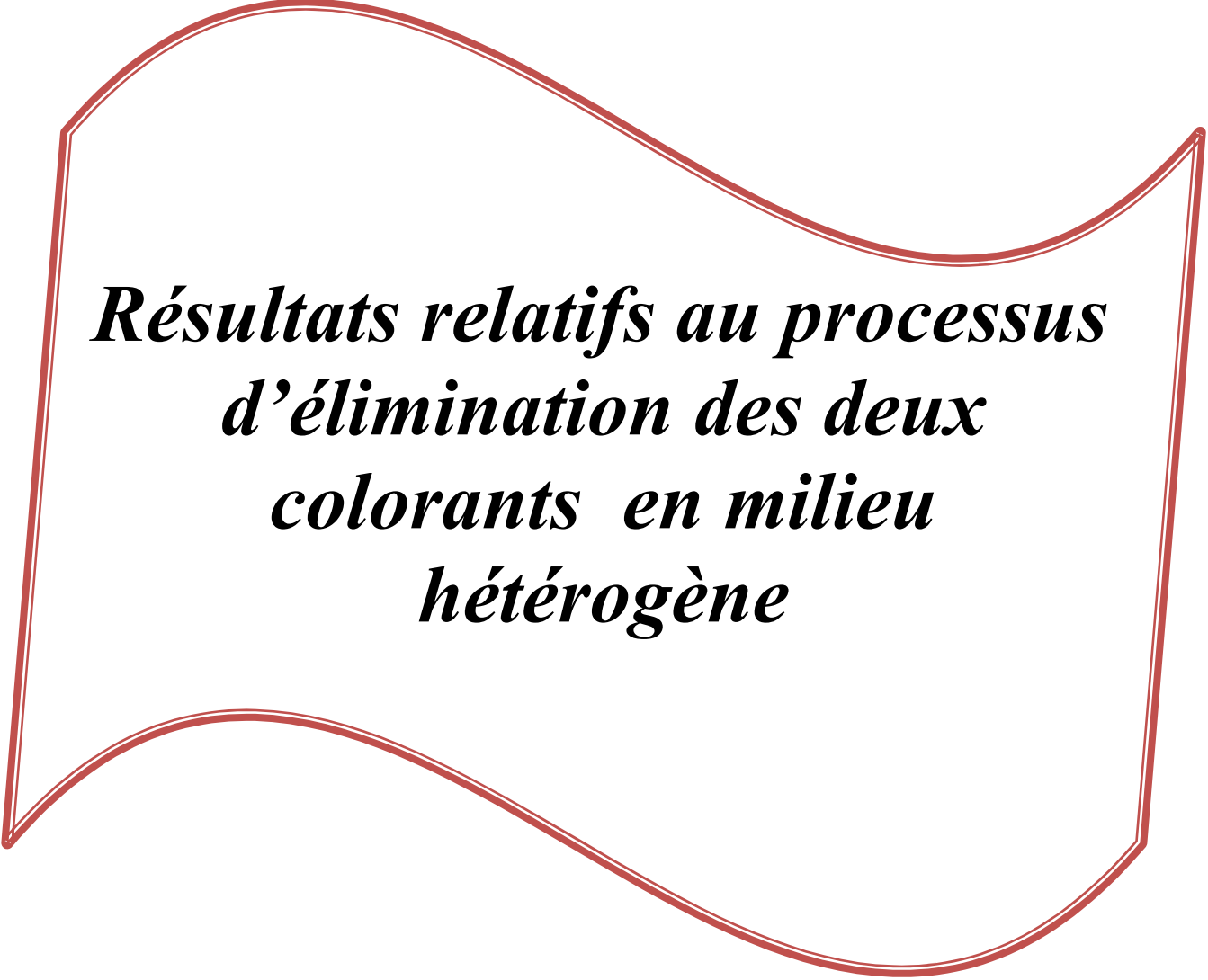
- [1] N. Bouanimba, R. Zouaghi, N. Laid, T. Sehili, « Factors influencing the photocatalytic decolorization of Bromophenol blue in aqueous solution with different types of TiO₂ as photocatalysts », *Desalination*, 275 (2011), 224-230.
- [2] S. Fassi, I. Bousnoubra, T. Sehili et K. Djebbar, « Degradation of " Bromocresol Green" by direct UV photolysis, Acetone/UV and advanced oxidation processes (AOP's) in homogeneous solution (H₂O₂/UV, S₂O₈²⁻/UV). Comparative study », *J. Mater. Environ. Sci*, 3 (2012) 732-743.
- [3] W. Chu et S.M. Tsui, « Photo-sensitization of diazo disperse dye in aqueous acetone », *J. Chemosphere*, 39 (1999) 1667-1677.
- [4] F. Banat, S. Al-Asheh, M. Al-Rawashedeh et M. Nusair, « Photodegradation of methylene blue dye by the UV/H₂O₂ and UV/acetone oxidation processes », *Desalination*, 181(2005) 225-232.
- [5] A. Hong, M.E. Zappi, C.H. Kuo et D.O. Hil, « Modeling kinetics of illuminated and dark advanced oxidation processes », *ASCE J. Environ. Eng*, 122 (1996) 58- 62.
- [6] L. Fernando, R. Ortiz, C. Eric Wert et S. A. Snyder, « Evaluation of UV/H₂O₂ treatment for the oxidation of pharmaceuticals in wastewater », *Water Research*, 44 (2010) 1440-1448.
- [7] F. Yuan, C. Hu, X. Hu, J. Qu et M. Yang, « Degradation of selected pharmaceuticals in aqueous solution with UV and UV/H₂O₂ », *Water Research*, 43 (2009) 1766-1774.
- [8] H. Shu, H. Fan, M. Chang, W. Hsieh, « Treatment of MSW landfill leachate by a thin gap annular UV/H₂O₂ photoreactor with multi-UV lamps », *J. Hazardous Materials*, 129 (2006) 73-79.
- [9] I. Nicole, J. De Laat, M. Doré, J.P. Duguet et C. Bonnel, « Use of UV radiation in water treatment: measurement of photonic flux by hydrogen peroxide actinometry », *Water Research*, 24 (1990) 157-168.
- [10] A. Aleboye, Y. Moussa, H. Aleboye, « Kinetics of oxidative decolourisation of Acid Orange 7 in water by ultraviolet radiation in the presence of hydrogen peroxide », *Separation and Purification Technology*, 43 (2005) 143-148.
- [11] T. Kurbus, Y. M. Slokar et A.M.L. Marechal, « The study of the effects of the variables on H₂O₂/UV decoloration of vinylsulphone dye », *Dyes Pigm*, 54 (2002) 67-78.
- [12] S. Yang, P. Wang, X. Yang, L. Shan, W. Zhang, X. Shao et R. Niu, « Degradation efficiencies of azo dye Acid Orange 7 by the interaction of heat, UV and anions with common oxidants : persulfate , peroxymonosulfate and hydrogen peroxide », *J. Hazard. Mater*, 179 (2010) 552-558.

- [13] M.A. Behnajady, N. Modirshahla et M. Shokri, « Photodestruction of Acid Orange 7 (AO7) in aqueous solutions by UV / H₂O₂: influence of operational parameters », *J. Chemosphere*, 55 (2004) 129-134.
- [14] C. Galindo, P. Jacques et A. Kalt, « Photochemical and photocatalytic degradation of an indigoid dye: a case study of acid blue 74 (AB74) », *J. Photochem. Photobiol. A: Chem*, 141 (2001) 47-56.
- [15] H.Y. Shu , M.C. Chang et H.J. Fan, « Decolorization of azo dye acid black 1 by the UV / H₂O₂ process and optimization of operating parameters », *J. Hazard. Mater. B*, 113 (2004) 201-208.
- [16] C.S. Liu, C.P. Higgins, F. Wang et K. Shih, « Effect of temperature on oxidative transformation of perfluorooctanoic acid (PFOA) by persulfate activation in water », *Sep. Purif. Technol.* 91 (2012) 46-51.
- [17] J. Saien, A.R. Soleymani et J.H. Sun, « Parametric optimization of individual and hybridized AOPs of Fe²⁺/H₂O₂ and UV/S₂O₈²⁻ for rapid dye destruction in aqueous media », *Desalination*, 279 (2011) 298–305.
- [18] R.H. Waldemer, P.G. Tratnyek, R.L. Johnson et J.T. Nurmi, « Oxidation of chlorinated ethenes by heat-activated persulfate: kinetics and products », *Environ. Sci. Technol*, 41 (2007) 1010-1015.
- [19] K.C. Huang, Z.Q. Zhao, G.E. Hoag, A. Dahmani et P.A. Block, « Degradation of volatile organic compounds with thermally activated persulfate oxidation », *Chemosphere*. 61 (2005) 551-560.
- [20] S.Y. Oh, H.W. Kim, J.M. Park, H.S. Park et C. Yoon, « Oxidation of polyvinyl alcohol by persulfate activated with heat, Fe²⁺ , and zero-valent iron », *J. Hazard. Mater*, 168 (2009) 346-351.
- [21] C.C. Lin, M.S. Wu, « Degradation of ciprofloxacin UV/S₂O₈²⁻ process in a large photoreactor », *J. Photochem. Photobiol. A: Chem*, 285 (2014) 1-6.
- [22] X. He, A.A. de la Cruz, K.E. O'Shea et D.D. Dionysiou, « Kinetics and mechanisms of cylindrospermopsin destruction by sulfate radical-based advanced oxidation processes », *Water Res.*, 63 (2014) 168-178.
- [23] T.K. Lau, W. Chu et N.J.D. Graham, « The aqueous degradation of butylated hydroxyanisole by UV/S₂O₈²⁻: study of reaction mechanisms via dimerization and mineralization », *Environ. Sci. Technol*, 41 (2007) 613-619.

- [24] D. Salari, A. Niaei, S. Aber et M.H. Rasoulifard, « The photooxidative destruction of C.I. basic yellow 2 using UV / $S_2O_8^{2-}$ process in a rectangular continuous photoreactor », *J. Hazard. Mater.*, 166 (2009) 61-66.
- [25] K.L. Ivanov, E.M. Glebov , V.F. Plyusnin , Y.V.Ivanov, V.P. Grivin et N.M. Bazhim, « Laser flash photolysis of sodium persulfate in aqueous solution with additions of dimethylformamide », *J. Photoch. Photobiol A : Chemistry*, 133 (2000) 99-104.
- [26] G. Mark, M.N. Schuchmann, H.P. Schuchmann et C. Von Sonntag, « The photolysis of potassium peroxodisulphate in aqueous solution in the presence of *tert*-butanol: a simple actinometer for 254 nm radiation », *J. Photo and Photobio A.* 55(1990) 157-168.
- [27] Joaquin R. Dominguez , J. Beltran et O. Rodríguez , «Vis and UV photocatalytic detoxification methods (using TiO_2 , TiO_2/H_2O_2 , TiO_2/O_3 , $TiO_2/S_2O_8^{2-}$, O_3 , H_2O_2 , $S_2O_8^{2-}$, Fe^{3+}/H_2O_2 and $Fe^{3+}/H_2O_2/C_2O_4^{2-}$) for dyes treatment», *Catalysis* , 101 (2005) 389-395.
- [28] H. Chenini, « Etude de la dégradation par voie photochimique de polluant organique 'Orange G' en milieu homogène et hétérogène », Thèse de doctorat en science, Université de Constantine 1(2012).
- [29] J.A. Khan, X. He, N.S. Shah, H.M. Khan, E. Hapeshi, D.F. Kassinos et D.D. Dionysiou, « Kinetics and mechanisms investigation on the photochemical degradation of atrazine with activated H_2O_2 , $S_2O_8^{2-}$ and HSO_5^- », *Chem. Eng. J.*, 252 (2014) 393-403.
- [30] S. Fassi, K. Djebbar et Taher Sehili, « Solar-light induced by photolysis process and comparison of the several photochemical methods efficiency for decolorization and mineralization of Cresol Red dye », *Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences*, 5 (2014) 149-159.
- [31] K.C. Huang, R.A. Couttenye et G.E. Hoag, « Kinetics of heat assisted persulfate oxidation of methyl tert-butyl ether (MTBE) », *Chemosphere*, 49 (2002) 413-420.
- [32] Y. Shiyong, Y. Xin, S. Xueting, N. Rui et W. Leilei, « Activated carbon catalyzed persulfateboxidation of azo dye acid orange 7 at ambient temperature », *J. Hazardous Materials*, 186 (2011) 659-666.
- [33] G.J. Price et C.L. Clifton, « Sonochemical acceleration of persulfate decomposition », *Polymer communication*, 37 (1996) 3971-3973.
- [34] I.M. Kolthoff et I.K. Miller, « The chemistry of persulfate.I. The kinetics and mechanism of the decomposition of the persulfate ion in aqueous media », *J. Amer. Chem. Soci.*, 73 (1951) 3055-3059.

- [35] H.J.H. Fenton, « Oxidation of tartaric acid in the presence of ions », *J. Chem. Soc., Trans*, 65 (1894) 899-910.
- [36] J. Bandara, C. Morrision et J. Kiwi, « Degradation/discoloration of concentrated solutions of orange II. Kinetics and quantum yield for sunlight induced reactions via Fenton type reagents », *J. Photochem. Photobiol. A: chem*, 99 (1996) 57-66.
- [37] F.J. Benitez, J.L. Acero et F.J. Real, « role of hydroxyl radicals for the decomposition of p-hydroxy phenylacetic acid in aqueous solutions », *Water. Research*, 35 (2001) 1338-1343.
- [38] J.B De Heredia, J. Torregrosa, J.R. Dominguez et J.A.Peres, « Kinetic model for phenolic compound oxidation by Fenton's reagent ». *Chemosphere*, 45 (2001) 85-90.
- [39] A.R. Khataee, V. Vatanpour et A.R. Amani ghadim, « Decolorization of C.I. Acid Blue 9 solution by UV/Nano-TiO₂, Fenton, Fenton-like electro-Fenton and electrocoagulation processes: A comparative study », *J. Hazardous Materials*, 161 (2009) 1225-1233.
- [40] S. Sun, C. Li, J. Sun, S. Shi, M. Fan et Q. Zhou, « Decolorization of an azo dye Orange G in aqueous solution by Fenton oxidation process: Effect of system parameters and kinetic study », *J. Hazardous Materials*, 161 (2009) 1052–1057.
- [41] G. Anand Chakinala, R. Parag Gogate, A. E. Burgess et H. David Bremner, « Treatment of industrial effluents using hydrodynamic cavitation and the advanced Fenton process », *Ultrasonics Sonochemistry*, 15(2008) 49-54.
- [42] W.Z. Tang et C.P. Huang, «2,4-Dichlorophenol oxidation kinetics by Fenton's reagent », *Environ. Technol*, 17 (1996) 1371-1378.
- [43] K. H. Chan et W. Chu, « Modeling the reaction kinetics of Fenton's process on the removal of atrazine », *Chemosphere*, 51, (2003), 305-311.
- [44] K. Swaminathan, S. Sandhya, A. Carmalin Sophia, K. Pachhade, et Y. Subrahmanyam, « Decolorization and degradation of H-acid and other dyes using ferrous–hydrogen peroxide system », *Chemosphere*, 50, (2003), 619-625.
- [45] V. Kavitha et K. Palanivelu, « Destruction of cresols by Fenton oxidation process », *Water Res*, 39 (2005) 3062-3072.
- [46] F. Abdelmalek, R.A. Torres, E. Combet, C. Petrier, C. Pulgani et A. Addou, « Gliding Arc Discharge (GAD) assisted catalytic degradation of bisphenol A in solution with ferrous ions », *Separation and Purification Technology*, 63 (2008) 30-37.
- [47] N. Masomboon, C.Chen, J. Anotai et M. Lu, « A statistical experimental design to determine o-toluidine degradation by the photo-Fenton process», *Chemical Engineering J*, 176 (2010) 101-105.

- [48] O.Rozas, D. Contreras, M. Mondaca, M. Pérez-Moyac et H.D. Mansilla, « Experimental design of Fenton and photo-Fenton reactions for the treatment of ampicillin solutions », *J. Hazardous Materials*, 177 (2010) 1025-1030.
- [49] J.J. Pignatello, « Dark and photoassisted Fe³⁺ -Catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide », *Environ. Sci. Technol*, 26 (1992) 944-65.
- [50] M.C Edelahi, « Contribution à l'étude de dégradation in situ des pesticides par procédés d'oxydation avancés faisant intervenir le fer. Application aux herbicides phénylurées », Thèse de Doctorat, Université de Marne-la-Vallée, (2004).
- [51] M. Xu, Q. Wang et Y. Hao, « Removal of organic carbon from wastepaper pulp effluent by lab-scale solar photo-Fenton process », *J. Hazard. Mater*, 148 (2007) 103-109.
- [52] F. Fdil, J.J. Aaron, N. Oturan, A. Chaouch et M.A. Oturan, « Dégradation photochimique d'herbicides chlorophénoxyalcanoïques en milieux aqueux », *Rev. Sci. Eau*, 16 (2003) 123-142.
- [53] L. Ravichandran, K. Selvam et M. Swaminathan, « Photo-Fenton defluoridation of pentafluorobenzoic acid with UV-C light ». *J. Photochem. Photobiolo A: Chem*, 188 (2007) 393-398.
- [54] A. Rathi, H.K. Rajor et R.K. Sharma, « Photodegradation of direct yellow-12 using UV/H₂O₂/Fe²⁺ », *J. Hazard. Mater. B*, 102 (2003) 231-241.
- [55] D. Bahnemann, « Photocatalytic water treatment: solar energy applications », *Solar Energy*, 77 (2004) 445-459.
- [56] S. Bouafia, « Dégradation des colorants textiles par procédés d'oxydation avancée sur la réaction de Fenton. Application à la dépollution des rejets industriels », Thèse de doctorat, Université de Paris- Est (France) et Saad Dahlab (Blida) (2010).
- [57] J. I. Ajona, et A.Vidal, « The use of CPC collectors for detoxification of contaminated water: Design, construction and preliminary results », *Solar Energy*, 68 (2000) 109-120.
- [58] J.M. Chacon, M.T. Leal, M. S'anchez et E.R. Bandala, « Solar photocatalytic degradation of azo-dyes by photo-Fenton process », *Dyes Pigm*, 96 (2006) 144-152.
- [59] T. Krutzler et K. Bauer, « Optimization of a photo-Fenton prototype reactor », *Chemosphere*, 38 (1999) 2517-2532.



***Résultats relatifs au processus
d'élimination des deux
colorants en milieu
hétérogène***

III.3. Transformation du JA et du CV en absence et en présence de lumière en milieu hétérogène. Utilisation des différents supports tels que : Famille Tiona de TiO_2 , $\text{ZnO}_{\text{commercial}}$, ZnO_{pur} et $\text{ZnO}_{\text{dopé}}$ ($\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3$)

La photocatalyse hétérogène est également un procédé d'oxydation avancé. Elle consiste à irradier un semi-conducteur, à l'aide d'un rayonnement ultraviolet UV produit naturellement via la lumière solaire ou artificiellement à l'aide d'une lampe UV et dépend principalement, des caractéristiques de la molécule à dégrader et de la source lumineuse UV (puissance, longueur d'onde maximale, procédé d'irradiation) et du type de semi-conducteur, jouant le rôle de photocatalyseur. En vogue actuellement, la photocatalyse apparaît comme une alternative technologique pour le traitement des molécules réfractaires. En effet, elle permet une destruction de polluants organiques, comme les colorants, tout en menant à une minéralisation complète [1-5].

La suite de ce chapitre, sera consacrée au traitement des deux solutions de colorants déjà étudiés (JA, CV) par la photocatalyse hétérogène utilisant le dioxyde de titane TiO_2 puis le monoxyde de zinc (ZnO) comme catalyseur. Des suspensions aqueuses du catalyseur renfermant le JA ou le CV à pH non contrôlé, sauf précision apportée dans le texte, ont ainsi été irradiées avec une lampe polychromatique présentant un maximum d'émission à 365 nm. Ces lampes polychromatiques ont été choisies dans le souci de minimiser la photolyse directe et de se rapprocher du spectre solaire atteignant le sol.

Nous allons en premier lieu, présenter l'oxydation photocatalytique des deux colorants (JA et CV) en présence de TiO_2 . Les paramètres principaux qui peuvent influencer l'efficacité du système ont été aussi étudiés ; il s'agit de la nature du catalyseur, de la concentration initiale de colorant, de celle de TiO_2 , du pH, de l'ajout du peroxyde d'hydrogène, de l'ajout des alcools, de l'ajout des sels, et enfin la comparaison de l'efficacité du système obtenue sous irradiation solaire. Nous avons aussi suivie la minéralisation du JA et CV dans le mélange colorant / TiO_2 .

Nous présentons en second lieu une étude photocatalytique, en utilisant le ZnO comme photocatalysaur où nous avons analysé l'influence de différents paramètres (masse de ZnO , concentration de colorant, pH, l'ajout des sels comme les chlorures, les carbonates, les bicarbonates et l'ajout des alcools).

En troisième partie nous étudierons la dégradation du JA par les deux systèmes ZnO pur/UV et ZnO dopé/UV ($\text{ZnO -Bi}_2\text{O}_3/\text{UV}$) et nous avons comparé les résultats avec ceux obtenus avec le système $\text{ZnO}_{\text{commercial}}/\text{UV}$.

La dernière partie a été consacrée à la comparaison de l'efficacité des procédés étudiés en milieu hétérogène pour les deux colorants.

III.3.1. Caractéristique du photocatalyseur TiO₂ et ZnO

L'oxyde de titane TiO₂ est le photocatalyseur le plus utilisé dans la dégradation des polluants organiques et il a été largement étudié à des concentrations jusqu'à 8 g.L⁻¹ [2]. Il est mentionné que, le TiO₂ est un semi-conducteur qui absorbe de la lumière à ($\lambda < 390$ nm) [3]. En outre, Il a été démontré que ce dernier possède une grande stabilité chimique, inerte, non toxique, possède aussi une bonne performance et est disponible à des prix très intéressants. Le TiO₂ utilisé pour notre travail provient de la compagnie Allemande Degussa sous le nom de TiO₂-P25. Il présente une surface spécifique de 55 m².g⁻¹, une taille cristalline de 30 nm, bien que non poreux, il est constitué de 80 % d'anatase et 20% du rutile [6-8].

L'oxyde de zinc (ZnO) est un semi-conducteur qui a été étudié depuis les années 70. L'étude et l'utilisation de ce matériau reviennent en force depuis environs onze ans [9-13], en raison de ses propriétés fondamentales attractives comme sa bande gap, sa grande énergie de liaison d'excitation et sa structure cristallographique qui est de type hexagonale compacte stable. La surface spécifique du ZnO est de 50 m².g⁻¹, sa taille cristalline est de 20 nm et de plus il est non poreux [14-17]. Cependant, le ZnO présente l'inconvénient d'être instable et se dissoudre en milieu acide.

III.3.2. Transformation directe et indirecte du JA et du CV en présence de TiO₂-P25

III.3.2.1. Transformation directe du JA et du CV en présence de TiO₂-P25

III.3.2.1.1. Adsorption des colorants sur les catalyseurs

L'adsorption à la surface du catalyseur est généralement l'étape initiale précédant l'acte photocatalytique. Elle est le siège d'une interaction de la molécule à dégrader et de la surface du catalyseur. Ce sont en principe ces molécules à l'état adsorbé qui conditionneraient la vitesse initiale de photocatalyse [18,19]. Par contre, d'autres auteurs, affirment que l'adsorption des composés organiques, même si elle accélérerait grandement la dégradation, n'était pas indispensable. Les radicaux HO[•] peuvent se diffuser dans la solution afin de réagir avec les polluants à la surface [20,21]. L'estimation de la part d'adsorption du substrat sur le semi-conducteur, peut donc fournir des éléments utiles à l'étude de la cinétique photocatalytique du polluant.

Le TiO₂ a des affinités d'adsorption plus au moins importantes vis-à-vis de certains colorants, d'où une compétition entre l'adsorption et la photo dégradation. L'étude de la dégradation

photocatalytique doit passer par une étude préalable de l'adsorption des solutions de colorants sur TiO_2 . L'étude est effectuée à une température ambiante et au pH naturel des deux substrats.

