

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR

ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITÉ FRÈRES MENTOURI CONSTANTINE1

FACULTÉ DES SCIENCES EXACTES

DÉPARTEMENT DE CHIMIE

N° d'ordre :

Série : **THÈSE**

Présentée pour obtenir le diplôme de

DOCTORAT 3^{ème} Cycle LMD

OPTION

Chimie Analytique et Environnement

**DEGRADATION DE COLORANTS AZOÏQUES PAR LES
PROCÉDÉS D'OXYDATION AVANCÉE EN SOLUTION AQUEUSE**

M^{me} Safa LAROUK

Devant le Jury :

| | | |
|-------------------------|---------------------|--|
| Pr. K. DJEBBAR | Président | Université Frères Mentouri Constantine1 |
| Pr. T. SEHLI | Rapporteur | Université Frères Mentouri Constantine1 |
| Pr. N. DEBBACHE | Examinatrice | Université Frères Mentouri Constantine1 |
| Pr. M. F. GHORAB | Examineur | Université Badji Mokhtar Annaba |
| Pr. R. DELIMI | Examineur | Université Badji Mokhtar Annaba |

Soutenue le: 10 Janvier 2019

Dédicace

Je dédie ce travail :

✓ ***A la mémoire de mon cher père YAHIA***

Aucune dédicace ne saurait exprimer l'amour, l'estime, le respect que j'ai toujours eu pour toi. Rien au monde ne vaut les efforts fournis jour et nuit pour mon éducation et mon bien-être. Ce travail est le fruit de tes sacrifices que tu as consentis pour mon éducation et ma formation.

✓ ***A ma très chère mère***

Tu représentes pour moi le symbole de la bonté par excellence, la source de tendresse et l'exemple du dévouement qui n'a pas cessé de m'encourager et de prier pour moi. Ta prière m'a été d'un grand secours pour mener à bien mes études.

Je te dédie ce travail en témoignage de mon profond amour. Puisse Dieu, le tout puissant, te préserver et t'accorder santé, longue vie et bonheur.

✓ *A mon très cher mari Mourad*

✓ *A mes aimables sœurs :Moufida, Ines, Ibtissem, Wafa, Maroua*

✓ *A mes chers fils :Amdjed et Yanis*

✓ *A mes chers neveux: Iyed et Yesser*

✓ *A mon cœur Mélina*

A toute ma grande famille

A tous ceux qui me sont chers

Remerciement

Cette thèse doit beaucoup aux nombreuses personnes qui m'ont encouragé, soutenu et conforté tout au long de mes années d'études. Qu'elles trouvent dans ce travail l'expression de mes plus sincères remerciements.

Les travaux de recherche qui font l'objet de cette thèse ont été effectués au Laboratoire des Sciences et Technologie de l'Environnement (LSTE) de l'Université Frères Mentouri-Constantine 1, sous la direction du Professeur T. SEHILI.

Je voudrais également exprimer du fond de mon cœur ma gratitude au Professeur T. SEHILI sans qui cette étape n'aurait jamais pu être réalisée. Je le remercie pour m'avoir accepté dans son équipe, son aide inestimable, sa grande expérience, ses conseils judicieux et ses critiques constructives.

Je tiens également à remercier professeur A. AZZOUZ de l'université du Québec à Montréal, son aide au cours de mes stages scientifiques et toutes les discussions constructives et pour sa contribution dans ce travail.

Je remercie tous les membres du jury; Professeurs: K. DJEBBAR , N.DEBBACHE, R. DELIMI et M. F. GHORAB , qui m'ont fait l'honneur d'accepter de juger ce travail.

Aussi un grand merci pour Monsieur K. DJEBBAR, Professeur à l'Université des frères Mentouri Constantine, pour son aide et ses remarques de haute qualité.

Un grand merci à tous les membres du laboratoire , Lamia, Nacera et Sihem qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail et rendre ces années très agréables.

Je remercie Karima Benhamouda pour son amitié. Je la remercie de m'avoir conseillé, encouragé et toujours être présente quand j'avais besoin d'elle. J'ai eu la chance de l'avoir comme amie.

Enfin, mes vifs remerciements s'adressent à tous les membres du laboratoire des Sciences et Technologies de l'Environnement.