Le taux d'adsorption pour les deux colorants a été déterminé à partir d'une solution de JA (70 ppm) ou CV (6ppm) renfermant du TiO_2 (1 g L^{-1}) par spectrophotométrie UV-Visible, en mesurant les absorbances de chaque solution.

Le suivi du taux d'adsorption en fonction du temps de contact du substrat avec le catalyseur a permis de déterminer sa valeur pour un temps de réaction de 30 minutes (**Figure III-51a,b**). Avant d'entamer les irradiations à 365 nm, les suspensions colorant / TiO_2 -P25 ont été agitées pendant 30 minutes à l'obscurité, un temps qui est donc largement suffisant pour atteindre l'équilibre d'adsorption.

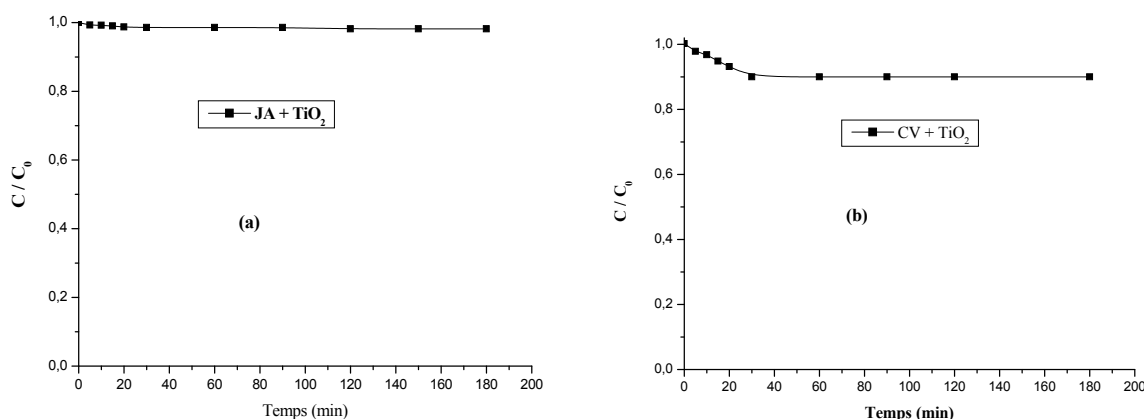


Figure III-51 : Cinétique d'adsorption des deux colorants sur 1 g L^{-1} TiO_2 -P25, $\text{pH}_{\text{exp}} = 6,2$
(a) : $[\text{JA}] = 70 \text{ ppm}$; (b) : $[\text{CV}] = 6 \text{ ppm}$.

L'analyse des courbes montre que l'adsorption sur les deux colorants a été négligeable, elle a été estimée à environ 1,5 % et 9 % pour le JA et CV respectivement de la concentration initiale au bout 30 minutes d'agitation. Ces résultats permettent de conclure que les deux colorants ne s'adsorbent pratiquement pas sur les particules de TiO_2 en absence de la lumière. Ceci va donc nous permettre, de bien situer l'efficacité propre du système TiO_2/UV .

III.3.2.2. Transformation indirecte du JA et du CV en présence de système TiO_2 -P25/UV à 365 nm : évolution spectrale du JA et du CV

La photocatalyse UV a fait l'objet de beaucoup travaux de recherche dans le traitement des eaux et de l'air [22-24], le protocole consiste à irradier la solution en suspension avec de la lumière UV à 365 nm à pH libre. Nous avons placé la solution de chaque colorant en présence de

TiO₂ (1g L⁻¹) sous agitation à l'obscurité durant 30 minutes. Quand l'équilibre d'adsorption a été atteint, la solution a été soumise à l'irradiation à 365 nm et a été suivi par spectrophotométrie.

Cette irradiation a conduit à une décoloration progressive de la solution colorée et par conséquent à une diminution de l'intensité de la bande la plus intense pour le JA et le CV (**Figure (III-52a,b)**). Ceci indique clairement que la lumière émise par la lampe et la quantité de TiO₂ ajoutée, induisent la photodégradation de ces deux colorants. La décoloration presque complète a été obtenue au bout de six heures d'irradiation pour le JA et au bout de 30 minutes pour le CV. En outre, nous n'avons pas observé une formation de nouvelles bandes au cours de ce balayage.

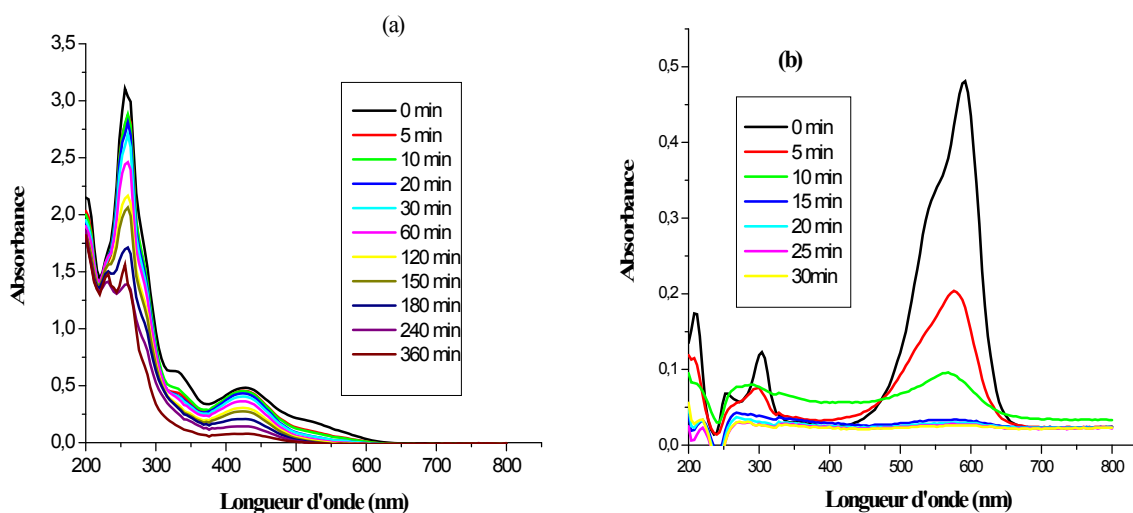


Figure III-52 : Spectre UV –visible des deux colorants en fonction du temps d'irradiation en présence de TiO₂ (1 g. L⁻¹), 300 nm < λ_{irr} < 450 nm. (a) :JA (70 ppm) (b) : CV (6ppm)

III.3.2.3. Apport de la photolyse directe à la photocatalyse à 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 JA et CV dans nos conditions expérimentales. Des solutions aqueuses de JA et CV (70ppm, 6ppm) ont été irradiées en absence et en présence de photocatalyseur à 365 nm. Les résultats obtenus sont représentés sur la **Figure (III-53a,b)** et prouvent :

- que sous irradiation UV et en absence du TiO₂, une faible diminution de la concentration en JA et en CV est observée au bout de 360 minutes d'irradiation. Elle est de l'ordre de 22% et 30% respectivement.

- qu'en présence de $\text{TiO}_2\text{-P25}$, l'irradiation conduit à une destruction totale du JA et du CV dans la solution au bout de 360 minutes pour le JA et 30 minutes pour le CV. Ces résultats confirment la nature photocatalytique de la réaction. Les particules de TiO_2 sont à l'origine de cette activation. Elles vont absorber les radiations UV pour donner naissance à des espèces très réactives (les radicaux $\cdot\text{OH}$), qui conduiront à la dégradation des deux colorants en solution.
- que les taux de décoloration des deux colorants évoluent progressivement avec le temps du traitement photocatalytique par $\text{TiO}_2\text{-P25}$, atteignant ainsi les valeurs de 94,19% (après 360 minutes) et 97,41% (après 40 minutes d'irradiation) respectivement.

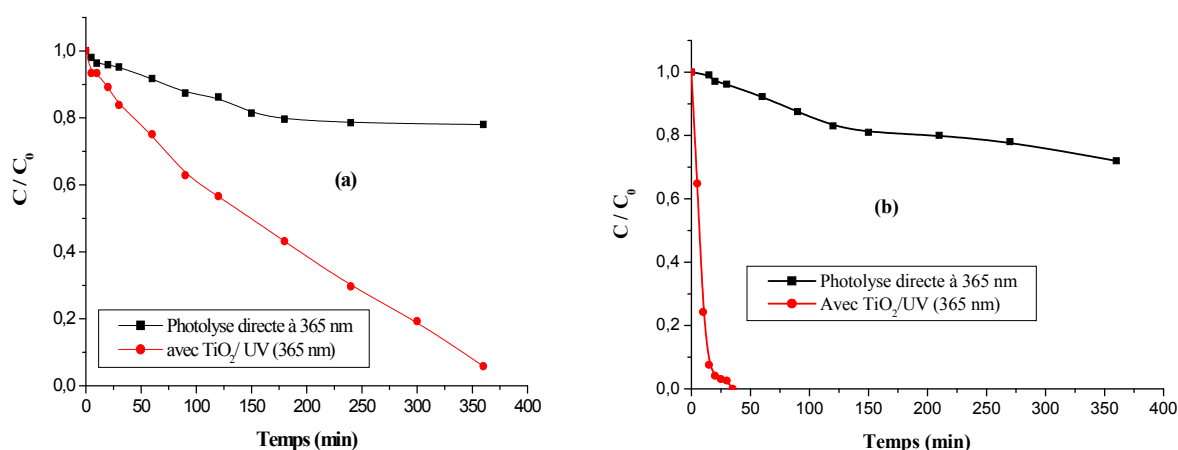


Figure III-53 : Processus de décoloration du JA et CV par la photolyse directe et par le procédé TiO_2/UV , $[\text{TiO}_2] = 1\text{g L}^{-1}$, $\lambda_{\text{irr}} = 365\text{ nm}$. (a) : JA (70ppm), (b) : CV (6 ppm)

III.3.2.4. Influence des différents paramètres physico-chimiques sur la phototransformation du JA et du CV en présence de $\text{TiO}_2\text{-P25} / \text{UV}_{365\text{ nm}}$

Les paramètres principaux qui peuvent influencer l'efficacité de la photodégradation des deux substrats (le JA et le CV), ont été étudiés ; il s'agit de la concentration initiale de chaque colorant, de celle en TiO_2 , du pH, de l'ajout du peroxyde d'hydrogène, de l'ajout des alcools, de l'ajout des sels et de la nature du catalyseur. Cette étude a pour but de bien comprendre ce phénomène.

III.3.2.4.1. Influence de la concentration du catalyseur

L'efficacité de la photocatalyse hétérogène dépend directement de la quantité du catalyseur en suspension, d'où l'utilité d'optimiser la concentration en catalyseur. De plus, celle-ci dépend de la radiation incidente entrant dans le photoréacteur laquelle doit être totalement absorbée par le photocatalyseur. Ceci va également dépendre de la nature du solide et des caractéristiques géométriques du photoréacteur [25]. Lorsque la lampe est immergée dans le réacteur, la

concentration optimale en TiO_2 peut être très grande (environ plusieurs grammes par litre de solution ($1-8 \text{ g.L}^{-1}$)).

Lorsque la lampe est à l'extérieur du réacteur, la concentration en catalyseur appropriée est de 1 à 2 g/L. Dans tous les cas, un effet d'écran se produit quand la concentration en TiO_2 est trop élevée. Ainsi, la vitesse de réaction diminue à cause d'une opacité de la solution qui empêche le catalyseur d'être illuminé. De plus, la taille des particules a aussi une influence sur l'opacité de la solution.

A travers ce que nous avons mentionné précédemment, nous avons cherché expérimentalement cette concentration optimale.

À différentes concentrations en TiO_2 allant de 0,1 jusqu'à 2 g.L^{-1} , nous avons irradié chaque solution de colorant à 365 nm et les résultats expérimentaux sont représentés dans la **Figure (III-54a,b)**.

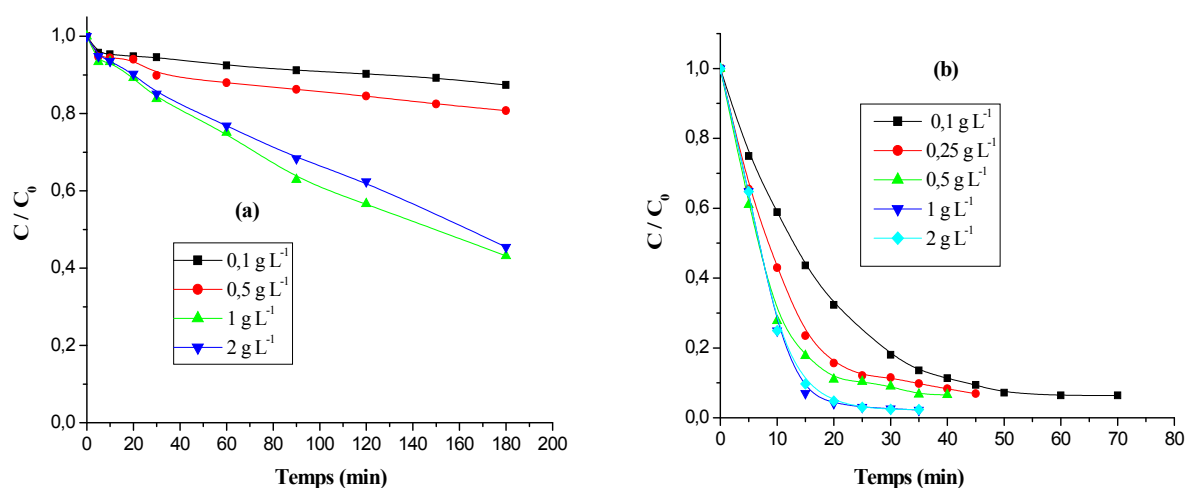


Figure III-54: Influence de la concentration du TiO_2 sur la dégradation des deux colorant, $\text{pH}= 6,2$ et $T= 20^\circ\text{C}$. (a) : JA (70 ppm), (b) : CV (6ppm).

Les résultats illustrés dans cette figure, montrent que :

- le taux de dégradation des deux colorants sont proportionnelles à la concentration de TiO_2 où ce comportement est une conséquence d'une augmentation de la surface de particules à illuminer, produisant ainsi une plus grande quantité de paires "électron-trou" et donc une plus grande quantité de $\cdot\text{OH}$.
- le taux de d'élimination augmente en fonction de la concentration en catalyseur TiO_2 jusqu'à un optimum de 1 g.L^{-1} . Au delà de cet optimum, on remarque que les taux commencent à diminuer.

En effet, à des concentrations élevées en TiO_2 , l'agrégation des particules TiO_2 réduit la surface de contact entre la solution et le catalyseur conduisant ainsi à une réduction du nombre de sites actifs à la surface. La lumière s'infiltré difficilement à cause de l'opacité de la solution (l'effet écran) [4]. Cette valeur optimale de 1 g L^{-1} sera utilisée pour les expériences avec le JA et le CV. Les résultats obtenus sont en accord avec ceux publiés dans la littérature [26].

III.3.2.4.2. Influence de la concentration initiale en colorant et traitement cinétique

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. Le but de cet essai est d'analyser l'influence de la concentration initiale en colorant dans l'eau à traiter sur l'efficacité du procédé photocatalytique. En effet, comme une certaine quantité de radiations UV peut être absorbée par les molécules du colorant plutôt que par la surface du TiO_2 , il est clair que l'efficacité de la photocatalyse dépend de la concentration en colorant.

L'influence de la concentration initiale du JA et du CV a été étudiée à pH libre, à température ambiante et pour une concentration de TiO_2 de 1 g L^{-1} .

La cinétique de la décoloration des deux colorants représentée dans la **Figure (III-55a,b)**, démontre que le pourcentage de la photodégradation dépend fortement de la concentration initiale des colorants étudiés où ce pourcentage diminue avec l'augmentation de la concentration initiale. Des résultats similaires ont été rapportés pour l'oxydation photocatalytique d'autres colorants [27,28].

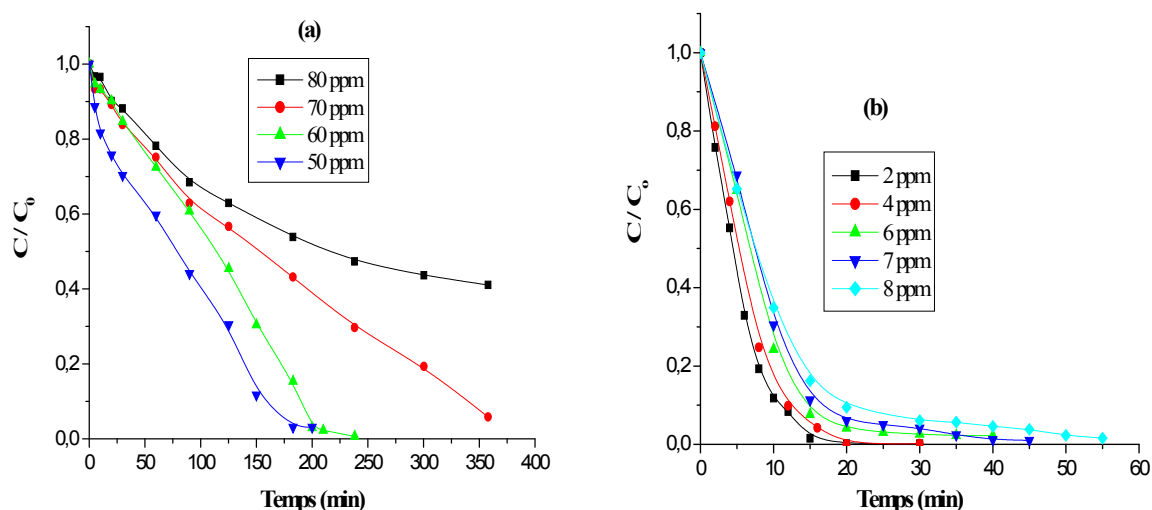


Figure III-55: Cinétique de disparition des deux colorants à différentes concentrations initiales en présence de TiO_2 (1 g L^{-1}). (a) : JA (70 ppm), (b) : CV (6ppm).

La disparition du JA et du CV est plus rapide pour les concentrations faibles. Ceci peut s'expliquer par la plus grande disponibilité des espèces réactives photogénérées comme : $\cdot\text{OH}$, h^+ , O_2^- . De plus à forte concentration, la diminution de taux de dégradation peut être attribuée à la diminution des sites actifs due à la compétition entre les photoproduits, souvent plus facilement à dégrader et le substrat restant.

La vitesse de dégradation est liée directement à la probabilité de formation des radicaux hydroxyles $\cdot\text{OH}$ sur la surface du catalyseur et à leur probabilité de réagir avec les molécules du polluant. Normalement, quand les concentrations initiales des deux substrats augmentent à la surface du photocatalyseur, la probabilité de réaction entre les molécules de ces polluants et les espèces oxydantes augmentent également. Ce qui conduit à une amélioration de la vitesse de dégradation, tout en constatant qu'il n'excite pas une forte dépendance entre la quantité absorbée en polluant et la vitesse de dégradation. La raison présumée est que pour les fortes concentrations en colorant, la génération de radicaux $\cdot\text{OH}$ à la surface du photocatalyseur est réduite puisque les sites actifs sont couverts par les molécules du produit à traiter [29].

Dans nos conditions expérimentales, une étude cinétique montre que ce processus peut être décrit par une cinétique apparente d'ordre 1 pour les deux colorants (**Figure III-56a,b**). Sur les **Tableaux (III-13) et (III-14)**, sont résumées les caractéristiques principales de cette cinétique.

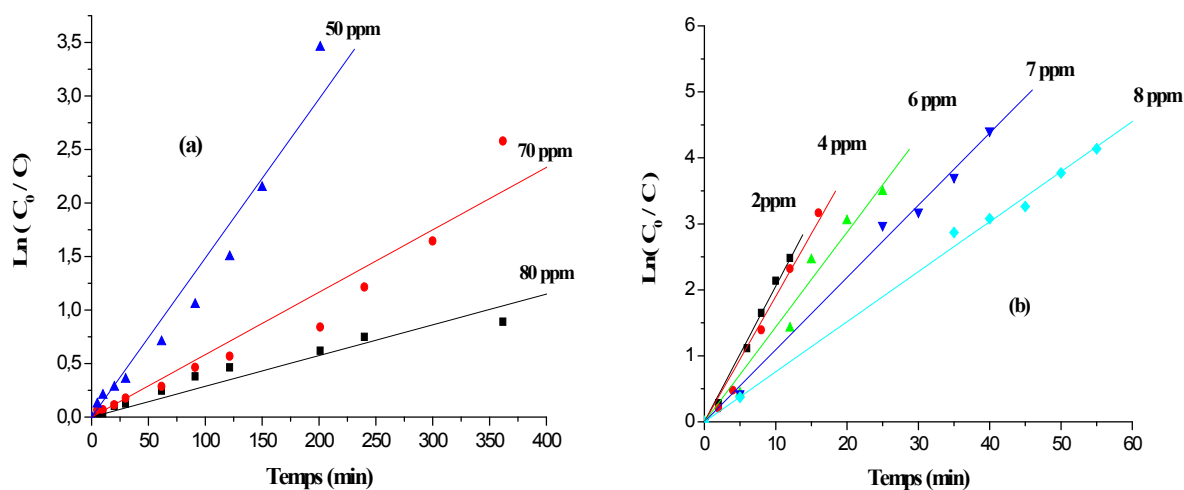


Figure III-56 : Modélisation de la dégradation photocatalytique des deux colorants sous irradiation UV par une cinétique d'ordre 1, $[\text{TiO}_2] = 1 \text{ g L}^{-1}$. (a) : JA , (b) : CV.

Tableau III-13 : taux de disparition, constantes de vitesses de réaction du 1^{er} ordre et temps de demi-vie à différentes concentrations du JA.

[JA] ppm	Pourcentage de décoloration % (360 min)	Temps de demi-vie $t_{1/2}$ (min)	Coefficient de corrélation R^2	Constante cinétique apparente k_{app} (min^{-1})
50	99,34	77,41	0,98046	$1,49 \cdot 10^{-2}$
70	94,19	113,44	0,97175	$5,83 \cdot 10^{-3}$
80	59	213,64	0,97894	$2,87 \cdot 10^{-3}$

Tableau III-14: taux de disparition, constantes de vitesses de réaction du 1^{er} ordre et temps de demi-vie à différentes concentrations du CV.

[CV] ppm	Pourcentage de décoloration % (30 min)	Temps de demi-vie $t_{1/2}$ (min)	Coefficient de corrélation R^2	Constante cinétique apparente k_{app} (min^{-1})
2	99,9	4,53	0,99737	$2 \cdot 10^{-1}$
4	99,8	5,34	0,99564	$1,8 \cdot 10^{-1}$
6	97,41	6,76	0,98631	$1,4 \cdot 10^{-1}$
7	95,85	7,34	0,99694	$1,1 \cdot 10^{-1}$
8	93,94	7,60	0,99782	$7,6 \cdot 10^{-2}$

Nous remarquons que le temps de demi-vie diminue lorsque la concentration initiale du JA et du CV diminue et que la constante de vitesse de la réaction diminue également avec l'augmentation de la concentration initiale des colorants (**Tableau III-13** et **Tableau III-14**).

III.3.2.4.3. Influence de l'ajout d'accepteur d'électron (H_2O_2)

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

La concentration du peroxyde d'hydrogène est un facteur important dans le procédé photocatalytique. De nombreux chercheurs ont constaté que l'ajout d'accepteurs d'électron, tels que le H_2O_2 et les persulfates, permet de réduire ce phénomène et permet d'augmenter le taux de dégradation de la molécule organique [30-32]. De plus, il a été prouvé que le peroxyde d'hydrogène est un meilleur accepteur d'électron que l'oxygène [25,33].

La photocatalyse par le TiO₂-P25 des deux colorants a été étudiée à différentes concentrations en peroxyde d'hydrogène (10⁻¹, 10⁻² et 10⁻³ M). Les résultats représentés dans la **Figure (III-57a,b)**, ont prouvé que le pourcentage de processus d'élimination des deux substrats, augmente avec la croissance de la concentration de H₂O₂. On peut donc déduire que l'ajout d'accepteur d'électron comme le H₂O₂, accélère la dégradation photocatalytique des deux colorants étudiés. Les résultats de l'expérience ont montré que la dégradation du JA et du CV est totale après 60 et 15 minutes d'irradiation respectivement en présence de 10⁻¹ M de H₂O₂ et 1 g L⁻¹ de TiO₂.