Sommaire

| | |
|-----------------------------------|----------|
| Introduction générale..... | 1 |
| Références bibliographiques..... | 4 |

Chapitre I : synthèse bibliographique

| | |
|--|-----------|
| I.1. Procédés d' oxydation avancée..... | 6 |
| I.1.1. Réactivité des radicaux hydroxylé..... | 6 |
| I.1.2. Mécanismes réactionnels des radicaux hydroxyle | 7 |
| I.1.2.1. Arrachement d'un atome d'hydrogène | 7 |
| I.1.2.2. Addition électrophile sur une liaison non saturée | 8 |
| I.1.2.3. Transfert électronique (Oxydo-réduction)..... | 8 |
| I.1.3. Constantes cinétiques de réactions entre les $\cdot\text{OH}$ et les composés organiques... | 8 |
| I.1.4. Radicaux hydroperoxyde($\text{HO}_2\cdot$) et superoxyde ($\text{O}_2\cdot^-$)... .. | 9 |
| I.2. Photolyse directe à 254 nm..... | 10 |
| I.3. Procédé H_2O_2/UV à 254 nm..... | 10 |
| I.4. Photocatalyse hétérogène par les semi-conducteurs..... | 11 |
| I.4.1. Photocatalyse par TiO_2 | 12 |
| I.4.2. Photocatalyse par les oxydes de fer..... | 13 |
| I.4.2.1. Oxyde de fer naturel de phase $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Hématite)..... | 13 |
| I.4.2.2. Applications des oxydes de fer..... | 14 |
| I.4.2.3. Dissolution des oxydes de fer..... | 15 |
| I.4.2.4. Photoréactivité des oxydes de fer..... | 16 |
| I.4.2.5. Oxydes de fer en présence des acides carboxyliques..... | 17 |
| I.5. Procédé d'ozonation..... | 18 |
| I.5.1. Ozonation simple | 18 |
| I.5.1.1. Réactivité de l'ozone..... | 19 |
| I.5.1.2. Différents types de réaction rencontrés avec l'ozone..... | 20 |
| A. Réaction directe | 20 |
| A.1. Réaction de cycloaddition (mécanisme de Criegee)..... | 21 |

| | |
|--|-----------|
| A.2. Attaque électrophile..... | 22 |
| A.3. Attaque nucléophile..... | 23 |
| B. Réactions indirectes..... | 23 |
| B.1. Initiation..... | 23 |
| B.2. Réaction en chaîne radicale..... | 24 |
| I.5.2. Ozonation catalytique..... | 25 |
| I.5.2.1. Ozonation en présence des oxydes de fer..... | 25 |
| I.5.2.2. Ozonation en présence des catalyseurs méso poreux de type SBA-16..... | 26 |
| I.5.3. Silice mésoporeuse organisée (SMO)..... | 26 |
| I.5.3. 1. Structure et classification des SMO..... | 27 |
| I.5.3. 2. Synthèse des SMO..... | 28 |
| I.5.4. Evolution du pH sur la voie de dégradation de l'ozone..... | 29 |
| 1.5.4.2. Avantages et inconvénients de l'utilisation de l'ozone..... | 30 |
| 1.6. Modélisation de la cinétique de la dégradation..... | 31 |
| I.6.1. Choix du plan d'expérience..... | 32 |
| Références bibliographiques | 34 |

Chapitre II : Techniques Expérimentales

| | |
|--|-----------|
| II.1. Produits chimiques..... | 41 |
| II.1.1. Réactifs et solvants..... | 41 |
| II.1.2 Catalyseurs utilisé dans cette étude..... | 42 |
| II.1.2.1. Oxyde de fer naturel (NIO)..... | 42 |
| II.1.2.2. Silice mésoporeuse(SBA -16)..... | 42 |
| II.1.2.3. Dioxyde de Titane (TiO₂ - PC 500)..... | |
| II.2. Préparation des solutions..... | 43 |
| II.3. Solutions pour les dosages..... | 44 |
| II.3.1. Dosage du Fe (II)..... | 44 |
| II.3.2. Demande Chimique en oxygène (DCO)..... | 45 |
| II.4. Systèmes sous irradiation UV artificielle..... | 45 |
| II.4.1. Irradiation Monochromatique à 254 nm..... | 45 |