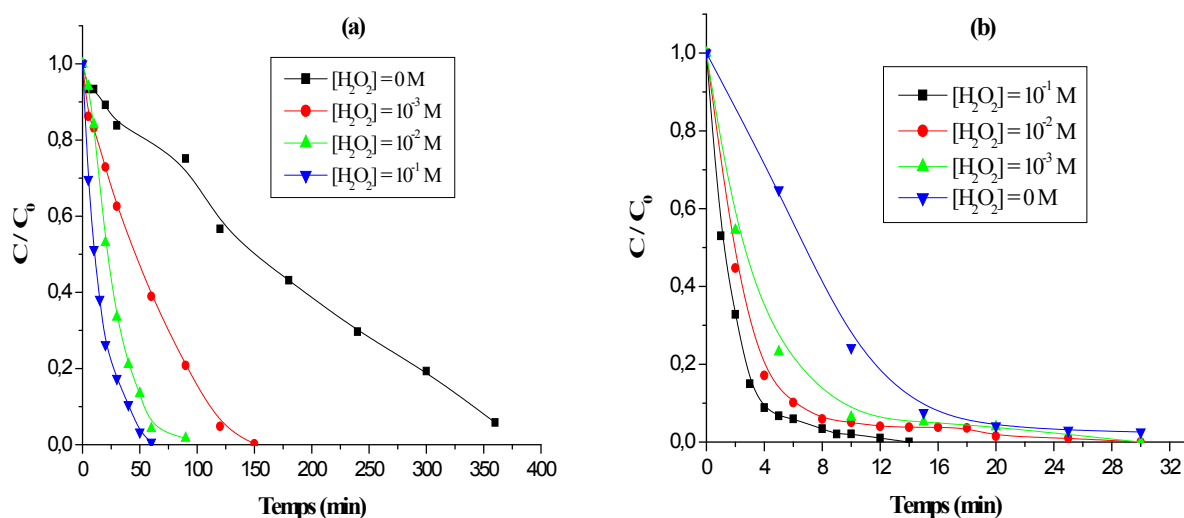
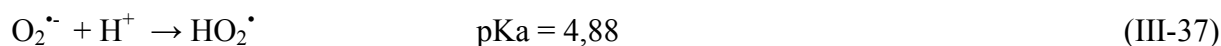


Figure III-57 : Influence de l'ajout de H₂O₂ sur la photocatalyse en présence de TiO₂ (1 g L⁻¹) des deux colorants. (a) : JA (70 ppm) ; (b) : CV (6 ppm)

La cause principale de l'accélération induite par le H₂O₂ est la réduction de la vitesse de recombinaison " trou positif-électron " grâce à la réaction de ces derniers avec le H₂O₂. Ce qui favorise ainsi la formation des radicaux hydroxyles [34-36].



✓ Il convient que mentionner que le pH du milieu joue également un rôle important dans le processus de dégradation du polluant. Cet ajout de H₂O₂ conduit en milieu acide à la formation d'entités moins réactives comparativement aux radicaux HO[•]. Ce sont les espèces HO₂^{• -} :



✓ Pour une grande concentration en peroxyde d'hydrogène, plusieurs auteurs [35], [37,38] ont observé l'inhibition des cinétiques de la photodégradation. Ceci est attribué à la consommation

des radicaux HO^\bullet et la formation des radicaux HO_2^\bullet , beaucoup moins réactif que l'oxygène moléculaire selon les réactions suivantes :



✓ Le flux photonique est nécessaire pour la photodégradation des polluants organiques pour une forte concentration de H_2O_2 [39]. Par conséquent, toutes les oxydations du système sont réduites et les taux de dégradation sont retardés.

En conclusion, on peut affirmer que le système $\text{TiO}_2/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ est plus efficace que le système TiO_2/UV seul, cependant, dans le cas des doses optimales de H_2O_2 . Cette conclusion est conforme à celle obtenue par plusieurs auteurs travaillant sur différentes substances organiques.

III.3.2.4.4. Influence des sels sur la décoloration des deux colorants

Dans les rejets textiles, les colorants sont souvent présents avec une multitude de composés organiques et inorganiques qui peuvent influencer le processus de traitement [40]. Les analyses physico- chimiques des rejets, ont souvent révélé la présence des plusieurs ions tel que Cl^- , CO_3^{2-} , HCO_3^- , avec des teneurs dépendant de la nature de l'effluent ainsi que du site où sont effectués les prélèvements. L'effet des ions sur la dégradation photocatalytique, dépend de chaque ion, de la nature de la molécule à traiter par photocatalyse et du milieu de traitement.

En plus, Les sels ont un usage principal dans certains procédés de coloration ou teinture, dans l'industrie textile, pour une fixation directe des colorants sur les fibres cellulosiques. Les chlorures de sodium et les sulfates de sodium sont utilisés fréquemment comme agents d'épuisement ou de retard, avec une quantité pouvant atteindre les 60 g.L^{-1} [41-43]. Ce qui augmente la charge de pollution de l'effluent produit et qui montre que ces ions inorganiques sont principalement utilisés dans le processus de teinture pour le transfert de colorant en tissu. Par conséquent, les eaux usées de l'industrie des colorants, contiennent de grandes quantités d'ions inorganiques comme les carbonates et les chlorures.

La littérature indique qu'il y a plusieurs d'études sur l'effet de sels inorganiques sur la dégradation des colorants textiles traités par la technologie d'oxydation avancée telle que la photocatalyse [44,46]. Afin de vérifier l'impact des sels inorganiques sur le traitement photocatalytique en milieu hétérogène, on a procédé à une série d'expériences où nous avons ajouté différentes concentrations de NaCl , de Na_2SO_4 , séparément, allant de 10^{-3} M jusqu'à 10^{-1} M à chaque colorant en présence de $\text{TiO}_2\text{-P25}$ (1 g L^{-1}).

La présence des ions chlorures en solution dans le procédé photocatalytique, affecte l'efficacité de ce procédé, d'une part par l'adsorption des anions sur la surface de TiO₂ surtout à pH < pH_{PZC}, empêchant l'adsorption des molécules à dégrader. D'autre part ces ions peuvent consommer les radicaux hydroxyles en formant des radicaux moins réactifs.

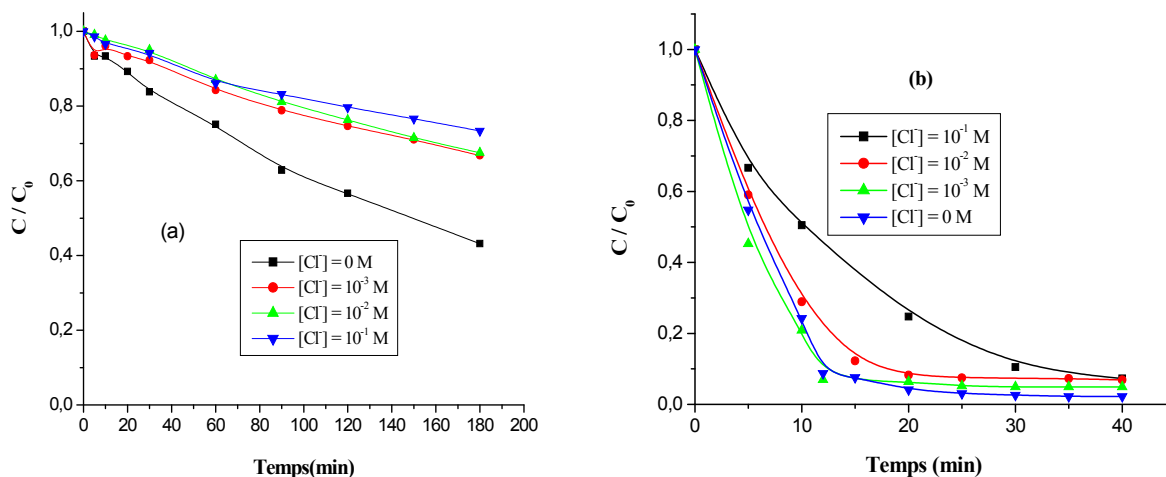


Figure III-58 : Influence de l'addition des ions Cl⁻ sur la dégradation photocatalytique des deux colorants (a : JA (70 ppm) ; b : CV (6 ppm)) en présence de TiO₂ (1 g L⁻¹).

La **Figure (III-58 a,b)**, présente l'effet de NaCl sur la photocatalyse des deux colorants. En effet, l'augmentation de l'ajout de NaCl jusqu'à 10⁻¹ M aux solutions des ces deux colorants, diminue la dégradation du JA de 56,85 à 33,23% (10⁻³ M), à 32,51%(10⁻² M) et à 26,61% (10⁻¹ M) pour un temps de réaction égal à 180 minutes, et pour le CV de 97,41 % à 95,08 % (10⁻³ M), à 92,6% (10⁻² M) et à 89,5% (10⁻¹ M), au bout de 30 min (inhibition partielle). La diminution de l'efficacité de la réaction de dégradation photocatalytique en présence des chlorure est due aux trous positifs de la surface du photocatalyseur et des effets de piégeage des radicaux hydroxyles HO• (Eqs. (III.40)- (III.43)) [45-47].



La réaction de la molécule de colorant avec le trou positif doit être en compétition avec cette réaction (équation (III.40)). Les anions radicalaires chlorés formés peuvent également bloquer

les sites actifs de la surface du catalyseur. Ces résultats sont conformes avec ceux donnés par la bibliographie [47].

Pour le Na_2SO_4 , Nous remarquons que les résultats obtenus pour le traitement photocatalytique en présence des ions chlorure sont similaire à ceux trouvés par le traitement photocatalytique en présence des sulfates. D'après l'analyse de **Figure (III-59a,b)**, il existe un effet inhibiteur par les ions SO_4^{2-} (inhibition partielle) sur la réaction de disparition des deux colorants étudiés avec le $\text{TiO}_2\text{-P25}$. L'augmentation de la concentration en sulfates engendre une augmentation de cet effet inhibiteur surtout pour les colorants cationiques (CV).

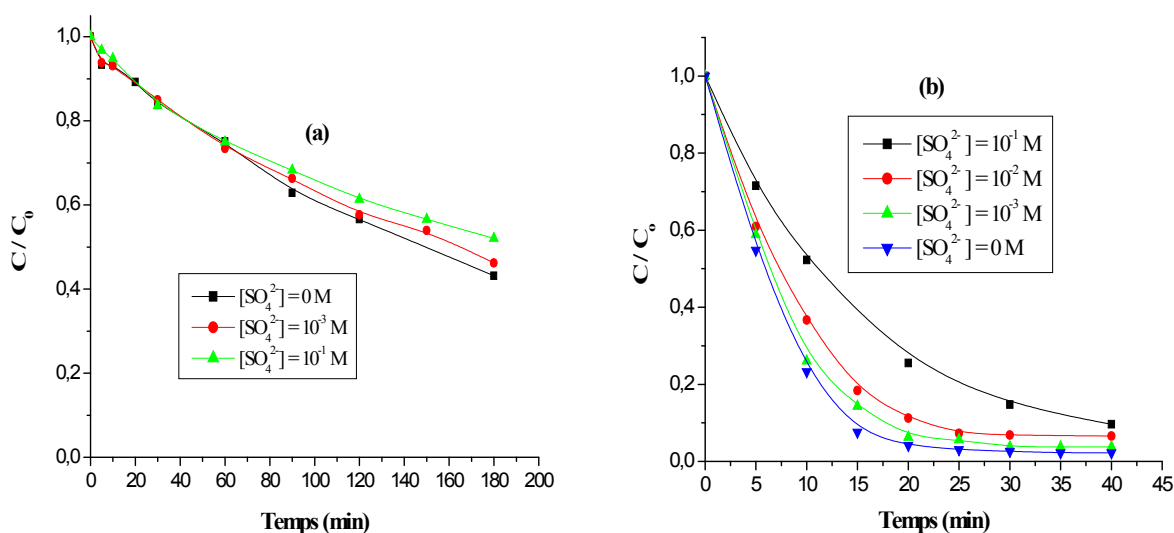


Figure III-59 : Influence de l'ajout des sulfates sur la dégradation photocatalytique des deux colorants (a : JA (70 ppm) ; b : CV (6 ppm)) en présence de TiO_2 (1 g L^{-1}).

On note une faible diminution relative de taux de d'élimination pour le JA de 56,85 à 53,80% (10^{-3} M), et à 47,95% (10^{-1} M) pour un temps de réaction égal à 180 minutes, et pour le CV de 97,41 % à 96,26% (10^{-3} M), à 93,17% (10^{-2} M) et à 85,26% (10^{-1} M), au bout de 30 minutes. Ainsi, lorsque les concentrations sont très élevées, le pourcentage de l'élimination des deux colorants diminue. Ce fait, pourrait être attribué à une adsorption concurrentielle entre le colorant et les anions sulfates.

L'effet inhibiteur de l'ion Cl^- est supérieur à l'effet inhibiteur de l'ion SO_4^{2-} pour les deux colorants étudiés.

III.3.2.4.5. Influence du pH

L'eau usée des industries textiles présente habituellement un éventail de valeurs de pH. Ce paramètre joue un rôle important dans les caractéristiques des rejets d'industries textiles et de génération des radicaux hydroxyles [48].

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 [49].

Sur la **Figure (III-60a,b)**, sont représentées les cinétiques de la photodégradation du JA et du CV en fonction du temps d'irradiation pour différents pH. Le pH de la solution est ajusté à la valeur désirée en ajoutant quelques gouttes d'acide chlorhydrique pour les milieux acides et de la soude pour les milieux basiques. Par ailleurs, les irradiations ont été réalisées pour des solutions de concentration initiale en colorant de 70 ppm pour le JA et de 6 ppm pour le CV, en présence de 1 g L^{-1} de $\text{TiO}_2\text{-P25}$ à $T = 20 \pm 1^\circ\text{C}$.

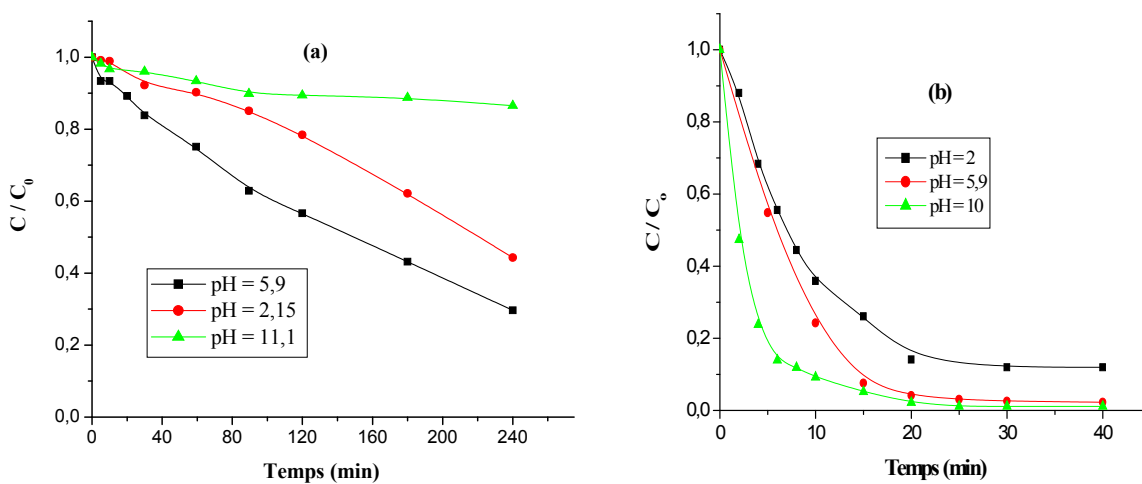
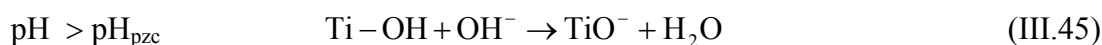


Figure III-60 : Influence du pH sur la vitesse de disparition des deux colorants dans une suspension de 1 g L^{-1} de $\text{TiO}_2\text{-P25}$. (a) : $[\text{JA}] = 70 \text{ ppm}$; (b) : $[\text{CV}] = 6 \text{ ppm}$.

Les résultats obtenus dans les conditions opératoires présentées ci-dessus, indiquent que la dégradation photocatalytique de des deux colorants est très dépendante du pH du milieu où un comportement différent des deux colorants est observé.

L'activité photocatalytique du CV avec le $\text{TiO}_2\text{-P25}$ atteint une valeur maximale en milieu alcalin alors qu'un maximum de dégradation du JA est observé à proximité du pH_{PZC} du TiO_2 ($\text{pH} = 5,9$).

Le pH est un paramètre qui a une influence importante parce qu'il est lié à l'état d'ionisation de la surface du catalyseur [50,51] selon les réactions suivantes :

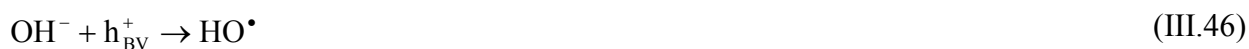


Le point de la charge zéro (pzc) du TiO₂- P25 est à pH = 6,5 [52], ce qui montre que, la surface de TiO₂ est positivement chargée dans des milieux acides (pH < pH_{PZC}) et négativement chargée dans des conditions basiques (pH > pH_{PZC}).

En milieu acide, les radicaux hydroxyles peuvent être constitués par réaction entre les ions hydroxyles et les trous positifs, alors que, dans les solutions basiques, les radicaux HO• sont plus facilement produits par oxydation d'ions hydroxyles disponibles sur la surface de TiO₂ [29].

Pour le JA, et à pH inférieur à pH_{PZC} (pH < pH_{PZC}, milieu acide), une forte adsorption de ce colorant sur les particules de TiO₂ est observée et celle-ci est due, essentiellement, à l'attraction électrostatique de la charge positive de TiO₂ (TiOH₂⁺) et la charge négative de la forme anionique du colorant. Les changements dans la spécification de ce colorant lesquels sont représentés par sa protonation ou sa déprotonation, peuvent changer les caractéristiques d'adsorption et l'activité d'oxydoréduction [29]. Dans le milieu basique, le TiO₂ se charge négativement et sa capacité à éliminer le JA devient très faible en raison des répulsions coulombienne entre la surface chargée négativement du catalyseur et du colorant (le JA est anionique dans ce cas) [29].

Néanmoins et toujours pour le CV, l'augmentation du pH accélère la vitesse de la photodégradation notamment dans des conditions basiques où l'effet positif observé à pH basique peut être attribué à la production des radicaux hydroxyles favorisée par l'augmentation de la concentration des ions OH⁻ qui réagissent avec les trous positifs selon l'équation :



Puisque ce colorant à une structure cationique (c-à-d chargé positivement), son processus de décoloration a été favorisé dans le milieu basique. Donc l'alcalinisation du milieu réactionnel des colorants cationiques, conduit à la génération d'une source supplémentaire de radicaux hydroxyles, probablement plus efficaces que ceux produits en milieu naturel et acide.

III.3.2.4.6. Influence des alcools

Il est bien connu, que les alcools agissent comme pièges pour les radicaux OH•, lors des transformations qui se produisent en milieu homogène et hétérogène, associées ou non au

rayonnement. Ils permettent ainsi, de confirmer le rôle joué par ces entités dans les processus d'oxydation (ou photooxydation).

Les oxydations photocatalytiques peuvent s'effectuer via les mécanismes se produisant entre le trou positif et le substrat adsorbé sur le semi-conducteur, et aussi via les réactions entre un radical photogénéré en particulier : $\cdot\text{OH}$ et le substrat adsorbé sur les particules. Le mécanisme de la réaction entre les radicaux hydroxyles et le substrat n'exclut pas le mécanisme par les trous positifs.

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 (constantes de vitesses élevées de l'ordre de 10^9 - $10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ [53] et cependant un peu inférieure pour le ter-butanol [54]).

Dans le but d'évaluer le rôle des radicaux $\cdot\text{OH}$, nous avons ajouté 2 % du ter-butanol et de l'éthanol aux solutions du JA (70ppm) et du CV (6ppm) au cours du processus photocatalytique en présence de 1 g L^{-1} de $\text{TiO}_2\text{-P25}$. Les résultats obtenus sont représentés dans la **Figure (III-61a,b)**.

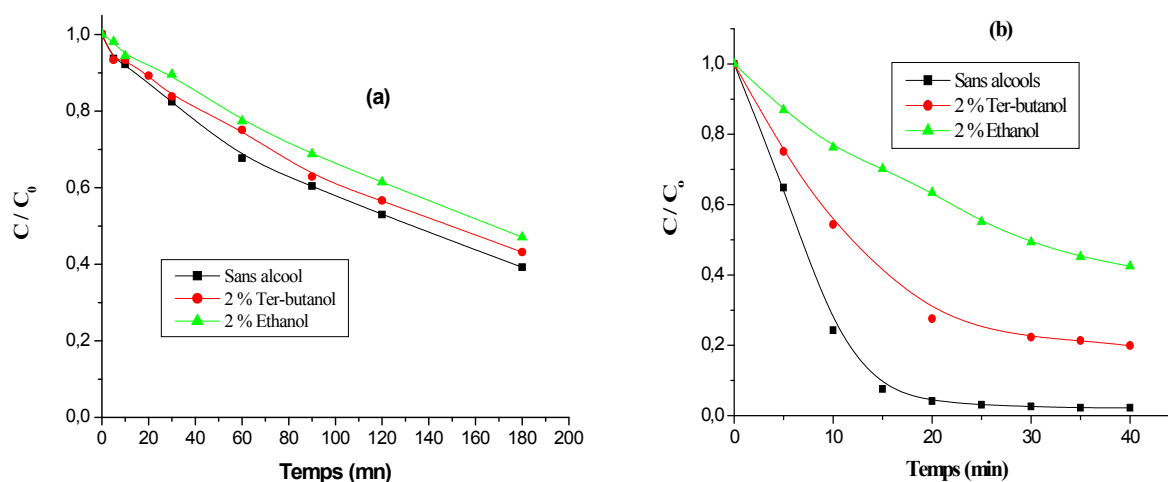


Figure III-61 : Influence de l'ajout d'alcools sur la cinétique de disparition de JA et CV en présence de TiO_2 (1 g L^{-1}) irradiée à 365 nm. (a) : $[\text{JA}] = 70 \text{ ppm}$, (b) : $[\text{CV}] = 6 \text{ ppm}$

Sur cette **Figure (III-61a,b)**, Il apparaît que l'inhibition induite par les alcools utilisés n'est que partielle, elle est de 43,15 % et de 47,08 % pour le JA au bout de 180 minutes et de 22,3% et de 49,3 % pour le CV (au bout de 30 minutes) pour le ter-butanol et l'éthanol respectivement. Ce résultat démontre que l'oxydation du JA et du CV est obtenu par deux espèces différentes :

- pour les radicaux $\text{OH}\cdot$, cette oxydation peut être retardée par l'introduction d'un capteur efficace de radicaux tel que le ter-butanol et l'éthanol en concentration adéquate.

- pour les trous positifs, l'alcool n'a aucun effet sur cette réaction.

On peut donc conclure, que le processus de dégradation par décoloration photocatalytique pourrait se produire selon deux voies : une première, majoritaire, due aux radicaux OH^{*} et une seconde, minoritaire due aux trous positifs (h⁺) formés par l'irradiation de la surface de photocatalyseur.