| | |
|---|-----------|
| II.4.2. Irradiation Monochromatique à 365 nm..... | 47 |
| II.4.3. Irradiation en lumière naturelle..... | 47 |
| II.4.4. Dispositif d'ozonation, système de traitement Insitu O ₃ | 48 |
| II.5. Démarche expérimentale..... | 48 |
| II.5.1. Comportement de l'OG en présence du NIO..... | 48 |
| II.5.2. Comportement de l'OG en présence du NIO et l'AO..... | 49 |
| II.6. Méthodes de dosage chimique..... | 49 |
| II.6.1. Dosage du Fe (II)..... | 49 |
| II.6.2. Demande chimique en oxygène (DCO)..... | 51 |
| II.7. Techniques analytiques..... | 52 |
| II.7.1. Analyse par spectroscopie UV-Visible..... | 52 |
| II.7.2. Procédure d'ozonation et analyse des produits..... | 52 |
| II.7.3. Analyse par chromatographie liquide à haute performance (LC-MS)..... | 53 |
| Références bibliographiques | 55 |

Chapitre III : Dégradation de l'Orange G par les Procédés Photochimique

| | |
|---|-----------|
| III.1. Propriétés physico-chimiques de l'Orange G..... | 56 |
| III.1.1. Caractéristiques spectrales d'orange G..... | 57 |
| III.2. Phototransformation de l'OG en milieu homogène à 254 nm..... | 59 |
| III.2.1. Photolyse directe de l'OG à 254 nm..... | 59 |
| III.2.2. Effet de concentration du substrat dans la photolyse à 254 nm..... | 60 |
| III.2.3. Oxydation de l'OG dans les systèmes H ₂ O ₂ /UV _{254 nm} | 61 |
| III.2.4. Oxydation de l'OG dans le système S ₂ O ₈ ²⁻ /UV _{254nm} | 62 |
| III.2.5. Conclusion..... | 64 |
| III.3. Phototransformation de l'OG en milieu hétérogène..... | 65 |
| III.3.1. Étude photochimique de l'OG en présence de TiO ₂ | 65 |
| III.3.1.1. Adsorption de l'OG sur le dioxyde de titane à l'obscurité..... | 65 |
| III.3.1.2. Disparition de l'OG dans le système TiO ₂ /UV _{365 nm} | 67 |
| III.3.1.2.1. Apport de la photolyse directe à 365 nm..... | 67 |
| III.3.1.2.2. Influence de la concentration initiale du substrat..... | 69 |

| | |
|---|-----------|
| III.3.1.2.3. Influence de la concentration initiale du TiO ₂ | 70 |
| III.3.1.2.4. Evolution du pH initial..... | 71 |
| III.3.1.3.Conclusion..... | 73 |
| III.3.2. Étude photochimique de l'OG en présence du NIO..... | 74 |
| III.3.2.1. Adsorption de l'OG sur l'oxyde de fer naturel (NIO) à l'obscurité..... | 74 |
| III.3.2.2. Irradiation du système OG – NIO..... | 75 |
| III.3.2.2.1. Effet de la dose de NIO sous irradiation | 75 |
| III.3.2.2.2. Effet de calcination du NIO sur la dégradation de l'OG | 76 |
| III.3.2.3. Activation du système OG/NIO/UV par l'acide oxalique (AO)..... | 77 |
| III.3.2.3.1. Étude thermique du système OG – NIO – oxalate..... | 78 |
| III.3.2.3.2. Étude du système OG -NIO - oxalate – UV _{365 nm} | 79 |
| III.3.2.3.2.1. Effet de la concentration de l'AO sur la dégradation de l'OG..... | 81 |
| III.3.2.3.2.2. Influence de la concentration initiale de l'OG..... | 84 |
| III.3.2.3.2.3. Influence de la masse du NIO..... | 86 |
| III.3.2.3.2.4. Évolution du pH initial de la solution | 87 |
| III.3.2.3.2.5. Effet de la température..... | 89 |
| III.3.2.3.2.6. Inhibition des radicaux hydroxyle [•] OH..... | 90 |
| III.3.2.3.2.7. Effet de l'oxygène..... | 92 |
| III.3.2.3.2.8. Effet des ions inorganiques | 93 |
| III.3.2.3.2.9. Ajout des acides carboxyliques | 98 |
| III.3.2.3.2.10. Dégradation de l'OG/Lumière solaire/NIO | 99 |
| III.3.2.3.2.11. Étude de la minéralisation | 102 |
| III.3.2.3.2.12. Comparaison des procédés étudiés en milieu hétérogène..... | 103 |
| III.3.2.3.2.13. Conclusion..... | 104 |
| Références bibliographiques..... | 106 |