III.3.2.4.7. Etude du modèle de L-H par le JA et le CV

Le modèle cinétique de Langmuir-Hinshelwood est souvent utilisé pour décrire des réactions ayant lieu à l'interface solide-liquide et la cinétique de réaction de l'oxydation photocatalytique des polluants organiques [55]. Le modèle permet d'évaluer la vitesse de dégradation d'un polluant organique à différentes concentrations. La vitesse de la réaction s'écrit:

$$v_0 = K'\theta = \frac{k_r K_{LH} C_0}{1 + K_{LH} C_0} \quad (\text{III.47})$$

v_0 : Vitesse initiale de disparition de colorant (M min⁻¹) ;

θ : Taux de recouvrement de la surface ;

C_0 : Concentration initiale de colorant (M) ;

k_r : Constante apparente de vitesse de disparition du colorant (M min⁻¹)

K_{LH} : Constante d'équilibre d'adsorption sous irradiation (M⁻¹)

L'inverse de l'équation (III.47) conduit à :

$$\frac{1}{v_0} = \frac{1}{k_r} + \frac{1}{k_r K_{LH}} \frac{1}{C_0} \quad (\text{III.48})$$

Les constantes cinétiques et d'adsorption (k_r et K_{LH}) du modèle de Langmuir-Hinshelwood sont déterminées par la représentation graphique de cette équation. En traçant l'inverse de la constante de vitesse apparente de disparition de colorant en fonction de la concentration initiale de colorant, on obtient une droite (**Figure III-62a,b**) dont la pente et l'ordonnée à l'origine permettent de calculer ces deux constantes k_r et K_{LH} dans des conditions expérimentales bien précises. Les valeurs obtenues pour les deux colorants sont consignées dans le **Tableau (III-15)**.

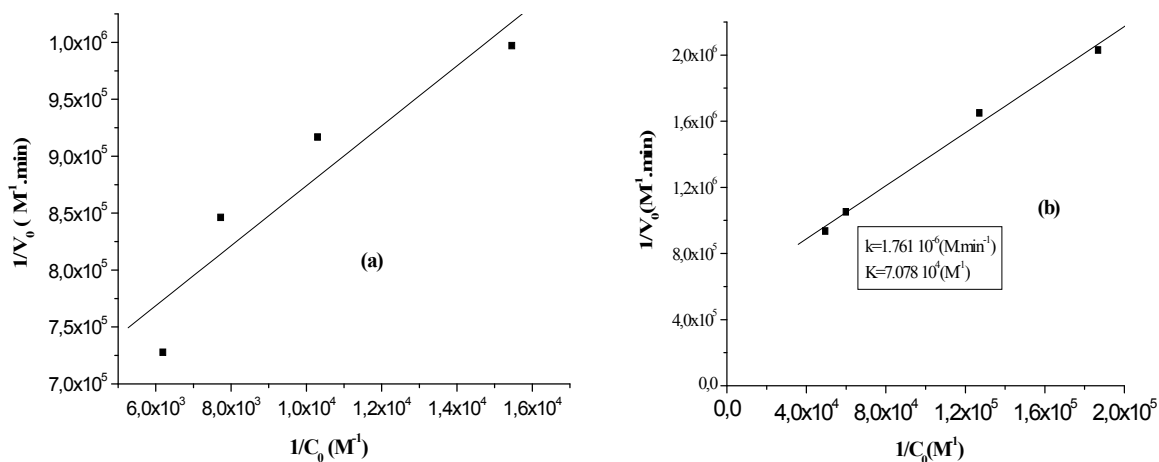


Figure III-62 : Modélisation de la cinétique de dégradation du JA (a) et du CV (b)
(Modèle Langmuir-Hinshelwood)

Tableau III-15 : Constantes du modèle de Langmuir-Hinshelwood pour les deux colorants en présence de TiO₂-P25.

Colorant	k_r (M min ⁻¹)	K_{LH} (M ⁻¹)
JA	$1,6 \times 10^{-6}$	$2,41 \times 10^4$
CV	$1,9 \times 10^{-6}$	$7,08 \times 10^4$

L'isotherme de Langmuir-Hinshelwood décrit donc convenablement la photocatalyse des deux substrats. Cependant, Il est à noter que les valeurs calculées n'ont pas de signification absolue. Elles dépendent des conditions expérimentales et doivent être considérées avec précaution.

III.3.2.4.8. Influence des différents types de TiO₂ sur l'activité photocatalytique : PC500, PC105, PC100, PC50

Les capacités de photocatalyse par les différents types de TiO₂ des deux colorants ont été étudiées et comparées à celle de Degussa P25.

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 (support, cristallinité, etc.) et des conditions expérimentales (poudre, disposition du support...etc). Le TiO₂ en particulier, peut se présenter sous diverses formes cristallographiques dont les principales sont l'anatase et le rutile [29].

Bien que TiO₂ Degussa P25 (80% d'anatase et de 20% de rutile) soit le semi-conducteur le plus utilisé dans les études photocatalytiques, il a été rapporté que de nouveaux types de TiO₂ Tiona PC (100% d'anatase) : TiO₂-PC50, TiO₂-PC100, TiO₂-PC105, TiO₂-PC500, fabriqués par

la société Millenium Inorganic Chemicals, ont aussi une grande photoréactivité vis-à-vis des composés organiques [56].

L'efficacité de différents types de TiO₂ est évaluée sur la dégradation du JA et CV sous irradiation à 365 nm et à pH naturel. L'évolution de la concentration de chaque colorant en fonction de la durée de l'irradiation, est présentée dans la **Figure (III-63a,b)**.

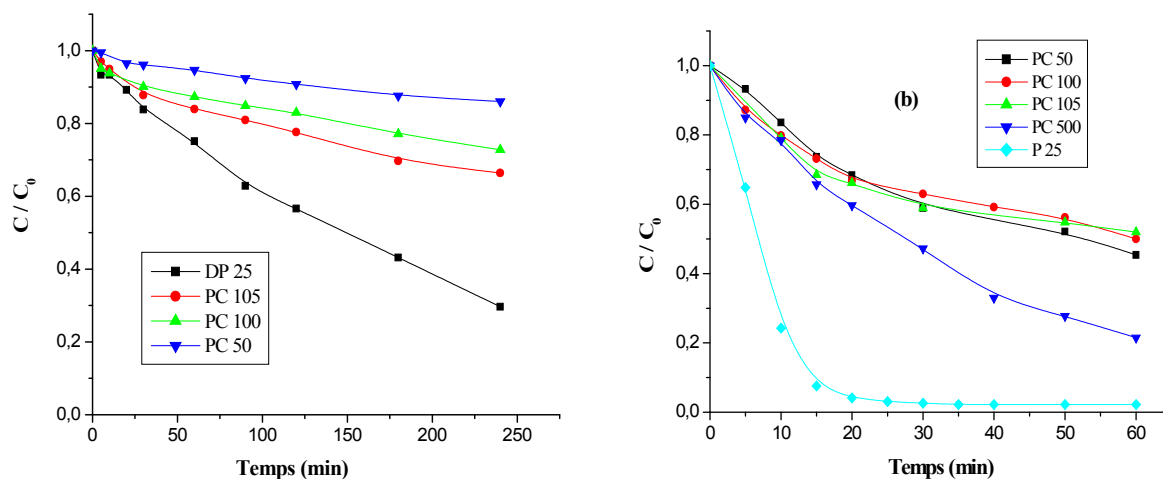


Figure III-63 : Cinétique de la photodégradation de des deux colorants par différents types de TiO₂ (1 g L⁻¹). (a) : [JA] = 70 ppm, (b) : [CV] = 6 ppm.

Les taux de disparition du JA et du CV sur TiO₂- P25 et le TiO₂ Tiona PC sont résumés dans le **Tableau (III-16)**.

Tableau III-16 : Taux de décoloration des deux colorants (JA (70 ppm), CV (6ppm)) sur différents types de TiO₂ (1 g L⁻¹).

TiO ₂	P25	PC 500	PC 105	PC 100	PC 50
Air spécifique (m²g⁻¹)	50	>250	75 ≤ S ≤ 95	80 ≤ S ≤ 100	45 ± 5
Diamètre des particules (nm)	30	5-10	15-25	15-25	20-30
Taux de décoloration (%)					
JA (240 min)	70,33	-	33,58	27,24	13,96
CV (30 min)	97	53,3	41,43	37,22	41

Les résultats illustrés sur le **Tableau (III-16)** et la **Figure (III-63a,b)**, montrent qu'il y a une diversité dans l'activité photocatalytique selon le type de TiO₂. L'efficacité des photocatalyseurs

sur la dégradation des deux colorants suit l'ordre suivant : pour le JA : P25 > PC105 > PC 100 > PC 50 et pour le CV : P25 > PC500 > PC105 > PC 50 > PC 100.

Les différences observées dans l'activité photocatalytique sont susceptibles d'être liées aux différences de la surface spécifique, les impuretés et la densité des groupes hydroxyle sur la surface du catalyseur, étant donné que ces facteurs pourraient influencer sur le comportement d'adsorption d'un polluant ou d'une molécule intermédiaire ainsi que le temps de demi-vie et le taux de recombinaison des paires e^-/h^+ [57–60]. Il peut être vu que l'activité photocatalytique du Degussa-P25, est supérieure à celle des photocatalyseurs de Tiona PC (100% anatase), en dépit de la grande surface spécifique de ces derniers. La phase rutile peut être excitée par la lumière visible, mais à un taux de recombinaison des charges très rapide. Toutefois, l'anatase a un taux de recombinaison lent mais ne peut être excité que par la lumière UV. Ainsi, il est raisonnable de produire un photocatalyseur en phase mixte pour accroître l'efficacité totale [61–63]. Des études antérieures ont montré que le TiO_2 -P25 présente une meilleure activité de la dégradation photocatalytique d'un grand nombre de composés organiques et qu'il n'y a pas de corrélation entre l'activité photocatalytique et la surface spécifique de TiO_2 [56, 64,65].

III.3.2.5. Minéralisation des deux colorants par le procédé TiO_2 -P25/UV

La dégradation d'un polluant organique dangereux ou potentiellement dangereux en composés simples tels que CO_2 , H_2O , NO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- , est considéré comme une minéralisation du composé organique.

Le processus de la photominéralisation des deux colorants (JA : 50 ppm et CV : 6 ppm) a été suivi par la demande chimique en oxygène (DCO) à pH naturel et en présence de $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ de TiO_2 . Suite au traitement photocatalytique à 365 nm, nous avons obtenu les DCO suivantes à différents temps de traitement (**Figure III-64a,b**).

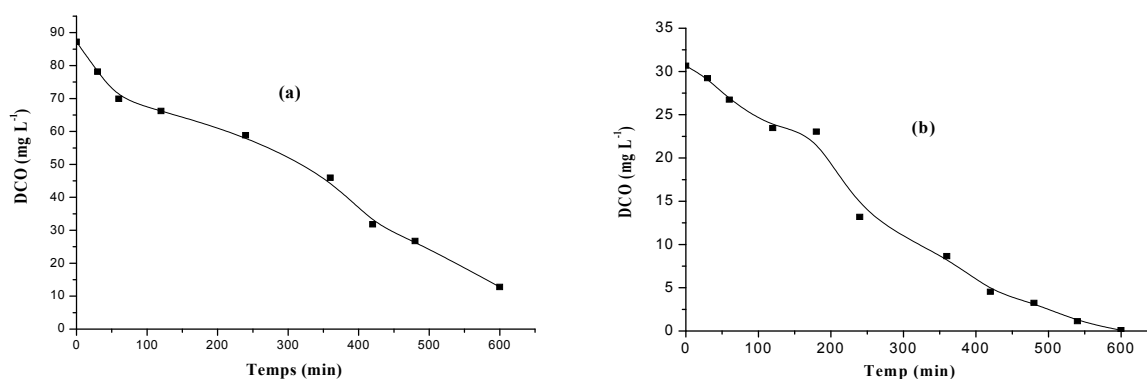


Figure III-64 : Evolution du DCO en fonction du temps d'irradiation au cours de la décoloration des deux colorants par le système TiO_2 /UV. (a) : [JA] = 50 ppm, (b) : [CV] = 6 ppm.

D'après cette **Figure (III-64a,b)**, on constate que la minéralisation totale nécessite une durée d'irradiation beaucoup plus longue que celle observée lors de la disparition du JA et du CV où l'on a obtenu un taux de 85,38 % pour le JA et de 99,75 % pour le CV au bout de 600 minutes d'irradiation. Ce résultat est dû aux intermédiaires formés au cours de la réaction qui se dégradent plus lentement que le réactif initialement introduit. L'abattement obtenu par la DCO est expliqué par une transformation et une destruction des cycles aromatiques en plus de la décoloration.

III.3.2.6. La photodégradation des colorants en présence de TiO₂-P25 par la lumière solaire

Le traitement des eaux usées par photocatalyse solaire (TiO₂/lumière solaire) peut être considéré comme un procédé économiquement viable, puisque cette dernière est une source gratuite d'irradiation et une source d'énergie naturelle. Cette énergie solaire peut être utilisée à la place des sources de lumière artificielle qui ont besoin d'une haute puissance électrique. Ce qui est coûteux et dangereux. Pour cette raison le soleil peut être utilisé comme source d'énergie lumineuse.

Dans les pays ensoleillés comme l'Algérie, la lumière intense du soleil est disponible presque toute l'année où elle pourrait être efficacement utilisée pour la dégradation photocatalytique des polluants dans les eaux usées. Ainsi, la solution de chaque colorant (JA et CV) est placée à l'obscurité durant 30 minutes (temps d'équilibre d'adsorption) avec une quantité optimale de TiO₂ (1 g L⁻¹) puis exposés à une irradiation solaire, au cours du mois de Juin 2014 où la température moyenne étant de 32°C à l'université Frères Mentouri Constantine. Les résultats obtenus sont présentés dans la **Figure (III-65a,b)**.

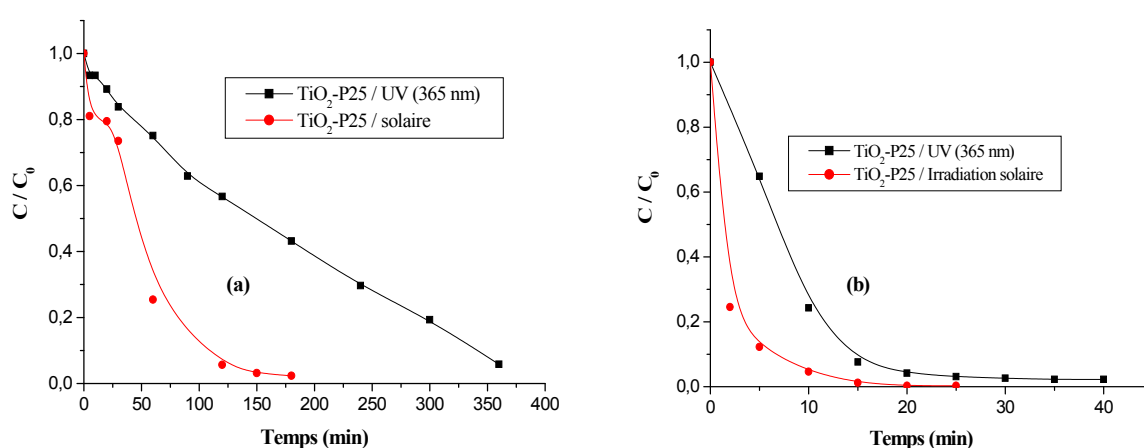


Figure III-65 : Dégradation des deux colorants en présence d'une suspension de TiO₂-P25 (1 g L⁻¹) sous irradiation solaire. (a) : [JA] = 70 ppm, (b) : [CV] = 6 ppm.

En se référant à la **Figure (III-65a,b)**, nous observons que la nature d'énergie radiante a un grand effet sur la vitesse de dégradation. Il est important de mentionner que l'utilisation d'une source d'énergie différente, pourrait modifier le mécanisme réactionnel de dégradation et en même temps sa vitesse [39].

Nous constatons que la dégradation des deux colorants procède beaucoup plus rapidement en présence de la lumière solaire par rapport à la lumière artificielle à 365 nm. La nature des sources étant différente, le flux photonique n'est pas le même dans les deux cas et le rayonnement solaire possède un très large spectre, regroupant principalement les rayons UV, visibles, infrarouges. Toutes les études révélant que les tests de performances des substrats polluants, mentionnent une irradiation UV artificielle de flux lumineux Φ situés entre 6 et 80 W m⁻² [66], lesquels sont parfaitement représentatifs du flux UV émis par le soleil. Le soleil émet des ondes électromagnétiques dont notamment des rayonnements infrarouges (sensation de chaleur), visibles (la lumière), et ultraviolets (UV). Les radiations UV dans leur ensemble ne dépassent pas 5 % de l'énergie totale. Comme la lumière, les ultraviolets se décomposent en plusieurs types de rayons. On classe les rayons ultraviolets émis par le soleil en trois groupes, selon leur longueur d'ondes : les UVA (400-315 nm), les UVB (315-280 nm) et les UVC (280-10 nm). Les UVA représentent entre 95% et 98% des ultraviolets qui arrivent à la surface de la terre. Les UVA sont les moins énergétiques mais ils sont plus nombreux et plus pénétrants. La vitesse de dégradation augmente avec l'irradiation solaire car plus les irradiations pénètrent dans le photocatalyseur plus les radicaux $\cdot\text{OH}$ sont produits conduisant donc à un taux élevé de dégradation.

Conclusion

- La photocatalyse est un procédé d'oxydation très efficace d'élimination du JA et du CV.
- Les capacités photocatalytiques des Tiona PC sont moins bonnes que celles de TiO₂-P25, malgré qu'ils présentent des surfaces spécifiques plus élevées.
- La concentration optimale en TiO₂-P25 pour notre réacteur est de 1g L⁻¹, au-delà de cette concentration l'agrégation des particules de TiO₂ est favorisée ainsi que le phénomène de dispersion de la lumière.
- Le pH joue un rôle important dans la dégradation photocatalytique du JA et du CV où le taux de dégradation du JA augmente en milieu acide et neutre. Cependant, l'alcalinisation du milieu réactionnel accélère la dégradation du CV.

- Le processus photocatalytique s'améliore lors de l'ajout d'un accepteur d'électrons (H₂O₂) qui empêche la recombinaison électron-trou limitante du processus.
- L'ajout de sel (tels que les chlorures et les sulfates) et des alcools (tels que le ter-butanol), inhibe la réaction photocatalytique des deux colorants.
- Des essais en irradiation naturelle ont montré une dégradation plus rapide de ces deux colorants sous excitation solaire.

III.3.3. Transformation directe et indirecte du JA et du CV en présence du procédé ZnO/UV à 365 nm

L'oxyde de zinc (ZnO) est un semi-conducteur qui a été étudié depuis les années 70. L'étude et l'utilisation de ce matériau, reviennent en force depuis environs onze ans [9-13] en raison de ses propriétés fondamentales attractives, sa bande gap, sa grande énergie de liaison d'excitation, sa structure cristallographique de type hexagonal compacte stable et de sa non-toxicité. De plus la surface spécifique de ZnO est de 50 m².g⁻¹ et présente une structure cristalline non poreuse dont la taille est de 20 nm [14-17].

L'oxyde de zinc absorbe la lumière UV à des longueurs d'ondes inférieures à 380 nm [67]. Lorsque ce semi conducteur 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 l'éjection d'un électron de la bande de valence (bv) vers la bande de conduction (bc).

Il est généralement admis que l'électron libre est capté par l'oxygène. Ce qui conduit à la formation d'ions superoxyde après protonation et dismutation du peroxyde d'hydrogène [68]. Le trou positif peut réagir avec l'eau, en formant des radicaux hydroxyles. Ces radicaux réagissent avec la plupart des composés aromatiques avec une cinétique contrôlée par la diffusion. Cependant, certains auteurs ont également proposé une réaction directe des trous positifs avec le substituant adsorbés [68].



La création d'une paire électron-trou (e^-/h^+) est à l'origine de l'activité photocatalytique du semiconducteur. Ainsi, si les charges photocréées se recombinent rapidement, l'activité catalytique diminue. La phototransformation indirecte faisant souvent intervenir les radicaux hydroxyles sont susceptibles d'oxyder la plupart des composés organiques.

III.3.3.1. Transformation directe du JA et du CV en présence de ZnO

III.3.3.1.1. Etude de l'adsorption des colorants sur ZnO

Le ZnO a des affinités d'adsorption vis-à-vis de certains polluants, d'où une compétition entre l'adsorption et la dégradation photocatalytique [69]. Pour vérifier l'existence du phénomène d'adsorption du JA et du CV sur le ZnO, nous avons suivi l'évolution de ce processus pour un temps de 120 minutes de chaque solution de colorant à pH libre en présence d'1 g.L⁻¹ de ZnO, la concentration du JA et du CV égale à 50ppm et 6 ppm respectivement, en suivant le même protocole de l'étude d'adsorption sur TiO₂. Aucun changement dans le taux d'adsorption des deux solutions de colorants n'a été remarqué au cours de la réaction pendant 120 minutes, nous pouvons donc conclure qu'il n'y a pas d'adsorption des colorants sur le ZnO. Ces résultats vont nous permettre de bien situer l'efficacité propre du système ZnO/UV. Les spectres correspondants à l'adsorption des deux colorants sont présentés dans la **Figure (III-66a,b)**.

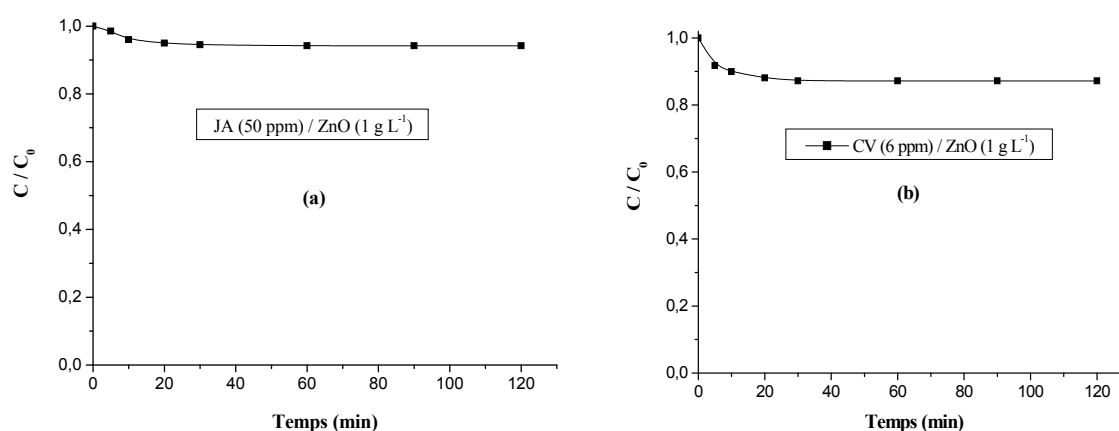


Figure III-66 : Cinétique d'adsorption du JA (50 ppm) et du CV (6 ppm) sur ZnO (1 g L⁻¹)

III.3.3.2. Transformation indirecte du JA et du CV par ZnO / UV

III.3.3.2.1. Optimisation de la masse de ZnO pour les deux colorants

Le procédé du couplage du rayonnement ultra-violet et ZnO s'avère efficace pour le traitement de certains polluants organiques tel que certains colorants [69,70], et les aromatiques polycycliques [71]. Markham et Laidler, en 1953, ont mis en évidence les propriétés photocatalytiques de l'oxyde de zinc dans l'eau [72].

Pour notre travail, nous avons traité les solutions des colorants précédemment étudiées, par la

photocatalyse ZnO comme alternative à celle du TiO₂. Après l'étude d'adsorption des deux colorants sur le semi conducteur, nous avons étudié l'effet de la quantité de ce dernier sur le traitement photocatalytique. Nous avons obtenu les taux de décoloration pour deux heures d'irradiation UV_{365nm} à différentes concentration en ZnO allant de 0,1 à 1,5 g L⁻¹ (**Figure III-67a,b**).