Chapitre IV: Dégradation de l'Orange G par Ozonation

| | |
|--|------------|
| IV.I : Effet de l'ozone sur une solution aqueuse de l'OG..... | 110 |
| IV.1.1. Evolution du pH sur l'ozonation de l'OG..... | 112 |
| IV.2. Ozonation catalytique de l'OG..... | 113 |

| | |
|--|------------|
| IV.3. Évolution du pH sur la dégradation de l'OG en présence d'ozone..... | 117 |
| IV.4. Effet de la masse du catalyseur sur..... | 118 |
| IV.5. Modélisation de l'ozonation pour l'évaluation des interactions..... | 119 |
| IV.6. Corrélation structurelle avec les propriétés de surface..... | 122 |
| IV.7. Surveillance UV-Vis préliminaire..... | 122 |
| IV.8. Effet de l'addition du catalyseur sur la décomposition OG..... | 124 |
| IV.9. Effet du catalyseur sur la distribution du produit..... | 125 |
| IV.10. Contributions interactives du NIO/ SBA-16..... | 129 |
| IV.11. Interaction pH-catalyseur..... | 133 |
| IV.12. Interaction NIO/SBA-16..... | 138 |
| IV.14. Conclusion..... | 141 |
| Références bibliographique..... | 142 |
| Conclusion générale..... | 146 |
| Annexes..... | 149 |

Liste des abréviations

| | |
|-------------------------|--|
| POA | Procédés d'oxydation avancée |
| UV | Ultra-violet |
| BV | Bande de Valence |
| BC | Bande de Conduction |
| E_{bg} | Énergie de la bande gap |
| λ_{bg} | Longueur d'onde minimale nécessaire pour la photo-excitation |
| nm | Nanomètre |
| E° | Potentiel standard d'oxydo-réduction |
| eV | Électronvolt |
| e- | Électron |
| TiO ₂ PC 500 | Le dioxyde de titane PC500 |
| h+ | Trou positif |
| pK _a | Constante d'acidité |
| PZC | Point de charge Zéro |
| OG | Orange G |
| NIO | Natural Iron Oxyde |
| MO | Matière Organique |
| HPLC | Chromatographie liquide à Haute Performance |
| DL ₅₀ | Dose Létale 50 |
| λ | Longueur d'onde |
| ε | Coefficients d'extinction molaire |
| C ₀ | Concentration initiale du substrat |
| C _t | Concentration du substrat en solution à l'instant t |
| R | Rendement d'élimination |
| I | Intensité lumineuse |
| V | Volume de la solution |
| m | Masse d'adsorbant |
| DRX | Diffraction des rayons X |
| MEB | Microscopie électronique à balayage |

| | |
|-------------|---|
| BET | Brunauer-Emmet-Teller |
| IR | Spectroscopie Infrarouge |
| EDAX | Analyse dispersive en énergie des rayons X |
| XRF | Fluorescence X |
| L | Ligand |
| V_0 | Vitesse initiale |
| $t_{1/2}$ | Temps de demi-vie |
| R^2 | Coefficients de corrélation |
| k_r | Constante de vitesse de réaction |
| K_{app} | Constante de vitesse apparente |
| t-BuOH | Tertiobutanol |
| DCO | Demande chimique en oxygène |
| C_{oxi} | Concentration initiale en acide oxalique |
| EDTA | Acide éthylène-diamine-tétraacétique |
| IDA | Acide iminodiacétique |
| HIDA | Acide N-(2-hydroxyéthyl)-iminodiacétique |
| SBA | Santa Barbara Amorphous |
| TEOS | Tetra Ethyl OrthoSilicate |
| TMOS | Tetramethyl-orthosilicate |
| ESH | Électrode Standard à Hydrogène |
| TIC | Courant Ionique Total |
| EIC | Courant Ionique Extrait |
| P123 | POE ₂₀ POP ₇₀ POE ₂₀ |
| F127 | POE ₁₀₆ POP ₇₀ POE ₁₀₆ |