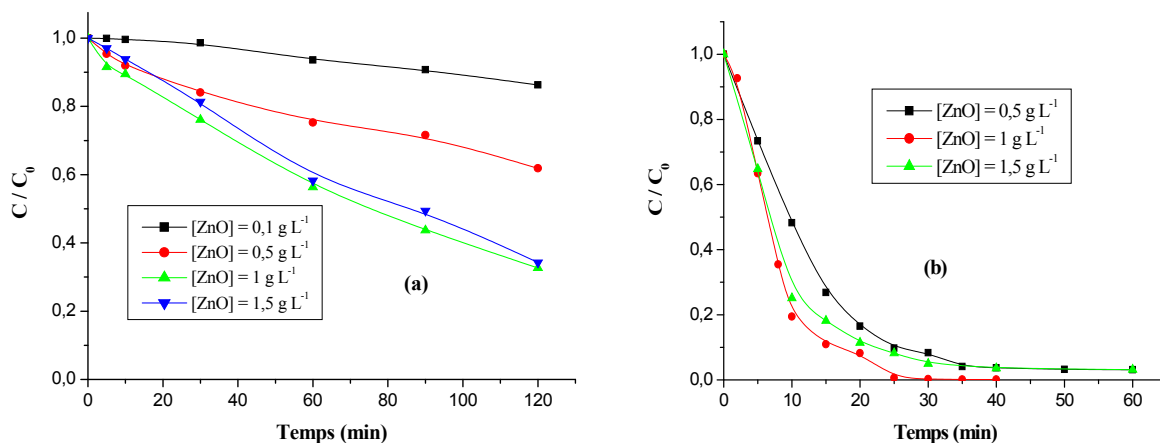


Figure III-67 : Effet de la quantité de ZnO sur la décoloration des colorants traité par ZnO/ UV₃₆₅. (a): JA (50 ppm) (b) : CV (10 ppm).

L'élimination des deux colorants (JA et CV) augmente avec l'ajout de ZnO jusqu'à un optimum de 1g L⁻¹. Au-delà de cette concentration, la décoloration décroît et serait due aux phénomènes suivants [9,73-75] :

- L'aggrégation des particules ZnO qui entraîne la réduction de la surface irradiée et donc des sites actifs.
- L'opacité de la solution qui inhibe la pénétration du flux des rayons UV dans la solution à traiter (effet écran).

III.3.3.2.2. Influence de la concentration initiale du JA et du CV. Traitement cinétique de ce processus

L'effet de la concentration initiale du JA et du CV a été également étudié à des conditions expérimentales suivantes : pH naturel, température ambiante et une concentration fixe de ZnO (1 g L⁻¹).

La cinétique de la décoloration illustrée sur la **Figure (III-68a,b)**, montre que celle-ci dépend de la concentration initiale des deux colorants étudiés. Le pourcentage d'élimination du JA et du CV diminue légèrement lorsque la concentration initiale des deux colorants augmente. Ceci

s'explique, par une plus faible participation de photons à mesure que la solution devient plus concentrée et donc par une faible activation de ZnO (c'est-à-dire une faible production des radicaux $\cdot\text{OH}$).

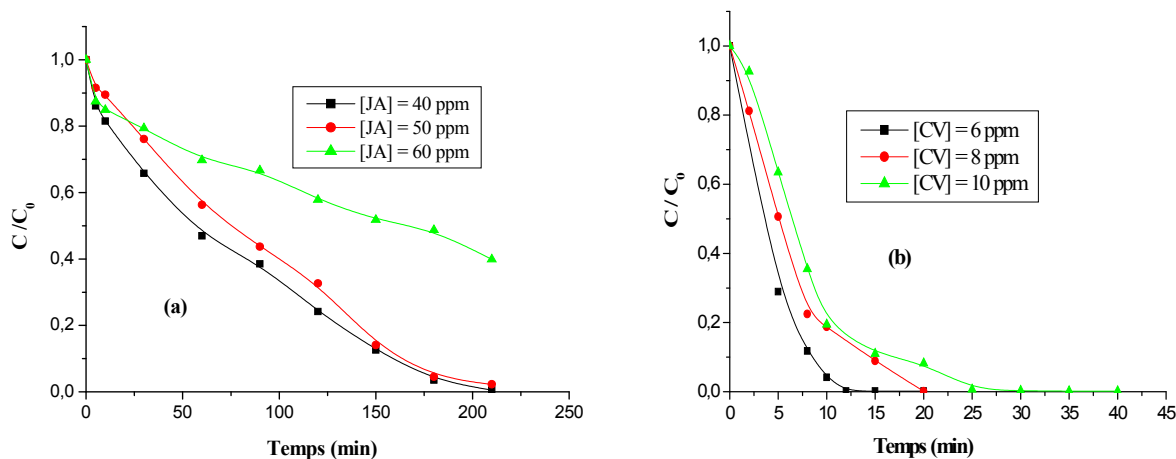


Figure III-68 : Effet de la concentration initiale des colorants dans le système ZnO (1 g L⁻¹) / UV₃₆₅ nm. (a): JA (b) : CV.

En effet, pour le JA les taux de décoloration tels que : 99,48%, 97,7% et 60,12%, sont obtenus respectivement pour des concentrations de 40 ppm, 50 ppm et 60 ppm au bout d'un temps égal à 210 minutes. Par ailleurs, nous observons pour le CV, le même comportement que le colorant azoïque où le taux de disparition du CV et pour des concentrations de 6 ppm, 8 ppm et 10 ppm, est égal respectivement à 99,9%, 91,10% et 89,05% pour 15 minutes d'irradiation seulement.

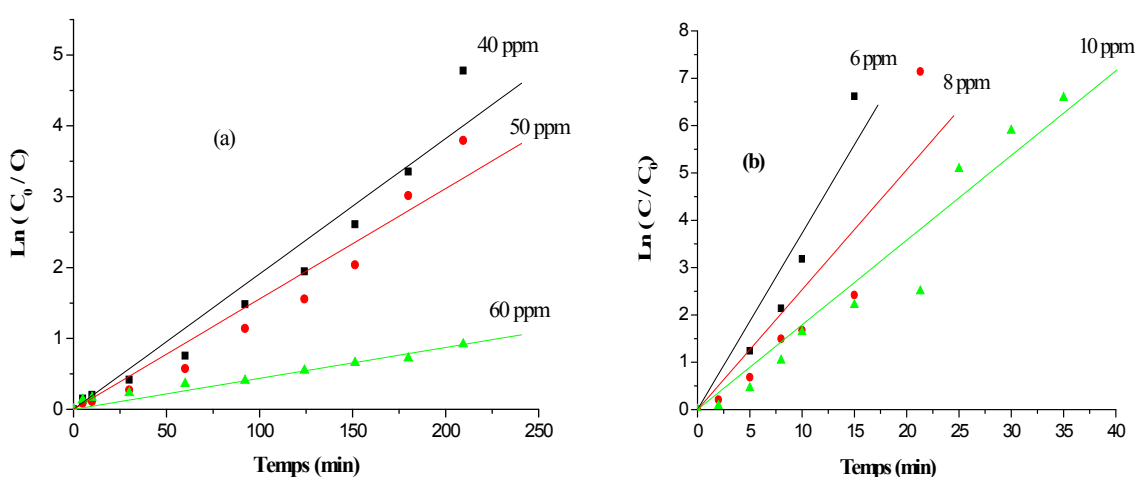


Figure III-69 : Cinétique de décoloration des colorants traité par photocatalyse ZnO, [ZnO] = 1 g L⁻¹. (a) : JA, (b) : CV.

Ce processus est décrit convenablement par une cinétique apparente d'ordre 1 (**Figure III-69a,b**), lequel est caractérisé par un paramètre important : le temps de demi-vie ($t_{1/2}$), où ce dernier représente le temps nécessaire pour la transformation de la moitié des molécules présentes initialement et est aussi lié à la constante de vitesse par la relation : $t_{1/2} = \ln 2/k$. Les constantes apparentes et les coefficients de corrélation sont récapitulés dans les **Tableaux (III-16) et (III-17)**.

Tableau III-17 : Constantes de vitesses apparentes et temps de demi-vie à différentes concentrations du JA dans le système ZnO/UV_{365nm}.

[JA] ppm	Pourcentage de dégradation % (210 min)	$t_{1/2}$ (min)	Coefficient de corrélation R^2	Constante cinétique apparente k_{app} (min^{-1})
40	99,48	56,54	0,97832	$1,19 \cdot 10^{-2}$
50	97,7	75,03	0,97902	$1,15 \cdot 10^{-2}$
60	60,12	162,52	0,98839	$4,37 \cdot 10^{-3}$

Tableau III-18 : Constantes de vitesses apparentes et temps de demi-vie à différentes concentrations du CV dans le système ZnO / UV_{365nm}.

[CV] ppm	Pourcentage de dégradation % (15 min)	$t_{1/2}$ (min)	Coefficient de corrélation R^2	Constante cinétique apparente k_{app} (min^{-1})
6	99,9	3,64	0,96383	$3,73 \cdot 10^{-1}$
8	91,10	5,05	0,96729	$2,53 \cdot 10^{-1}$
10	89,05	6,46	0,97699	$1,79 \cdot 10^{-1}$

III.3.3.2.3. Influence de l'ajout du peroxyde d'hydrogène

Comme illustré sur la **Figure (III-70a,b)**, l'introduction de H₂O₂ dans le milieu réactionnel accélère la dégradation photocatalytique des colorants traités, pour des concentrations de H₂O₂ comprises entre 10^{-3} et 2×10^{-2} M pour le JA et entre 10^{-5} et 10^{-3} M pour le CV, Cette accélération, pourrait être liée à l'inhibition de la recombinaison de l'entité électron-trou et également par la production de plus de radicaux $\cdot\text{OH}$ dans le milieu [76-79]. Cependant, une diminution est ensuite observée et celle-ci peut être appréciable pour 10^{-1} M pour le JA et pour 10^{-2} M pour le CV [80].

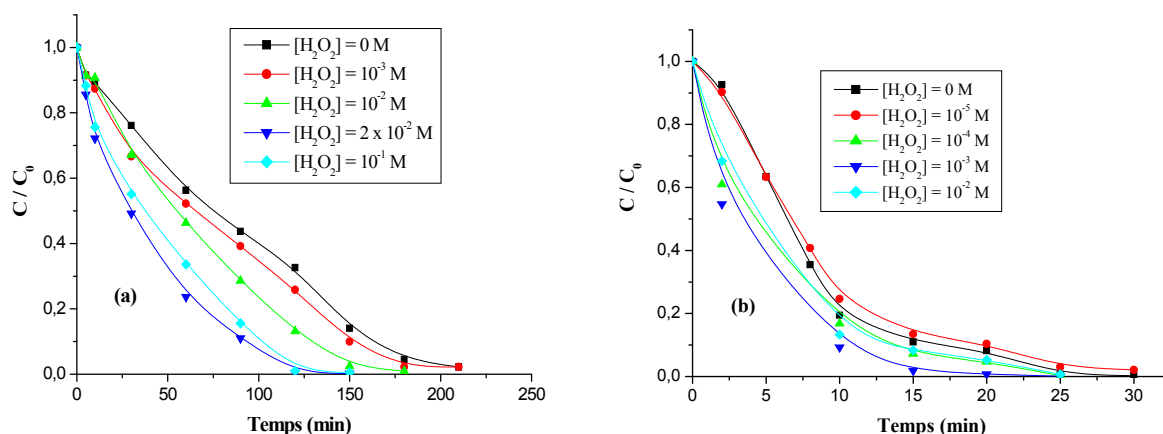
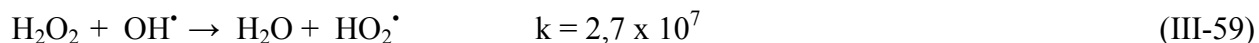


Figure III-70 : Effet de l'ajout de H_2O_2 sur la cinétique de disparition des colorants par ZnO (1 g L^{-1}) / UV_{365nm} . (a): JA (50 ppm) (b) : CV (10 ppm).

La vitesse d'élimination des deux colorants par la photocatalyse ZnO augmente en présence des faibles concentrations en H_2O_2 en accord avec les réactions (III.57) et (III.58). Toutes ces réactions indiquent le mode de réactivité des radicaux HO^\bullet avec les colorants selon:



Cependant, La vitesse de l'élimination du JA et CV diminue pour des concentrations élevées en H_2O_2 , comme prévues par les réactions suivantes :



Cette inhibition a donc deux origines :

- (i) la consommation en phase liquide de radicaux hydroxyles, aux dépens de leur réaction avec le polluant organique (III. 59);
- (ii) l'adsorption de H_2O_2 qui réagit avec les trous (III.60 et III.61).

Ces données indiquent que le peroxyde d'hydrogène possède différents effets sur la décomposition photocatalytique du produit, selon sa concentration et sa nature réductrice. Ainsi, à la concentration optimale, le H_2O_2 augmente le taux de formation de radicaux hydroxyles de deux manières :

- 1- La réduction de H_2O_2 à la bande de conduction produirait des radicaux hydroxyles.
- 2- La décomposition de H_2O_2 par illumination produirait également les radicaux hydroxyles.

En général, on a rapporté que le rôle du H_2O_2 dans la dégradation photocatalytique des contaminants organiques, est encore peu clair et a des effets positifs ou négatifs selon les propriétés de rayonnement (c.-à-d. longueur d'onde et intensité), le pH de la solution, les propriétés physicochimiques du contaminant, le type du catalyseur et de l'oxydant. Il est donc nécessaire de considérer tous ces paramètres dans un système H_2O_2 / photo catalyseur / UV [81].

III.3.3.2.4. Influence de l'ajout des sels ($NaCl$, Na_2SO_4 , $NaHCO_3$ et $NaNO_3$)

La dégradation photocatalytique des colorants est également effectuée en présence des anions inorganiques tels que Cl^- , NO_3^- , HCO_3^- , SO_4^{2-} ... Ces anions dissous sont généralement présent dans les rejets industriels avec des teneurs dépendant de la nature de l'effluent ainsi que du site où sont effectués les prélèvements. Il est donc intéressant d'étudier l'effet des ces anions sur la dégradation de composés organiques. En outre, l'effet de ces anions sur la dégradation photocatalytique en présence de ZnO , dépend de chaque ion, de la nature des molécules à traiter et du milieu du traitement. Pour évaluer l'importance de l'effet de ces anions inorganiques sur la dégradation photocatalytique des colorants traités, des solutions du colorant contenant un sel de l'anion à étudier pour une concentration égale à 10^{-2} M, ont été irradiées dans des conditions opératoires analogues à celles précédemment décrites. Les résultats expérimentaux, sont illustrés par la **Figure (III-71a,b)**.

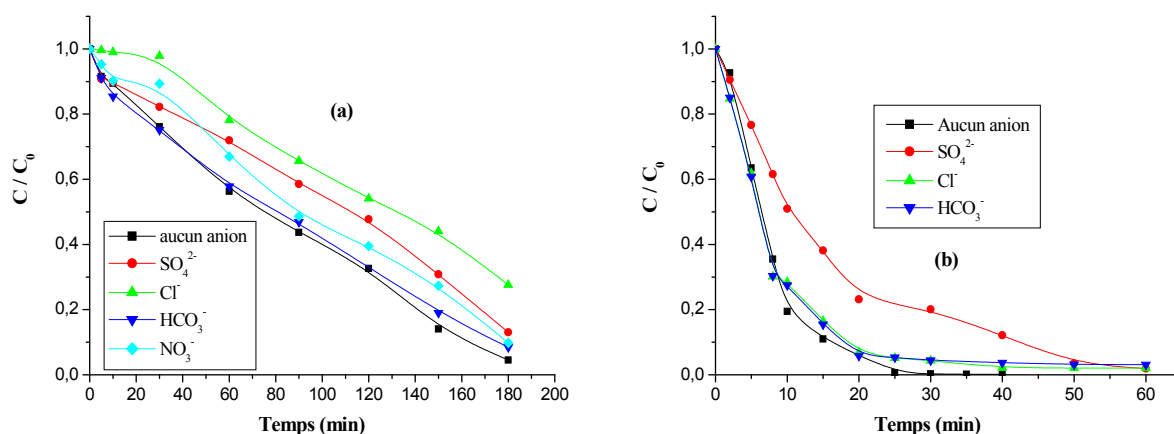


Figure III-71 : Influence des anions inorganiques (10^{-2} M) sur la photocatalyse ZnO (1 g L^{-1}) des deux colorants. (a): JA (50 ppm) (b) : CV (10 ppm).

Cette Figure, montre que tous les anions inorganiques introduits en solution présentent un effet d'inhibition de la photocatalyse du JA et du CV sur le ZnO . L'inhibition induite par les chlorures, les sulfates, les bicarbonates et les nitrates est semblable. Elle est faible à modérer.

Celle qui est induite par les chlorures principalement pour le JA, est beaucoup plus nette. Elle est environ 2 à 3 fois plus importante que celles des autres anions.

Deux facteurs contribuent généralement à l'inhibition de la photocatalyse des micropolluants organiques, ce sont :

1. La capture des radicaux hydroxyles par les anions, conduisant à la formation d'espèces oxydantes beaucoup moins performantes.
2. L'adsorption des anions à la surface des particules de ZnO qui provoque un recul de l'adsorption des colorants et ralentissent l'oxydation directe de ce dernier par les trous positifs.

La contribution relative des deux facteurs varie d'un anion à l'autre en raison des différences de réactivité avec $\cdot\text{OH}$ et des différences d'affinité avec la surface de ZnO. Cependant, il nous semble que dans nos conditions opératoires, la réaction de "quenching" des radicaux contribue à un taux plus élevé que la compétition d'adsorption, quelque soit l'anion présent.

III.3.3.2.5. Influence des alcools (Contribution relative $\cdot\text{OH} / h^+$)

Une faible inhibition de la photocatalyse des colorants est observée en présence du ter-butanol utilisé en tant que piège à radicaux hydroxyle.

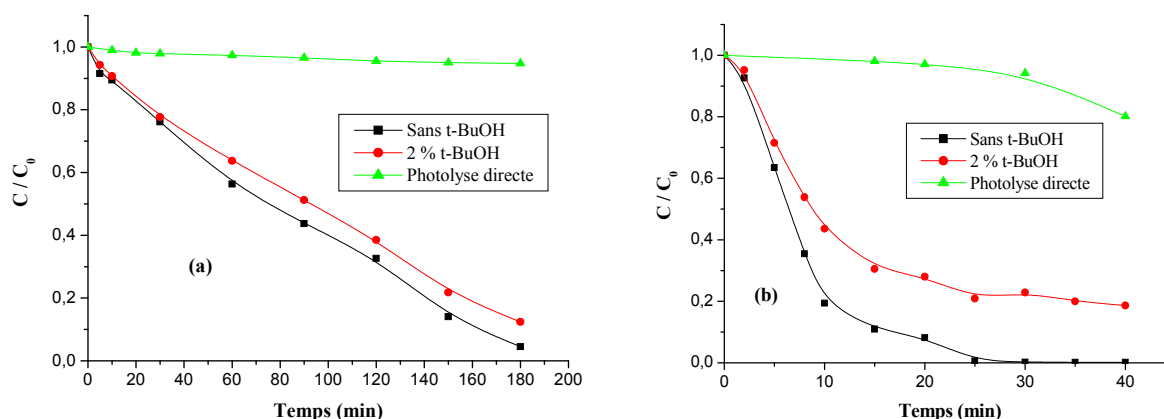


Figure III-72 : Influence du ter-butanol sur la cinétique de disparition des colorants traités en présence de ZnO (1 g L^{-1}) irradiée à 365 nm. (a): JA (50 ppm) (b) : CV (10 ppm).

Afin de mieux comprendre le rôle des radicaux $\cdot\text{OH}$ dans le mécanisme réactionnel, 2 % de ter-butanol a été ajouté à une suspension d'oxyde de zinc - colorant sous irradiation UV. Les résultats montrent que la photodégradation du JA et du CV est partiellement inhibée comparée à la photodégradation des deux colorants en absence de tertiobutanol (**Figure III-72a,b**).

III.3.3.2.6. Minéralisation des deux colorants

Les solutions des colorants étant déjà traitées par procédé ZnO/UV, subissent une mesure de la demande chimique en Oxygène (DCO). Les résultats trouvés sont représentés dans la **Figure (III-73a,b)**.

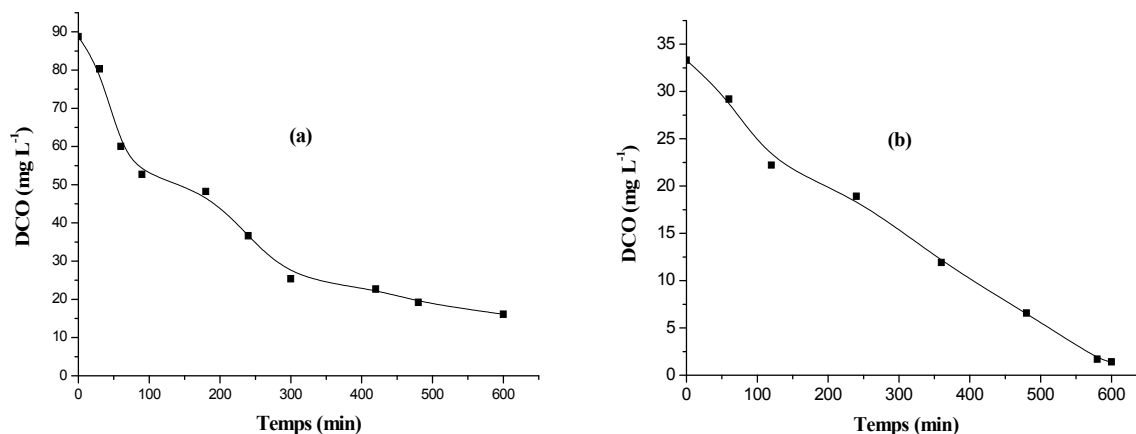


Figure III-73 : Evolution du DCO en fonction du temps par la Photocatalyse ZnO (1 g. L⁻¹) des deux colorants, (a): JA (50 ppm) (b) : CV (10 ppm).

Les deux colorants se minéralisent au bout d'un temps assez long : soient 600 minutes, donc il est important de remarquer que la demande chimique en oxygène décroît d'une façon plus lente où le pourcentage d'abattement de la DCO pour le JA et le CV est de l'ordre de 81,86 % et 95,8 % respectivement, au bout de 10 heures d'irradiation. Ceci implique donc la nécessité de temps plus long pour l'obtention de la minéralisation totale.

Conclusion

La dégradation photocatalytique du JA et du CV a été étudiée en présence de ZnO. Les deux colorants s'adsorbent très faiblement sur la surface de ZnO.

L'étude de l'influence de différents paramètres affectant la photocatalyse ZnO des deux colorants, a montré que:

- La photodégradation dépend de la concentration initiale en colorant. La constante apparente de vitesse diminue avec l'augmentation de la concentration initiale du colorant.
- Le processus de dégradation suit une cinétique apparente d'ordre 1.
- La valeur optimale en photocatalyseur était de 1 g L⁻¹.
- Les ions inorganiques couramment présents dans les eaux usées, inhibent la disparition des deux colorants étudiés.
- La présence de tertiobutanol ralentit partiellement la dégradation du JA et du CV.

III.3.4. Dégradation du JA par le système ZnO_{pur}/UV et le ZnO dopé/UV (ZnO -Bi₂O₃/UV)

Dans la suite de notre recherche, nous nous sommes proposé de tester un semi conducteur dopé par Bi₂O₃ à différentes doses de ce produit. Ce travail a été réalisé au laboratoire de physique (département de physique, Université Mentouri de Constantine) par Mme T. Aït Ahcène (2007)) et à conduit plus précisément, à l'obtention de nano particules de ZnO pur et dopé par Bi₂O₃. Bien que n'entrant pas dans le cadre de notre recherche, il nous été permis de les appliquer pour l'élimination d'un colorant azoïque en l'occurrence : le jaune d'alizarine. (Il est intéressant de mentionner que quelques aspects des techniques utilisées par cette dernière, sont cités en annexe). Il est primordial de rappeler que ces deux semi conducteurs ont été caractérisés par diverses techniques physico-chimiques telles que : la diffraction des rayons X (DRX), l'IR (FITR), le MEB et autre technique. Nous reportons ci-dessous les spectres de :

- DRX et IR de ZnO pur
- DRX et IR ZnO- Bi₂O₃
- DRX et IR de ZnO commercial (utilisé dans notre travail)

a) DRX et IR de ZnO pur [82]

L'analyse DRX a été réalisée sur un diffractomètre Siemens D8, en utilisant une anticathode en cuivre de 1,54 Å. Ce qui montre bien que ZnO cristallise dans un système hexagonal compact (JCPDS-80-0075) et que le pic le plus intense se situe à $2\theta \approx 36,5^\circ$.

La méthode la plus utilisée pour caractériser les nanopoudres après leur élaboration est la diffraction de rayons X (DRX). Les spectres DRX permettent d'identifier et de s'assurer rapidement de la pureté minimale de la phase obtenue. Des mesures des paramètres cristallins donnent des indications sur la composition des poudres analysées.

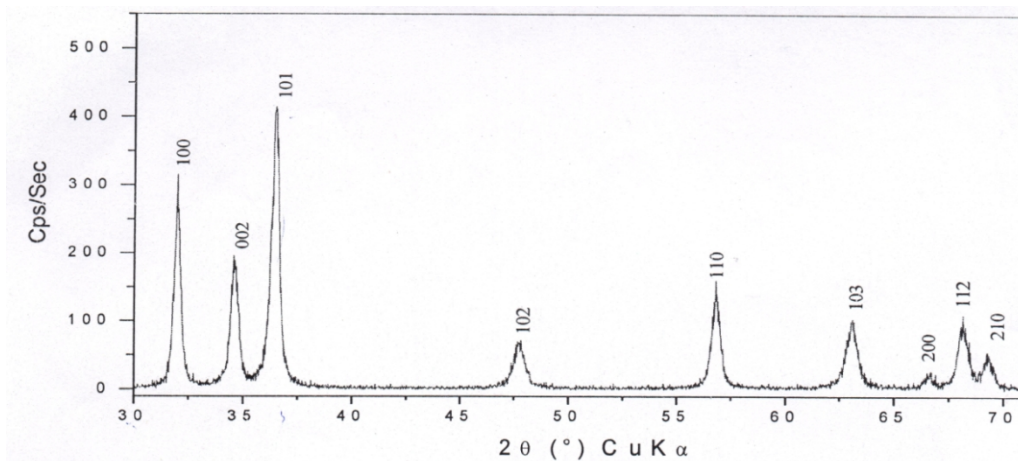


Figure III-74 : Spectre de diffraction des rayons X de nanopoudre de ZnO pur

L'examen du spectre IR montre que la liaison Zn-O se situe à 440 cm^{-1} environ. Ce qui est conforme à celle rapporté par la littérature [82-84].

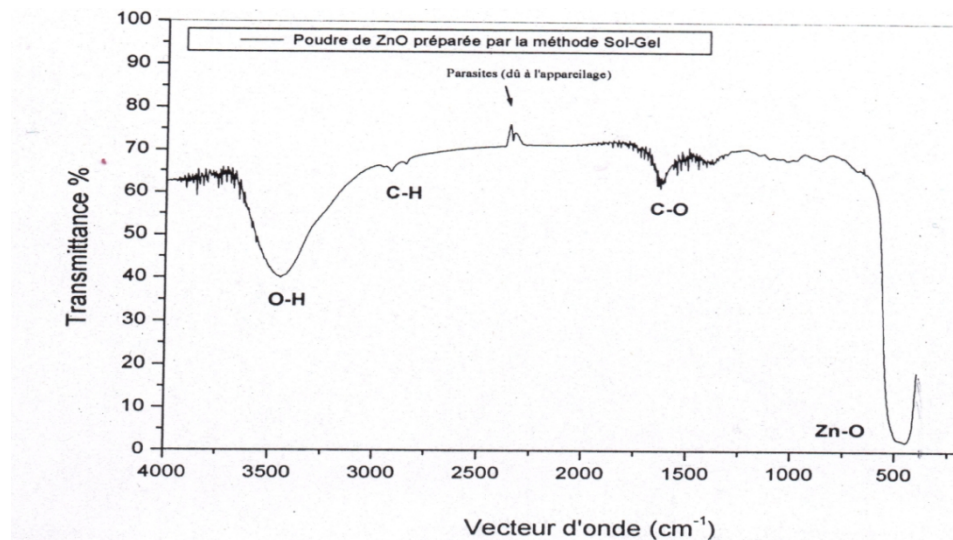


Figure III-75 : Spectre IR sur des poudres de ZnO pur

b) DRX et IR de ZnO-Bi₂O₃ [82]

Le spectre DRX du composé ZnO-Bi₂O₃ montre que le pic le plus intense est localisé à $2\theta \approx 36,5^\circ$ et qu'il cristallise dans le système proche de ZnO pur. De plus, on note d'une manière générale que l'intensité des pics augmente avec la quantité (x) de Bi₂O₃ ajouté.

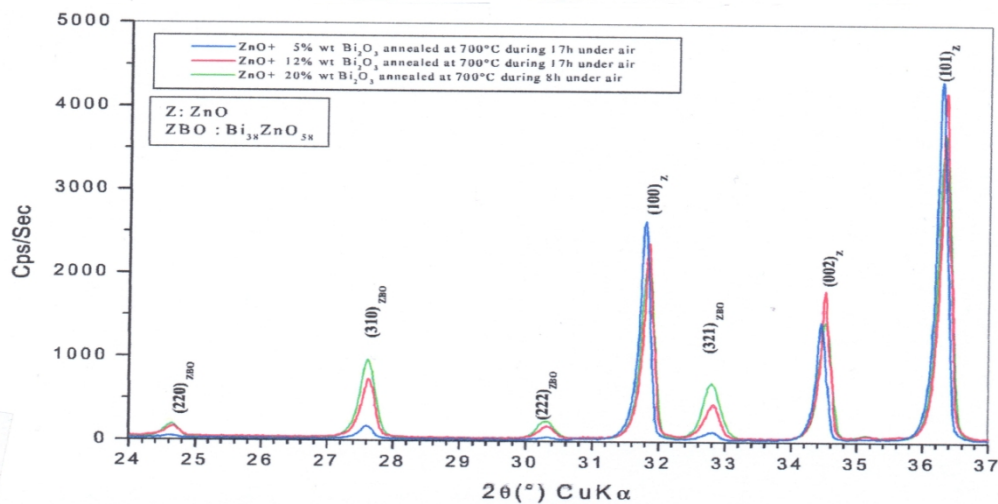


Figure III-76 : Spectre de DRX des cibles de ZnO + x wt % Bi₂O₃ (x = 5,12 et 20)

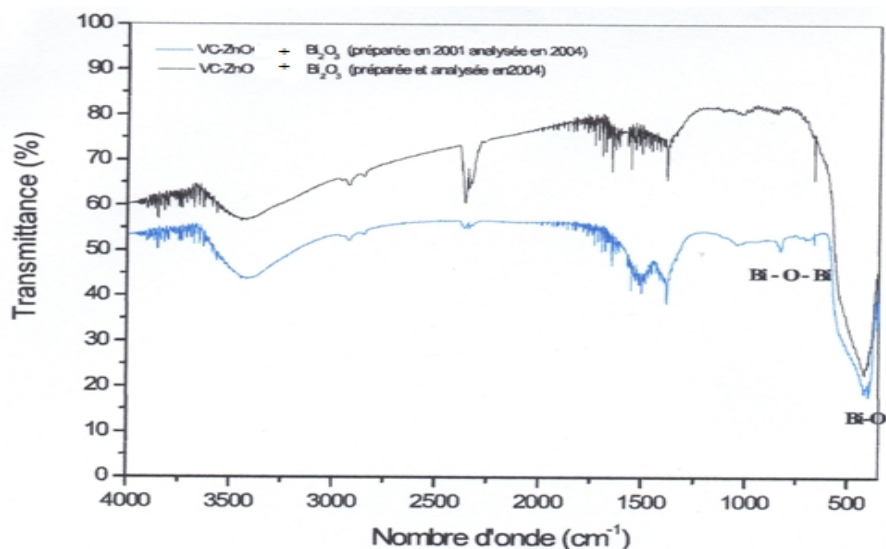


Figure III-77 : Spectre IR des nanopoudres de ZnO dopé à 12 %

Ce spectre démontre la présence des liaisons OH (vers 3500 cm^{-1}) attribuée à l'eau et aux liaisons métal-O (ici Bi-O) vers 450 cm^{-1} .

c) DRX et IR de ZnO commercial

Les structures cristallines des échantillons préparés ont été analysées par DRX et les résultats sont montrés dans la **Figure (III-78)**. 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 $2\theta = 69^\circ$ [85,86]. Cette analyse a été réalisée au laboratoire d'électrochimie-corrosion, métallurgie et Chimie Minérale de la Faculté de Chimie de l'USTHB, Alger.

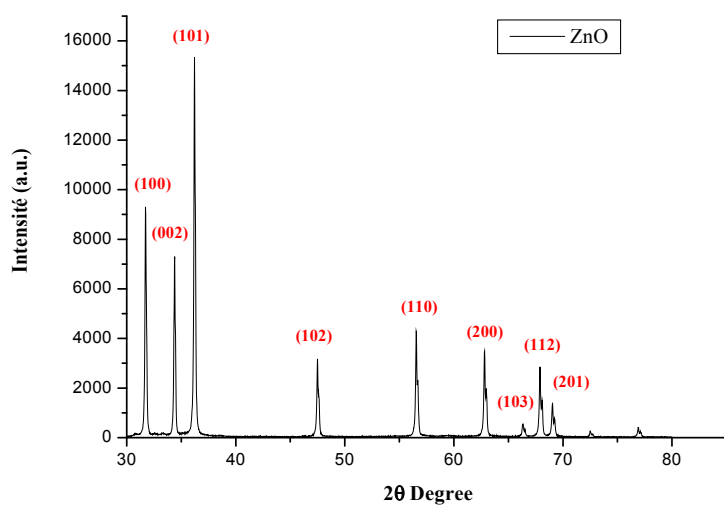


Figure III-78 : Spectre de diffraction des rayons X de ZnO commercial

Pour le spectre IR de ZnO commercial (**Figure III-79**), la bande observée à 3400 cm^{-1} est due à l'eau physisorbée alors que celle caractérisant cette poudre et devant apparaître vers 440 cm^{-1} [84], n'est pas observée étant donné que l'enregistrement de ce spectre n'a commencé qu'à 550 cm^{-1} (Celui-ci a été réalisé au Centre de Recherche en Biotechnologie, Constantine).

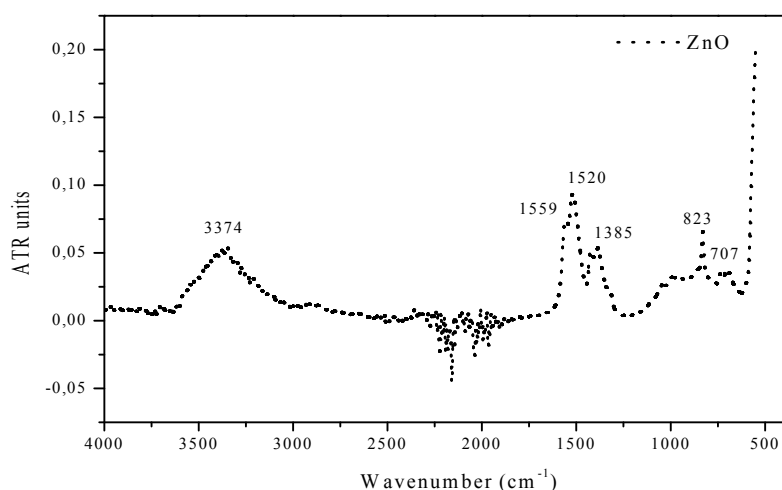


Figure III-79 : Spectre infrarouge de ZnO commercial

III.3.4.1. Elimination du JA par ces deux systèmes

Dans un premier temps, l'adsorption du JA sur le photocatalyseur ZnO_{pur} et $(\text{ZnO} - \text{Bi}_2\text{O}_3)$ a été effectuée et il ne s'est produit aucun processus d'adsorption du substrat sur le ZnO pur et le support de $\text{ZnO} - \text{Bi}_2\text{O}_3$.

La solution du JA (50 ppm) ainsi qu'une quantité de photocatalyseur (1 g.L^{-1}) sont mises sous agitation dans le photoréacteur à l'obscurité jusqu'à l'équilibre. Les expériences de dégradation du JA sous irradiation UV ont été réalisées en présence des deux photocatalyseurs (1 g.L^{-1}). Les résultats de la cinétique de dégradation photocatalytique obtenus sont regroupés dans la **Figure (III-80a)** et la **Figure (III-81a)**.

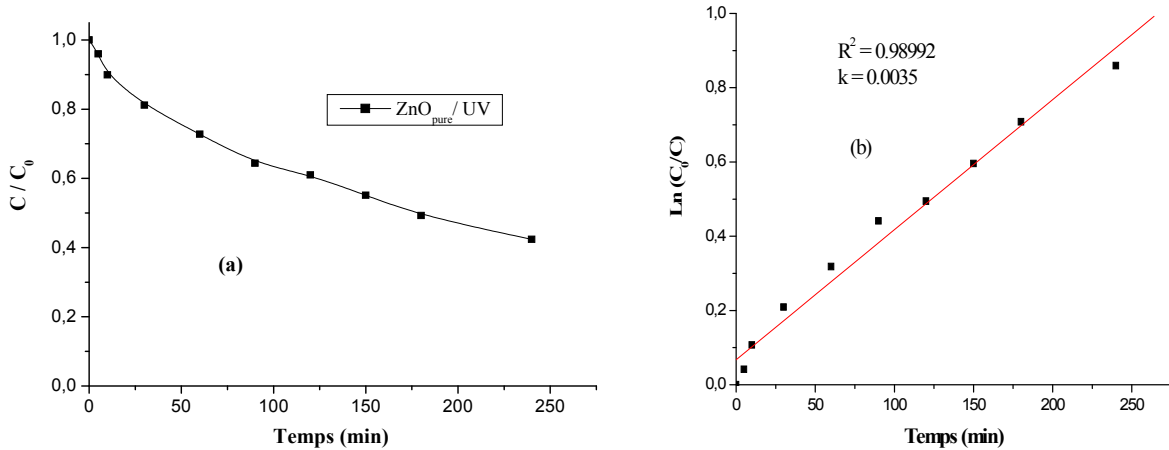


Figure III-80 : (a) Processus de décoloration du JA (50ppm) par le système ZnO pur / UV. (b) Linéarisation du modèle cinétique pour la décoloration du JA sur ZnO pur, $T^\circ = 20^\circ\text{C}$; $[\text{ZnO}] = 1\text{g L}^{-1}$; UV $300\text{ nm} < \lambda < 450\text{ nm}$.

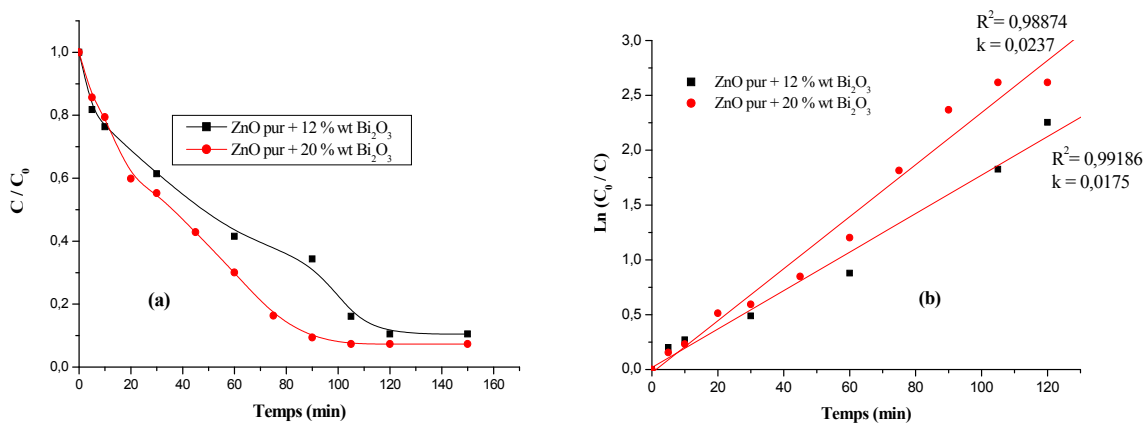


Figure III-81 : (a) Processus de décoloration du JA (50ppm) par le système (ZnO-Bi₂O₃)/UV. (b) Linéarisation du modèle cinétique pour la décoloration du JA par (ZnO-Bi₂O₃)/UV.

$T^\circ = 20^\circ\text{C}$; $[\text{ZnO}] = 1\text{g L}^{-1}$; pH libre ; UV $300\text{ nm} < \lambda < 450\text{ nm}$.

Ces deux figures montrent que le taux de décoloration du JA pour un temps de réaction égal à 150 minutes, par le système ZnO_{pur}/UV est de 57,65 % alors qu'en utilisant les systèmes : ZnO - Bi₂O₃ (12% en poids)/UV et ZnO-Bi₂O₃ (20% en poids)/UV, il est de l'ordre de 89,5% et 92,7% respectivement. On peut donc conclure que ce taux croît en même temps que la proportion de Bi₂O₃. De plus, en se reportant aux **Figure (III-80b)** et **(III-81b)**, on observe que ce processus est généralement bien décrit par un modèle cinétique apparent d'ordre 1 et dont la valeur de k augmente en même temps que le pourcentage de Bi₂O₃ introduit :

$k_{\text{ZnO pur}} < k_{\text{ZnO - Bi}_2\text{O}_3 (12\%)} < k_{\text{ZnO - Bi}_2\text{O}_3 (20\%)}$, où cette constante de vitesse égale à $0,0035 \text{ min}^{-1}$ pour ZnO pur/UV, $0,0175 \text{ min}^{-1}$ pour ZnO-Bi₂O₃ (12%)/UV et de $0,0237 \text{ min}^{-1}$ pour ZnO-Bi₂O₃ (20%)/UV.

III.3.4.2. Comparaison des résultats obtenus par ZnO dopé/UV avec le système ZnO/UV

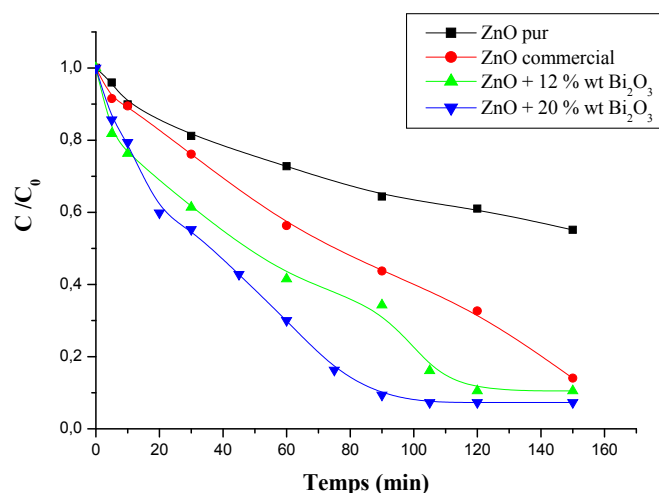


Figure III-82 : Cinétique de dégradation du JA (50 ppm) par photoréacteur à UV en présence de : (■) ZnO pur ; (●) ZnO commercial ; (▲) ZnO -Bi₂O₃ (12 %) ; (▼) ZnO -Bi₂O₃ (20 %)

Il est intéressant de noter que la photodégradation du JA est meilleure en présence de ZnO - Bi₂O₃, où nous avons trouvé que la dégradation du JA est plus rapide (**Figure III-82**). Ceci est dû à l'interaction entre le ZnO-Bi₂O₃ et le JA, permettant ainsi un bon transfert d'énergie entre la molécule excitée du colorant et la bande de conduction du ZnO.

La modification de ZnO par le Bi₂O₃ a permis une décoloration quasi-totale de la solution, démontrant ainsi l'augmentation de l'activité photocatalytique de ZnO-Bi₂O₃, par rapport à ZnO pur et commercial. De plus, la présence de Bi₂O₃ pourrait favoriser la séparation des paires électrons - trou photo-induits, conduisant à l'amélioration de l'activité photocatalytique.

III.4. Comparaison de performances des procédés étudiés en milieu hétérogène pour les deux colorants

Les deux histogrammes présentés ci-dessous (**Figure III-83a,b**), montrent les procédés photocatalytiques étudiés dans le processus de dégradation des deux colorants. Cette comparaison est possible, selon certains critères tels que :

- une longueur d'onde d'irradiation de 365 nm.
- une concentration égale des photocatalyseurs TiO₂ et ZnO avec ces différents types (1 g L^{-1}).
- un temps de réaction de 150 minutes pour le JA et de 20 minutes pour le CV.

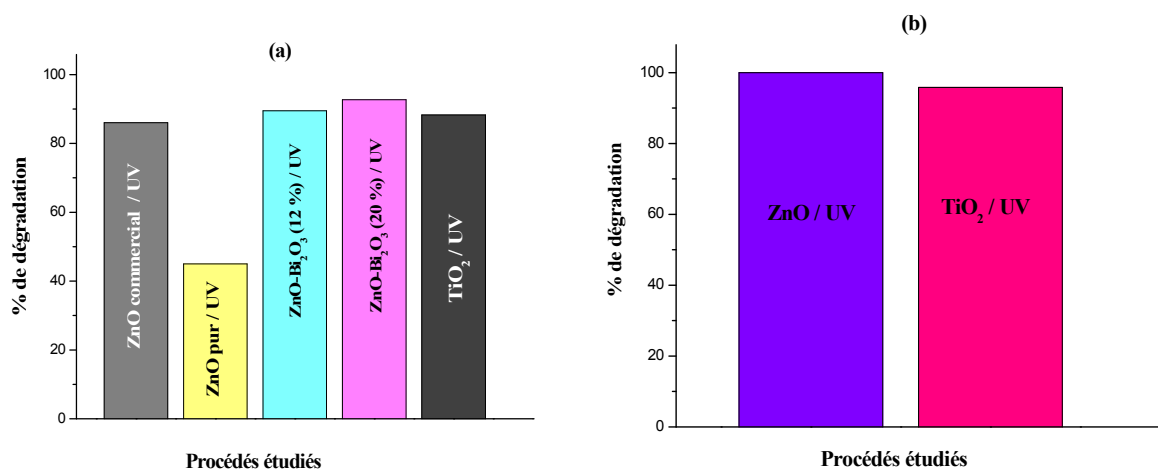


Figure III-83 : L'efficacité des différents procédés photocatalytique d'élimination des deux colorants en milieu hétérogène. **a)** [JA] = 50 ppm, **b)** [CV] = 6 ppm.

L'efficacité décroît dans l'ordre suivant :

- pour le Jaune d'alizarine : ZnO-Bi₂O₃ (20%)/UV > ZnO-Bi₂O₃ (12%)/UV > TiO₂/UV > ZnO commercial/UV > ZnO pur/UV.
- pour le Cristal violet : ZnO commercial/UV > TiO₂/UV.

Références bibliographiques (chapitre III (milieu hétérogène))

- [1] M. Karkmaz, E. Puzenat, C. Guillard et J.M. Herrmann, « Photocatalytic degradation of the alimentary azo dye amaranth Mineralization of the azo group to nitrogen », *Applied Catalysis B: Environmental*, 51(2004) 183–194.
- [2] D. Chen et AK. Ray, « Photocatalytic kinetics of phenol and its derivatives over UV irradiated TiO₂ », *Applied Catalysis B: Environmental*, 23 (1999) 143–157.
- [3] A.R. Khataee, M.N. Pons et O. Zahraa, « Photocatalytic degradation of three azo dyes using immobilized TiO₂ nanoparticles on glass plates activated by UV light irradiation: Influence of dye molecular structure ». *J. Hazardous Materials*, 168 (2009) 451–457.
- [4] T.H. Bui, « dégradation photocatalytique des principaux colorants azoïques présents dans les effluents aqueux issu de l'industrie textile ». Thèse doctorat, Université de Lyon-1 (2005).
- [5] D.R. Merouani, « Traitement de colorants azoïque et anthraquinonique par procédés d'oxydation avancée (POA) », Thèse de doctorat en science, Université Abdelhamid Ibn Badis (Mostaganem) et Université de Lille-1 (France) (2011).
- [6] M.J. Liou et M.C. Lu, « Catalytic degradation of explosives with goethite and hydrogen peroxide », *J. Hazard. Mater.*, 151(2008) 540-546.
- [7] F.V.F. Araujo, L. Yokoyama, L.A.C. Teixeira et J.C. Campos, « Heterogeneous Fenton process using the mineral hematite for the discolouration of a reactive dye solution », *Braz. J. Chem. Eng.*, 28 (2011) 605-616.
- [8] W.P.Kwan, « Decomposition of hydrogen peroxide and organic compounds in the presence of iron and iron Oxides », Thèse de doctorat, (2003).
- [9] A. Shafaei, M. Nikazar et M. Arami, « Photocatalytic degradation of terephthalic acid using titania and zinc oxide ZnO photocatalysts Comparative study», *Desalination*, 252 (2010) 8-16.
- [10] L. Ke, S. Dolmanan, L. Shen ,P. Pallathadk, Z. Zhang, D. Ying lai et H. Liu « Degradation mechanism of ZnO-based dye-sensitized solar cells», *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 94 (2010) 323–326.
- [11] C. Chen, « Degradation pathways of ethyl violet by photocatalytic reaction with ZnO dispersions », *J. Molecular Catalysis A: Chemical*, 264 (2007) 82–92.
- [12] N. Sobana et M. Swaminathan, « Combination effect of ZnO and activated carbon for solar assisted photocatalytic degradation of Direct Blue 53 », *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 91 (2007) 727-734.

- [13] M.A. Behnajady, N. Modirshahla et R. Hamzavi, « Kinetic study on photocatalytic degradation of C.I. Acid Yellow 23 by ZnO photocatalyst », *J. Hazardous Materials B*, 133 (2006) 226-232.
- [14] O. Akhavan, « Photocatalytic reduction of graphene oxides hybridized by ZnO nanoparticles in ethanol », *Carbon*, 49 (2011) 11-18.
- [15] C. Bailleux, « Elimination de traces de polluants gazeux de l'air par photocatalyse », Thèse doctorat, France (2003).
- [16] I. Ozerov, A.V. Bulgakov, D. Nelson, R. Castell, M. Sentis et W. Marine Nano, « Ablation de ZnO par laser UV (193 nm). Nano-agrégats en phase gazeuse », *J. Phys. IV France*, 108 (2003) 37-40.
- [17] S. Fay, « L'oxyde de zinc par dépôt chimique en phase vapeur comme contact électrique transparent et diffuseur de lumière pour les cellules solaires », Thèse doctorat, École Polytechnique Fédérale de Lausanne (2003).
- [18] J. J. Wu, M. Muruganandham, J. S. Yang, et S. S. Lin, « Oxidation of DMSO on goethite catalyst in the presence of H₂O₂ at neutral pH », *Catal. Commun*, 7 (2006) 901-906.
- [19] M. Muruganandham, N. Shobana, et M. Swaminathan, « Optimization of solar photocatalytic degradation conditions of Reactive Yellow 14 azo dye in aqueous TiO₂ », *J. Mol. Catal. Chem*, 246 (2006) 154-161.
- [20] U. Schwertmann, « The Effect of Pedogenic Environments on Iron Oxide Minerals: Advances in Soil Science », 1. New York: Springer, (1985).
- [21] H.H. Huang, M. C. Lu, et J. N. Chen, « Catalytic Decomposition of Hydrogen Peroxide and 2-chlorophenol with iron oxides », *Water Res*, 35 (2001) 2291-2299.
- [22] P.M. Jayaweera, T.A.U. Jayarathne, « Acid/base induced linkage isomerization of alizarin red adsorbed onto nano-porous TiO₂ surfaces », *Surface Science*, 600 (2006) 297-300.
- [23] W. Zhang, Y. Li, C. Wang et P. Wang, « Kinetics of heterogeneous photocatalytic degradation of rhodamine B by TiO₂-coated activated carbon: Roles of TiO₂ content and light intensity », *Desalination*, 266 (2011) 40-45.
- [24] W.Y. Wang, A. Irawan et Y. Ku, « Photocatalytic degradation of Acid Red 4 using a titanium dioxide membrane supported on a porous ceramic tube », *Water Research*, 42 (2008), 4725-4732.
- [25] B. Sulzberger et H. Laubscher, « Reactivity of various types of iron (III) (hydr)oxides towards light-induced dissolution », *Chem. Iron Seawater Its Interact. Phytoplankton*, 50 (1995) 103-115.

- [26] C. Gomes da Silva et J. L. Faria, « Photochemical and photocatalytic degradation of an azo dye in aqueous solution by UV irradiation », *J. Photochem and Photobiol A: Chemistry*, 155 (2003) 133–143.
- [27] K.Vasanth Kumar, K.Porkodi et A.Selvaganapathi, « Constrain in solving Langmuir–Hinshelwood kinetic expression for the photocatalytic degradation of Auramine O aqueous solutions by ZnO catalyst », *Dyes Pigm*, 75 (2007) 246-249.
- [28] S.K. Kansal, M. Singh et D. Sudc, « Studies on photodegradation of two commercial dyes in aqueous phase using different photocatalysts », *J. Hazard. Mater.* 141 (2007) 581-590.
- [29] N. Bouanimba, « Etude comparative de la dégradation photochimique et photocatalytique de quatre colorants: Impact de la structure chimique et corrélation entre l'adsorption et l'activité photocatalytique de TiO₂ », Thèse de doctorat en science, Université de Constantine 1(2014).
- [30] M. Taxiarchou, D. Panias, I. Douni, I. Paspaliaris, et A. Kontopoulos, « Dissolution of hematite in acidic oxalate solutions », *Hydrometallurgy*, 44 (1997) 287-299.
- [31] M. Muneer, J. Theurich et D. Bahnemann, «Titanium dioxide mediated photocatalytic degradation of 1,2-diethyl phthalate», *J. Photochem Photobiol. A : Chem*, 143 (2001) 213-219.
- [32] N. San, A. Hatipoglu, G. Kocturk et [Z. Çinar](#), « Prediction of primary intermediates and the photodegradation kinetics of 3-aminophenol in aqueous TiO₂ suspensions », *J. Photochem Photobiol A: Chem*, 139 (2001) 225-232.
- [33] F. Zaviska, P. Drogué, G.Mercier et J.F. Blais, « Procédés d'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels: Application à la dégradation des polluants réfractaires », *Revue des sciences de l'eau*, 22 (2009) 461-573.
- [34] P. M. Borer, B. Sulzberger, P. Reichard, et S. M. Kraemer, « Effect of siderophores on the light-induced dissolution of colloidal iron(III) (hydr)oxides », *Mar. Chem*, 93 (2005) 179-193 .
- [35] S. O. Lee, T. Tran, B. H. Jung, S. J. Kim, et M. J. Kim, « Dissolution of iron oxide using oxalic acid », *Hydrometallurgy*, 87 (2007) 91- 99.
- [36] D. Panias, M. Taxiarchou, I. Douni, I. Paspaliaris, et A. Kontopoulos, « Dissolution of hematite in acidic oxalate solutions: the effect of ferrous ions addition », *Hydrometallurgy*, 43 (1996) 219-230.
- [37] L. Lunar, D. Sicilia, S. Rubio, D. Pérez-Bendito, et U. Nickel, « Degradation of photographic developers by Fenton's reagent: condition optimization and kinetics for metal oxidation », *Water Res*, 34 (2000) 1791-1802.
- [38] K. A. Hislop et J. R. Bolton, « The Photochemical Generation of Hydroxyl Radicals in the UV-vis/Ferrioxalate/H₂O₂ System », *Environ. Sci. Technol*, 33 (1999) 3119-3126.

- [39] L. Mammeri, « Dégradation photocatalytique du 1-Naphtole en présence d'oxyde de fer naturel chromophore et de TiO₂ en solution aqueuse », Thèse de doctorat en science, Université de Constantine 1(2016).
- [40] J. S. Oliveira, J. T Huber, D. Ben-Ghedalia, R. S. Swingle, C. B. Theurer et M.Pessarakli, « Influence of sorghum grain processing on performance of lactating dairy cows », *J. Dairy Sci*, 76 (1993) 575-581.
- [41] M. Muthukumar, D. Sargunamani, N. Selvakumar et D. Nedumaran, « Effect of salt additives on decolouration of Acid Black 1 dye effluent by ozonation », *Indian J. Chem. Technol*, 11 (2004) 612–616.
- [42] C. Tang et V. Chen, « The photocatalytic degradation of reactive black 5 using TiO₂/UV in an annular photoreactor, *Water Research*, 38 (2004) 2775-2781.
- [43] M. Muthukumar et N. Selvakumar, « Studies on the effect of inorganic salts on decolouration of acid dye effluents by ozonation », *Dyes and Pigments*, 62 (2004) 221-228.
- [44] M. Muruganandham, N. Shobana et M. Swaminathan, « Optimization of solar photocatalytic degradation conditions of Reactive Yellow 14 azo dye in aqueous TiO₂ », *J. Molecular Catalysis A: Chemical*, 246 (2006) 154-161.
- [45] M. Muruganandham et M. Swaminathan, « Solar photocatalytic degradation of a reactive azo dye in TiO₂-suspension », *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 81 (2004) 439-457.
- [46] M. Muruganandham et M. Swaminathan, « TiO₂-UV photocatalytic oxidation of reactive Yellow 14: Effect of operational parameters», *J. Hazardous Materials B*, 135 (2006) 78-86.
- [47] L. Wenhua, L. Hong, C. Suo'an, Z. Jianqing et C. Chunan, « Kinetics of photocatalytic degradation of aniline in water over TiO₂ supported on porous nickel », *J. Photochem. Photobiol. A: Chem*, 131 (2000) 125-132.
- [48] L. Ben Ali, M. Dakkach, M. Khaddor, A. Atlamsani, M. Soussi El Begrani, « Dégradation photochimique du colorant alizarine par des nanomatériaux à base de TiO₂ ou ZnO tous seuls ou modifiés avec le Pr³⁺ préparés en milieu polyol », *Mater. Environ. Sci*, 5 (2014) 2113-2121.
- [49] D. A. Cazoir, « Traitement d'eaux huileuses par photocatalyse heterogene : application a la dépollution des eaux de cales », Thèse de l'université de Lyon (2011).
- [50] I.K. Konstantinou, T.A. Albanis, « TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations: A review », *Appl. Catal. B: Environ*. 49 (2004) 1-14.

- [51] M.H. Habibi, Hassanzadeh et A. Mahdavi, « The effect of operational parameters on the photocatalytic degradation of three textile azo dyes in aqueous TiO₂ suspensions », *J. Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 172, (2005), 89-96.
- [52] T.Sauer, G.Cesconeto Neto, H. J. José , R. F. P. M. Moreira, « Kinetics of photocatalytic degradation of reactive dyes in a TiO₂ slurry reactor », *J. Photochem. Photobiol. A: Chem*, 149 (2002) 147-154.
- [53] G.U. Buxton, C.L.Greenstock, W.P. Helman et A.B. Ross, « Critical Review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ($\cdot\text{OH}/\text{O}^-$) in Aqueous Solution », *J. Phys.Chem*, 17(1988), 513-886.
- [54] C.Richard et P.Boule, « Reactive species involved in photocatalytic transformation on zinc-oxide », *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 38 (1995) 431-440.
- [55] S.Senthilkumar, K.Porkodi, R.Gomathi, A.Geetha Maheswari et N.Manonmani, « Sol-gel derived silver doped nanocrystalline titania catalysed photodegradation of methylene blue from aqueous solution ». *Dyes and Pigments*, 69 (2006) 22-30.
- [56] A. Rachel, M. Sarakha, M. Subrahmanyam, et P. Boule, « Comparison of several titanium dioxides for the photocatalytic degradation of benzenesulfonic acids », *Appl. Catal. B Environ*, 37 (2002) 293-300.
- [57] W. Bahnemann, M. Muneer, et M. M. Haque, « Titanium dioxide-mediated photocatalysed degradation of few selected organic pollutants in aqueous suspensions », *Adv. Catal. Oxid Process*, 124 (2007) 133-148.
- [58] H. K. Singh, M. Saquib, M. M. Haque, M. Muneer, et D. W. Bahnemann, « Titanium dioxide mediated photocatalysed degradation of phenoxyacetic acid and 2,4,5 trichlorophenoxyacetic acid, in aqueous suspensions », *J. Mol. Catal. Chem*, 264 (2007) 66-72.
- [59] M. A. Rahman et M. Muneer, « Heterogeneous Photocatalytic Degradation of Picloram, Dicamba, and Floumeturon in Aqueous Suspensions of Titanium Dioxide », *J. Environ. Sci. Health*, 40 (2005) 247-267.
- [60] M. Muneer et D. Bahnemann, « Semiconductor-mediated photocatalyzed degradation of two selected pesticide derivatives, terbacil and 2,4,5-tribromoimidazole, in aqueous suspension », *Appl. Catal. B Environ*, 36 (2002) 95-111.
- [61] D. C. Hurum, A. G. Agrios, K. A. Gray, T. Rajh, et M. C. Thurnauer, « Explaining the Enhanced Photocatalytic Activity of Degussa P25 Mixed-Phase TiO₂ Using EPR », *J. Phys. Chem. B*, 107 (2003) 4545-4549.

- [62] D. C. Hurum, K. A. Gray, T. Rajh, et M. C. Thurnauer, « Recombination Pathways in the Degussa P25 Formulation of TiO₂: Surface versus Lattice Mechanisms », *J. Phys. Chem. B*, 109 (2005) 977-980.
- [63] D. C. Hurum, A. G. Agrios, S. E. Crist, K. A. Gray, T. Rajh, et M. C. Thurnauer, « Probing reaction mechanisms in mixed phase TiO₂ by EPR », *Sci. Spectrosc. Environ. Important Interfaces*, 150 (2006) 155-163.
- [64] A. Zertal, D. Molnár-Gábor, M. A. Malouki, T. Sehili, et P. Boule, « Photocatalytic transformation of 4-chloro-2-methylphenoxyacetic acid (MCPA) on several kinds of TiO₂ », *Appl. Catal. B Environ*, 49 (2004) 83-89.
- [65] A. Amine-Khodja, A. Boulkamh, et C. Richard, « Phototransformation of the presence of TiO₂ », *Appl. Catal. B Environ*, 59(2005) 147-154.
- [66] M. N. Ghazzal, « Développement et validation d'un test pour déterminer les propriétés photocatalytiques de surfaces autonettoyantes : application aux couches minces de TiO₂ », Thèse de doctorats, Université Paul Verlaine de Metz, (2008).
- [67] J. Fenoll , P. Hellín ,C. M. Martínez ,P. Flores,S. Navarro, « Semiconductor-sensitized photodegradation of s-triazine and chloroacetanilide herbicides in leaching water using TiO₂ and ZnO as catalyst under natural sunlight », *J. Photochem. Photobio A: Chem*, 238 (2012) 81-87.
- [68] A. Amine Khodja et T. Sehili, « Utilisation de l'Energie Solaire dans le Traitement des Eaux : Dégradation Photocatalytique de Micropolluants Organiques en Solution Aqueuse », *Rev. Energ. Ren*, 1 (1998) 1-8.
- [69] R. Velmurugan et M. Swaminathan, «An efficient nanostructured ZnO for dye sensitized degradation of Reactive Red 120 dye under solar light», *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 95 (2011) 942-950.
- [70] N. Daneshvar, D. Salari et A.R. Khataee, « Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water on ZnO as an alternative catalyst to TiO₂ » *J. Photochem. Photobio A: Chem*, 162 (2004) 317-322.
- [71] N. Sobana et M. Swaminathan, « Combination effect of ZnO and activated carbon for solar assisted photocatalytic degradation of Direct Blue 53 », *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 91(2007) 727-734.
- [72] J. Kou, Z. Li, Y. Guo, J. Gao, M. Yang, Z. Zou, «Photocatalytic degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons in GaN: ZnO solid solution-assisted process: Direct hole oxidation mechanism» *J. Molecular Catalysis A: Chem*, 325 (2010) 48-54.

- [73] T. Sehili, G. Bonomme et J. Lemaire, «Transformation des composés aromatiques chlorés photocatalysée par de l'oxyde de zinc I- Comportement du chloro-3 phénol », *Chemosphere*, 17 (1988) 2207 -2218.
- [74] E. Evgenidou, K. Fytianos et I. Poulios, « Semiconductor-sensitized photodegradation of dichlorvos in water using TiO₂ and ZnO as catalysts », *Appl.Catal. B: Environ*, 59(2005) 83.
- [75] A. Akyol, H.C. Yatmaz, M. Bayramoglu, « Photocatalytic decolorization of Remazol Red RR in aqueous ZnO suspensions », *Applied Catalysis. B*, 54 (2004) 19-24.
- [76] R. J. Dominguez, J. Beltran et [O. Rodríguez](#), «Vis and UV photocatalytic detoxification methods (using TiO₂, TiO₂/H₂O₂, TiO₂/O₃, TiO₂/S₂O₈²⁻, O₃, H₂O₂, S₂O₈²⁻, Fe³⁺/H₂O₂ and Fe³⁺/H₂O₂/C₂O₄²⁻) for dyes treatment », *Catalysis Today*, 101 (2005) 389-395.
- [77] D. Chatterjee et A. Mahata, « Visible light induced photodegradation of organic pollutants on dye adsorbed TiO₂ surface », *J. Photoch. Photobiol A: Chem*, 153 (2002) 199-204.
- [78]] N. Daneshvar, D. Salari et A.R. Khataee, « Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water: investigation of the effect of operational parameters », *J. Photoche .Photobiol A: Chem*, 157 (2003) 111-116.
- [79] K. Djebbar et T. Sehili, «Kinetics of heterogeneous photocatalytic decomposition of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid over titanium dioxide and zinc oxide in aqueous solution», *Pestic. Sci*, 54, (1998) 269-276.
- [80] N.M. Mahmoodi, M. Arami, N. Y. Limaee, « Photocatalytic degradation of triazinic ringcontaining azo dye (Reactive Red 198) by using immobilized TiO₂ photoreactor: Bench scale study », *J. Hazardous Materials B*, 133 (2006) 113-118.
- [81] H.M. Coleman, V. Vimonses, G. Leslie et R. Amal, « Degradation of 1,4-dioxane in water using TiO₂ based photocatalytic and H₂O₂ /UV processes», *J. Hazardous Materials*, 146 (2007) 496-501.
- [82] T. Ait Ahcene, « Elaboration, étude nanostructurale et propriétés électriques de nanomatériaux du système ZnO-Bi₂O₃ », Thèse doctorat d'état en physique, Université de Constantine (2007).
- [83] A.C. Lucilha, C. E. Bonancêa, W. J. Barreto, K. Takashima, « Adsorption of the diazo dye Direct Red 23 onto a zinc oxide surface: A spectroscopic study », *J. Spectrochimica Acta Part A*, 75 (2010) 389-393.
- [84] M. H. Farzana, S. Meenakshi, «Visible light-driven photoactivity of zinc oxide impregnated chitosan beads for the detoxification of textile dyes », *Applied Catalysis A: General*, 503 (2015) 124-134.

[85] M. Sun, T. Li, Z. Zhang, N. Wang, A. Xie, X. Lv, Y. Wang, F. Wu, M. Wang, « Natural biological template for ZnO nanoparticle growth and photocatalytic dye degradation under visible light », *RSC Adv*, 5 (2015) 84406-84409.

[86] I. Bousnoubra, «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 », Thèse de doctorat en science, Université de Constantine 1(2017).



Conclusion

Générale

Conclusion générale

La production des colorants et leur utilisation génère des effluents persistants, bioréfractaires non biodégradables, fortement colorés, toxiques, carcinogènes et mutagènes. Les techniques traditionnelles du traitement de ces effluents qu'elles soient physico-chimiques ou biologiques sont inefficaces en raison de la grande part des noyaux aromatiques présents dans les molécules des colorants et la stabilité de ces substrats modernes. Elles demeurent non destructives et transfèrent la pollution aquatique à une autre phase, provoquant une pollution secondaire. C'est dans ce contexte que les procédés d'oxydation avancés (POAs) ont émergés.

Cette étude s'inscrit dans le cadre de la dépollution de l'eau. Ainsi les recherches réalisées au cours de ce travail, montrent que les procédés d'oxydation avancés en phase homogène et hétérogène sont efficaces pour le traitement des eaux polluées par des colorants de type azoïques et cationiques comme par exemple : le JA et le CV. Cette dégradation de colorants est effectuée par l'action oxydante des radicaux, essentiellement, les radicaux hydroxyles et les radicaux anions sulfates produits dans le milieu à traiter. Ces radicaux sont capables de dégrader la totalité des polluants organiques persistants à cause de leur pouvoir oxydant élevé, de leur réactivité et de leur non sélectivité pour les entités HO[•] surtout vis-à-vis des substances organiques.

Les expériences réalisées en phase homogène sur les deux colorants par la photolyse directe UV en lumière artificielle à différentes longueur d'ondes et en lumière solaire, montrent que ce procédé ne peut dégrader les colorants n'absorbant pas la lumière. Pour le JA, les résultats obtenus montrent que la disparition de ce colorant à pH libre, n'a subi aucune amélioration sensible du rendement d'élimination en présence de la lumière solaire par rapport à la photolyse directe en lumière artificielle. Par contre le processus d'élimination du CV par le rayonnement solaire, a été meilleur que celui obtenu par le rayonnement artificiel. De plus. Les rendements de dégradation ont été grandement améliorés d'une part par l'augmentation du flux lumineux et d'autre part par l'ajout d'un photosensibilisateur (acétone) surtout à sa plus forte concentration (10^{-1} M).

Le traitement de solutions de colorants par H₂O₂/UV a révélé une amélioration dans les taux de dégradation par rapport a ceux obtenus par la photolyse UV. Ce qui pourrait s'expliquer par la formation des espèces radicalaires plus réactives. La photoxydation du JA et du CV par H₂O₂/UV a conduit à des très bons rendements d'élimination pour des valeurs optimales de [H₂O₂] égales à 2×10^{-1} M pour le JA et à 10^{-1} M pour le CV. Au delà de ces deux valeurs, nous avons observé un

ralentissement accentué de la vitesse de décoloration des deux colorants en raison de l'ampleur prise par les réactions d'autoinhibition.

La photooxydation des colorants par le procédé $S_2O_8^{2-}/UV$ a permis la production du radical sulfate. Les expériences réalisées en présence de ces deux colorants ont montré que le procédé $S_2O_8^{2-}/UV$ a des capacités similaires à celles du procédé de H_2O_2/UV pour la dégradation du JA et du CV, et ce, pour des concentrations initiales identiques en oxydant ($10^{-2}M$). En effet, les taux de disparition pour les deux substrats par H_2O_2/UV et $S_2O_8^{2-}/UV$, sont proches (97,68% pour le JA et 99,9% pour le CV) et que l'élimination est quasi-totale après 30-40 minutes pour les deux produits. En ce qui concerne le système $S_2O_8^{2-}/H_2O_2/UV$, nous avons observé que l'efficacité a diminué légèrement probablement par une faible compétition existante entre les deux radicaux. D'autre part, il convient de mentionner qu'en absence de lumière, le persulfate est activé à des températures élevées ($50^{\circ}C - 60^{\circ}C$) pour produire le radical des ions sulfates $SO_4^{\bullet-}$, en donnant une décoloration rapide du substrat (JA) à la température maximale et pendant un temps de réaction de 100 minutes.

L'élimination des colorants par le procédé Fenton (Fe^{2+}/H_2O_2) et à $pH=3$, a permis de montrer la capacité de ce système à dégrader les solutions des deux colorants mais partiellement. En outre il est intéressant de signaler que la fixation du pH à cette valeur, a conduit à une stabilisation du peroxyde d'hydrogène. Par ailleurs, cette capacité a été renforcée en augmentant la dose en H_2O_2 et en Fe^{2+} et donc par le choix judicieux du rapport $[H_2O_2]/ [Fe^{2+}]$ qui rappelons-le, a conduit une bonne production des radicaux hydroxyles. Ainsi, il a été de l'ordre de 70 pour le JA et de 5 pour le CV. Par ailleurs, le procédé photo-Fenton en y associant la lumière UV (à 254nm) et en gardant les mêmes conditions opératoires, a aboutit à une amélioration très significative des rendements d'élimination des deux substrats, comparativement à ceux obtenus par le procédé Fenton.

Par contre, ces résultats n'ont pas été significatifs en présence d'un autre procédé comme le Fenton-like (Fe^{3+}/H_2O_2). Ce qui pourrait être attribué à une très faible activation du peroxyde d'hydrogène par Fe^{3+} . Dans ces conditions, la production des radicaux HO^{\bullet} nécessaires à la dégradation du polluant est insignifiante. Cependant, l'association de la lumière UV (254 nm) au procédé Fenton-like ($Fe^{3+}/H_2O_2/UV$), a amélioré sensiblement la vitesse de dégradation des ces deux colorants.

L'étude de dépollution des solutions du JA par les systèmes $Fe^{2+}/S_2O_8^{2-}$ et $Fe^{2+}/S_2O_8^{2-}/UV$ a conduit à des rendements d'élimination satisfaisants. Dans ces conditions, le persulfate a agit de

manière similaire sur le JA. Cette similitude, a été aussi observée pour les procédés $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ et $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$.

La cinétique de disparition du JA et du CV par la photocatalyse à travers le système TiO_2 (P25)/UV et ZnO/UV (ZnO commercial), a aboutit à une élimination totale des deux polluants et à la minéralisation de chacun. Elle est nettement améliorée par rapport à la photolyse directe à 365 nm. L'étude de l'influence de quelques paramètres expérimentaux sur la dégradation photocatalytique des colorants étudiés tels que : la concentration initiale en substrat, l'ajout d'accepteurs d'électrons comme le H_2O_2 , $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, et l'ajout des alcools, a permis d'optimiser les conditions de chaque procédé. Au cours de cette étude, plusieurs résultats ont été mis en évidence comme :

- la concentration optimale se situe à 1 g de semi conducteur par litre de solution où au delà de cette valeur le taux de décoloration augmente légèrement.
- les fortes concentrations en polluant ralentissent considérablement le processus d'élimination en mettent des temps plus longs à se dégrader complètement.
- l'ajout de peroxyde d'hydrogène augmente la vitesse d'élimination des deux colorants.
- l'addition de sels tels que les chlorures, les carbonates et les bicarbonates et les alcools, réduisent l'efficacité de dégradation des colorants étudiés.
- l'activité photocatalytique de TiO_2 Degussa P25, est supérieure à celle des photocatalyseurs de la famille Tiona (PC500, PC105, PC100et PC), malgré la grande surface de ce dernier et l'absence de corrélation entre l'activité photocatalytique et la surface spécifique de catalyseur.

Sur le plan cinétique, le modèle de Langmuir-Hinshelwood appliqué au système TiO_2/UV , décrit correctement ce processus et permet la détermination de deux constantes importantes telles que : k_r (constante de vitesse de disparition des deux substrats) et K_{LH} (constante d'adsorption des deux colorants). Cependant, ces deux constantes ne dépendent que des conditions opératoires utilisées.

Par ailleurs, des expériences sont conduites par photocatalyse avec le JA, en présence d'un catalyseur en l'occurrence le ZnO dopé à l'oxyde de bismuth ($\text{ZnO}-\text{Bi}_2\text{O}_3$) et sous irradiation UV à 365 nm. Ce travail est a été indispensable car il nous a permis de comparer les taux de dégradation de ce polluant avec ceux acquis par $\text{ZnO}_{\text{commercial}}/\text{UV}$ (notre recherche) et $\text{ZnO}_{\text{pur}}/\text{UV}$. Les résultats expérimentaux obtenus, montrent que le $\text{ZnO}_{\text{pur}}-\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{UV}$ est le procédé le plus performant comparativement aux deux derniers.

D'après nos résultats, il s'avère que l'utilisation de la photocatalyse hétérogène pour le traitement de l'eau est une technique très prometteuse que ce soit du point de vue économique ou environnemental.

Pour les perspectives, des études complémentaires seraient nécessaires afin d'identifier les sous produits et de les traiter en conséquence au regard du danger qu'ils peuvent présenter (ils pourraient être plus importants que le parent produit).



Annexes

Préparation de catalyseur dopé (Synthèse de catalyseur) [82]

Les applications importantes des nanomatériaux à base ZnO et surtout dans le domaine de la photocatalyse hétérogène, nous ont poussés à préparer ce matériau soit à l'état pur ou dopé par l'oxyde de bismuth et étudier ses nouvelles propriétés.

Il existe plusieurs méthodes d'élaborations des nanopoudres (nanomatériaux de dimension de 0 et 1), chimiques (Co-précipitation, électrochimie, par micrémulsion, Sol-Gel...) ou physiques (ablation laser, vaporisation-condensation, procédé par flash, procédé aérosol, procédé cryogénique, et mécanobroyage...).

Ils ont utilisé deux de ces méthodes : la vaporisation-condensation dans un réacteur solaire appelé procédé SPVD (Solar Physical Vapor Deposition) et une méthode chimique, appelée "Sol-Gel" basée sur la chimie douce.

a) Elaboration de nanopoudres par SPVD

- Principe du procédé

Le procédé SPVD (Solar Physical Vapor Deposition) est basé sur le principe de vaporisation-condensation, qui est une technique de PVD (Physical Vapor Deposition), utilisant un four solaire (Odeillo, France).

Le réacteur est un ballon en verre transparent, où règne une atmosphère contrôlée et où l'on peut effectuer des expériences sous vide, en conditions statiques ou dynamiques, en introduisant des gaz oxydants, réducteurs ou inertes. Ce réacteur est placé au foyer du miroir parabolique (voir **Figure A**, sous un flux solaire important. La température peut atteindre 3000°C en un temps très court au niveau du foyer.



Figure A : Réacteur SPVD au foyer d'un four solaire de 2kW à concentrateur parabolique.

(Laboratoire PROMES à Odeillo/Font Romeu, France)

Plusieurs montages ont été utilisés pour l'élaboration de nanopoudres : le premier réacteur utilisé, était un simple ballon (**Figure B**). Ce réacteur présente deux problèmes : le premier par la production insuffisante de poudres, le deuxième par le fait que le dépôt se fait sur le ballon, qui le rend opaque au bout d'un certain temps et où le rayonnement solaire passe moins à travers ce ballon et celui-ci chauffait.

Ils ont été conduits à améliorer le système, en mettant un collecteur de nanopoudres, constitué par un doigt froid (tube en cuivre) dans un deuxième montage. Dans le plus récent on a combiné le ballon, le doigt froid en utilisant un filtre. Ce système est appelé "Héliotron". Les **figures B** et **C** montrent les trois montages.

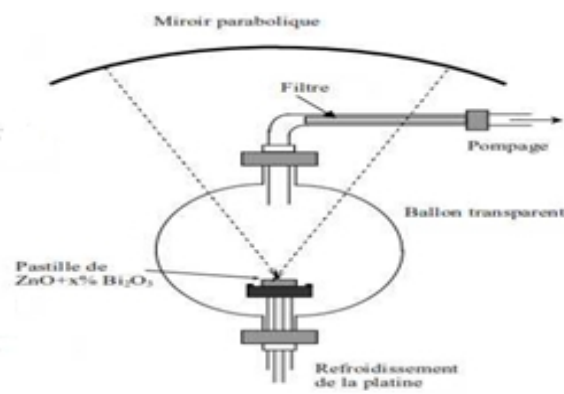
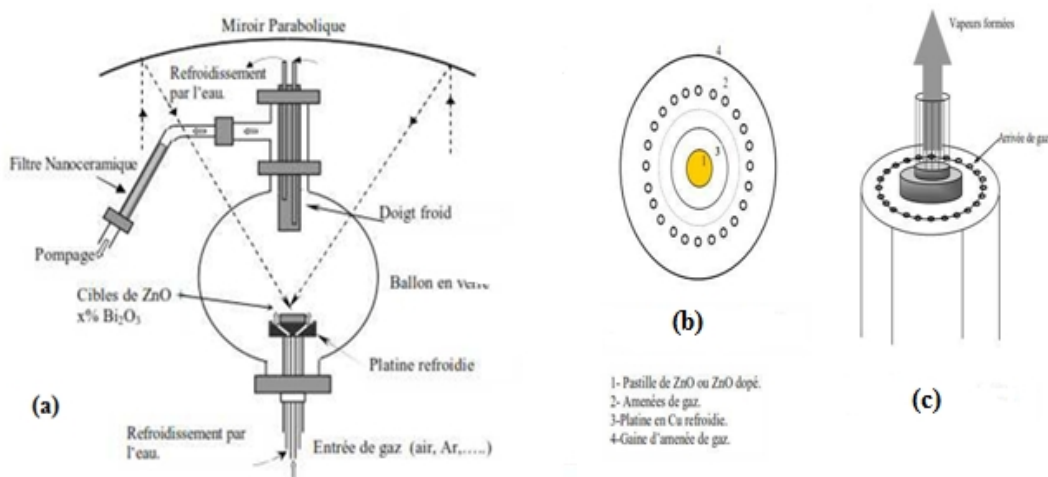


Figure B: Vue schématique du réacteur solaire utilisé pour l'élaboration des nanoparticules de ZnO (collecté par un filtre).



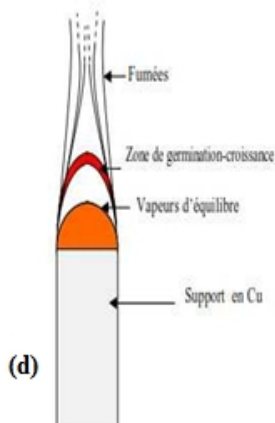


Figure C: (a) Réacteur solaire appelé "Heliotron". (b) Vue du haut de la platine munie d'orifices qui amènent le gaz. (c) Schéma des vapeurs et fumées formées de nanophasés de ZnO. (d) Principe de vaporisation – condensation de nanopoudres de ZnO dans le four solaire.

- **Elaboration de nanopoudres de ZnO pur et de ZnO+x% wt Bi₂O₃**

L'élaboration de nanopoudres d'oxyde de zinc pur ou avec ajout d'oxyde de bismuth consiste, à concentrer le rayonnement solaire sur des cibles préparées à partir de poudres commerciales très pures de ZnO ou de mélanges de ZnO avec x % de Bi₂O₃, afin de minimiser l'évaporation de l'oxyde de bismuth, on traite les cibles thermiquement à 700°C pour une durée longue et pour faire réagir les deux oxydes. Ces nanopoudres sont préparées, en plaçant la pastille considérée sur une platine en cuivre refroidie à l'eau, qui est placée à son tour sur une gaine munie d'orifices permettant d'amener le gaz. (Air, O₂, Ar, N₂, etc....), (voir **Figure C (b,c)**). Le dépôt se fait sous atmosphère contrôlée à pression constante.

Les nanopoudres obtenues sont recueillies en grattant le dépôt formé sur le doigt froid (tube de cuivre refroidi par l'eau), ou sur le filtre nanocéramique où elles ont été déposées par un flux d'air (pompage).

L'aspect de nanopoudres de ZnO pur ou dopés par Bi₂O₃ préparées par SPVD, sous flux d'air, est fibreux comme le montrent les figures (**Figure D (a,b,c)**).



Figure D: (a) Vue de nanopoudres collectées sur le filtre céramique nanoporeux à droite et par condensation sur le doigt froid à gauche. (b) Aspect de nanopoudres de ZnO pur préparées par SPVD. (c) Aspect des poudres de ZnO dopée à l'oxyde de bismuth préparées par SPVD. (d) Aspect de dépôt sur le doigt froid nanopoudres de ZnO dopée à l'oxyde de bismuth préparées par SPVD (P= 80-100 Torr).

b) Elaboration de poudres nanométriques par la méthode Sol-Gel

Cette technique permet l'élaboration des matériaux sous forme de poudres, de couches minces ou épaisses et sous forme massive ; elle est également utilisée pour la production de composites fibreux. Les matériaux issus du procédé Sol-Gel couvrent tous les domaines d'applications : optique, magnétique, électronique, super conducteur à haute température, **catalyseur**, énergie, capteurs, etc...

- **Principe du procédé Sol-Gel**

La méthode Sol-Gel permet de produire des matériaux à partir de solutions d'alkoxydes ou de solutions colloïdales. Elles sont basées sur des réactions de polymérisation inorganiques.

Le procédé sol-gel permet de fabriquer un polymère inorganique par des réactions chimiques simples et à une température proche de la température ambiante (20 à 150°C).

Les réactions chimiques simples à la base du procédé sont déclenchées lorsque les précurseurs sont mis en présence d'eau : l'hydrolyse des groupements alkoxy intervient en premier lieu, puis la condensation des produits hydrolysés conduit à la gélification du système.

Le procédé Sol-Gel permet par simple polymérisation de précurseurs moléculaires en solution, afin d'obtenir des matériaux vitreux sans passer par l'étape de fusion.

- **Elaboration de nanopoudres de ZnO pur ou dopé par Bi₂O₃ par Sol-Gel**

Pour élaborer les nanopoudres d'oxyde de zinc (ZnO) pur ou dopé avec Bi₂O₃ par Sol-Gel, nous avons procédé comme suit : A partir de l'acétate de zinc dissout dans l'éthylène glycol avec une concentration C₁ et de l'acide citrique dissout également dans l'éthylène glycol avec une concentration C₂, on porte les deux solutions à la température de 130°C. Après que la température de 130°C est atteinte, on les mélange et ce qui conduit à la formation à un gel visqueux et transparent suivant les conditions de préparation. Au cours de cette expérience, il y a un dégagement du gaz d'acide acétique et de l'eau. La préparation des poudres a été réalisée en variant quelques conditions telles que : le rapport de concentration d'acétate de zinc à la concentration de l'acide citrique, la température du bain ainsi que la durée de maintien du gel en température. L'obtention des nanopoudres se fait en calcinant le gel à 500°C pour évacuer toutes traces de fonctions organiques et l'eau emprisonnée dans le gel.

Précurseurs chimiques utilisés : Acétate de zinc hydraté, Acide citrique mono hydraté, Ethylène glycol et Triethanolamine.

Le montage utilisé pour préparer les nanopoudres de ZnO pur ou dopé à Bi₂O₃ par sol-Gel est donné par la **Figure E**.

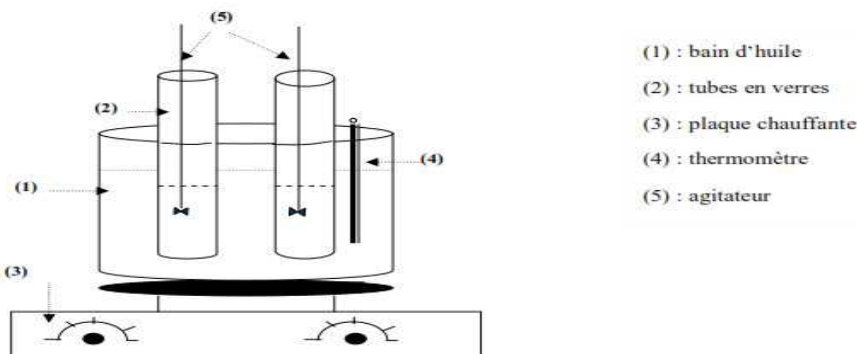


Figure E: Dispositif expérimental utilisé pour la préparation des nanopoudres de ZnO par la méthode Sol-Gel.



Résumés

Résumé

Cette étude porte sur l'application de différents procédés d'oxydation avancés en milieu homogène et hétérogène pour le traitement des colorants de textile (le JA et le CV).

La photolyse directe des deux colorants par la lumière artificielle (254nm et 365nm) et la lumière solaire est lente. Elle peut être accélérée par l'augmentation de l'intensité du flux photonique incident ou par l'ajout d'un photosensibilisateur : l'acétone à forte concentration.

Dans le cas des deux colorants étudiés, il a été montré que le taux de dégradation par les POAs en milieu homogène tels que : $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{UV}$ et $\text{H}_2\text{O}_2/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{UV}$, a été sensiblement amélioré par rapport à celui obtenu par la photolyse UV et que ce taux dépend des paramètres expérimentaux tels que la concentration du substrat, la concentration du catalyseur, le pH du milieu. Cette amélioration pourrait être liée à la production des radicaux HO^\bullet et $\text{SO}_4^{\bullet-}$. Concernant le système $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, nous avons observé que l'efficacité a diminué légèrement probablement par une faible compétition entre les deux radicaux. D'autre part, le persulfate peut générer des radicaux ions sulfates par l'activation de la chaleur en absence de la lumière. La dégradation des deux substrats a été plus efficace dans le système Photo-Fenton et Photo-like-Fenton que les systèmes Fenton et Fenton-like respectivement où les performances de ces systèmes pouvaient être optimisées par variation des paramètres expérimentaux tels que : le pH, les rapports $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}]$ et $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{3+}]$. Dans le système $(\text{Fe}^{2+}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-})$ et $(\text{Fe}^{2+}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{UV})$, le persulfate agit sur le JA de manière semblable au H_2O_2 par rapport aux procédés de Fenton et Photo-Fenton.

En photocatalyse hétérogène, la dégradation du JA et le CV a été étudiée par différents semi conducteurs comme : TiO_2 , ZnO (commercial) et $\text{ZnO}_{\text{pur}}\text{-Bi}_2\text{O}_3$. L'étude de la photocatalyse des deux colorants par le procédé $\text{TiO}_2\text{-P25}/\text{UV}$ et ZnO/UV a été investiguée et on a constaté une négligeable adsorption pour un temps de 30 minutes. La photocatalyse est influencée par différents facteurs où ce procédé est amélioré par addition de H_2O_2 mais a été inhibé par certains anions inorganiques et les alcools. Le $\text{TiO}_2\text{-P25}$ est plus efficace que les photocatalyseurs de Tiona. En outre, le modèle de Langmuir-Hinshelwood a décrit convenablement ce processus. Le suivi par la DCO, confirme que le procédé photocatalytique conduit à la diminution de la teneur en matière organique jusqu'à la minéralisation des polluants. Des essais en irradiation naturelle ont montré une dégradation plus rapide de ce polluant. Le procédé $\text{ZnO}_{\text{pur}}\text{-Bi}_2\text{O}_3/\text{UV}$ est plus performant que les deux procédés $\text{ZnO}_{\text{commercial}}/\text{UV}$ et $\text{ZnO}_{\text{pur}}/\text{UV}$ en terme de dégradation.

Mots clés : Colorant, Photodégradation, procédés d'oxydation avancés, Photocatalyse, semiconducteur

Abstract

This study is focused in the application of different advanced oxidation processes in a homogeneous and heterogeneous phase for the treatment of two dyes: the AY and the CV.

The direct photolysis of dyes by the artificial light (254nm and 365nm) and solar light is slow and can be accelerated by increasing of intensity of photon flux incident, or by adding a photosensitizer such as acetone at high concentration.

In the case of the two dyes studied, it has been shown that the rate of decolorization by the AOPs in a homogeneous medium such as $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{UV}$ and $\text{H}_2\text{O}_2/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{UV}$, has been substantially improved compared to that obtained by UV photolysis and that the rate depends on the experimental parameters such as: concentration of substrate, concentration of catalyst and pH of medium. This improvement could be related to the production of HO^\bullet and $\text{SO}_4^{\bullet-}$ radicals.

Regarding the system $\text{UV}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{H}_2\text{O}_2$, we have observed that efficiency decreased slightly due to a competition effect. On the other hand, the persulfate can generate sulfates radicals ions by heat activation in absence of light. The degradation of the two dyes has been more effective in Photo-Fenton and Photo-like-Fenton system than in the Fenton and Fenton-like systems respectively where the performances of these systems could be optimised by variation of the experimental parameters such as the pH, the $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}]$ and the $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{3+}]$ ratio. In the ($\text{Fe}^{2+}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) and the ($\text{UV}/\text{Fe}^{2+}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) system, the persulfate acts on the JA similarly to H_2O_2 compared to the Fenton and Photo-Fenton processes.

In heterogeneous photocatalysis, the degradation of the JA and the CV has been studied using different semiconductors (TiO_2 , ZnO , $\text{ZnO pure-Bi}_2\text{O}_3$). The photocatalysis study of the two dyes by the TiO_2 process (Degussa P25)/UV and ZnO/UV has been presented after overseeing a low adsorption until saturation (30 minutes). Photocatalysis is influenced by various factors where this process is improved by the addition of H_2O_2 but has been inhibited by certain inorganic anions and alcohols. TiO_2 -P25 is more efficient than Tiona photocatalysts. In addition, the Langmuir-Hinshelwood model has adequately described this process. The follow up by the Chemical Oxygen Demand (DCO), confirms that the photocatalysis process leads to the decrease of the organic matter content until mineralization of pollutants. Tests in natural radiation showed a faster degradation of bith pollutant. The $\text{ZnO pure-Bi}_2\text{O}_3/\text{UV}$ process is more efficient than the two $\text{ZnO commercial}/\text{UV}$ and $\text{ZnO pur}/\text{UV}$ processes in terms of degradation.

Keywords: Dye, Photodegradation, advanced oxidation processes, Photocatalysis, semiconductor.

المُلخَص

- هذه الدراسة تشمل تطبيق مختلف طرق الأكسدة المتقدمة في الوسط المتجانس وغير المتجانس من أجل معالجة الملونات المستعملة في صناعة الملونات المستعملة في صناعة النسيج (أصفر الأليزارين والكريستال البنفسجي).

- التحليل الضوئي المباشر للملونين باستعمال الضوء الاصطناعي (245 نانومتر و365 نانومتر) وضوء الشمس كان بطيئا، ويمكن تسريعه عن طريق زيادة شدة التدفق الفوتوني أو بإضافة المحسسات مثل الأسييتون.

- في حالة الملونات المدروسة، فقد تبين أن نسبة إزالة الملونات باستعمال طرق الأكسدة المتقدمة في الوسط المتجانس مرتبط بعدة عوامل تجريبية مثل تركيز الملون، تركيز المحفز، درجة حموضة الوسط..... إلخ، هذه الدراسة أوضحت لنا إن إزالة الملونين باستعمال H_2O_2/UV و $S_2O_8^{2-}/H_2O_2/UV$ ، أظهرت تحسنا ملحوظا في معدل إزالة اللون بالمقارنة مع تلك التي تم الحصول عليها عن طريق التحلل الضوئي المباشر باستعمال الأشعة فوق البنفسجية. هذا التحسن راجع إلى إنتاج الجذور الفعالة HO^{\cdot} و $SO_4^{\cdot-}$. وعلي العكس فيما يخص النظام $S_2O_8^{2-}/H_2O_2/UV$ لاحظنا انخفاض طفيف في أفعاليتها ومن ناحية أخرى يمكن للبرسلفات إنتاج الجذور أيونات السلفات بالتنشيط الحراري في غياب الضوء.

- تفكيك الملونين كان فعالا في نظام الفنتون والفوتوفنتون مقارنة مع شبه الفنتون وشبه الفوتوفنتون، وتكون هذه الفعالة أمثل بدراسة تغيرات الـ pH والنسبة $[Fe^{2+}]/[H_2O_2]$ و $[Fe^{3+}]/[H_2O_2]$ ، وفيما يخص نظام $(Fe^{2+}/S_2O_8^{2-}/UV)$ و $(Fe^{2+}/S_2O_8^{2-})$ البرسلفات يتفاعل مع الملون الأصفر الأليزارين مثل تفاعل H_2O_2 في نظام الفنتون والفوتوفنتون.

- تمت دراسة تفكيك الملونين بواسطة التحفيز الضوئي غير المتجانس باستخدام محفزات مختلفة ($ZnO \cdot TiO_2$) بنوعيه (ZnO pur - Bi_2O_3)، علما أن إدمصاص الملونين علي هذه المحفزات كان ضعيفا. التحفيز الضوئي غير المتجانس يتأثر بعدة عوامل، بحيث هذا النظام يتحسن بشكل كبير بإضافة H_2O_2 وتقل كفاءته في إزالة الملونين بإضافة الأملاح والكحولات.

- لقد تبين أن $P25 - TiO_2$ هو أحسن محفز بالنسبة لسلسلة الثيونات، بالإضافة إلى ذلك فاعن نموذج وصف Langmuir-Hinshelwood وصف النظام بشكل صحيح.

- إن تتبع هذا النظام باستعمال DCO يؤدي إلى خفض المواد العضوية من الملوثات حتي التمدن الكلي .

- أظهرت تجارب الإشعاع بضوء الشمس سرعة أكبر لعملية تفكك الملونين .

- إن ZnO pur- Bi_2O_3 هو أكثر كفاءة من ZnO pur/UV و ZnO commercial/UV من حيث تدهور الملونين .

الكلمات المفتاحية: ملون، التفكك الضوئي، طرق الأكسدة المتقدمة، التحفيز الضوئي، المحفزات.