Liste des figures

Chapitre I

- Figure I.1** : Schéma du processus de photocatalyse sur une particule de TiO_2
- Figure I.2** : Structure cristallographique de l'Hématite.
- Figure I.3** : Différents modes d'interaction de l'ozone en solution aqueuse .
- Figure I.4** : Dipôle-1,3 de la molécule d'ozone.
- Figure I.5** : Addition de cycle dipolaire.
- Figure I.6** : Désintégration de l'ozonide.
- Figure I.7** : Réaction entre l'ozone et le phénol.
- Figure I.8** : Différentes structures des silices mésoporeuses organisées de type SBA.
- Figure I.9** : Principe de synthèse des SMO.

Chapitre II

- Figure II.1** : Dispositif d'irradiation à 253,7 nm.
- Figure II.2** : Spectre d'émission d'une lampe émettant à 253,7 nm.
- Figure II.3** : Dispositif d'irradiation et spectre d'émission de la lampe à 365 nm.
- Figure II.4** : Courbe d'étalonnage du Fe(II).
- Figure II.5** : Courbe d'étalonnage de la DCO.

Chapitre III

- Figure III.1** : Spectres UV-Visible de l'OG ($10^{-4} \text{mol.L}^{-1}$) en solutions aqueuses à différentes valeurs de pH.
- Figure III.2** : Cinétique de disparition de l'OG ($10^{-4} \text{mol.L}^{-1}$) en solution aqueuse aérée
- Figure III.3** : Influence de la concentration de l'OG en photolyse $\lambda_{\text{irr}} = 254 \text{ nm}$, $I_0 = 0,04 \text{ mW/cm}^2$.

- Figure III.4 :** Influence de la concentration de H_2O_2 sur la dégradation de l'OG ($10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$), $\lambda_{\text{irr}} = 254 \text{ nm}$.
- Figure III.5 :** Influence du persulfate sur la dégradation de l'OG ($10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$), $\lambda_{\text{irr}} = 254 \text{ nm}$.
- Figure III.6 :** Adsorption de l'OG sur le TiO_2 PC 500 ($0,5 \text{ g.L}^{-1}$) à l'obscurité et à $\text{pH}_{\text{solution}} = 5,73$.
- Figure III.7 :** Cinétique de disparition en présence et en absence de TiO_2 d'une solution aqueuse de l'OG ($10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$) à 365 nm , pH de la solution $5,73$ et $T = 20 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$.
- Figure III.8 :** Cinétique de disparition de l'OG ($10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$) en présence de TiO_2 ($0,5 \text{ g L}^{-1}$), $\lambda_{\text{irr}} = 365 \text{ nm}$.
- Figure III.9 :** Influence de la concentration de l'OG ($10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$) en présence de TiO_2 ($0,5 \text{ g.L}^{-1}$), $\lambda_{\text{irr}} = 365 \text{ nm}$, $\text{pH}_{\text{solution}} = 5,73$.
- Figure III.10 :** Influence de la masse de TiO_2 sur la dégradation de l'OG ($10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$), $\lambda_{\text{irr}} = 365 \text{ nm}$.
- Figure III.11 :** Modification de la charge de surface du TiO_2 en fonction du pH .
- Figure III.12 :** Influence du pH sur la photocatalyse de l'OG ($10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$) en présence de TiO_2 PC500 ($0,5 \text{ g.L}^{-1}$).
- Figure III.13 :** Taux d'adsorption de l'OG ($10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$) sur le NIO (1 g.L^{-1}) à $\text{pH}_{\text{solution}} = 8,3$.
- Figure III.14 :** Influence de la dose du NIO sur la cinétique de photocatalyse de l'OG ($10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$) ; $\text{pH}_{\text{solution}} = 8,5$; $\lambda_{\text{irr}} = 365 \text{ nm}$.

- Figure III.15 :** Cinétique de disparition de l'OG (10^{-4} mol.L⁻¹) en présence du NIO naturel et calciné (1g.L⁻¹) ; pH_{solution}=8,5; $\lambda_{irr} = 365$ nm.
- Figure III.16 :** Évolution du mélange OG–Oxyde de fer (NIO)-Oxalate (10^{-4} mol.L⁻¹, 1 g.L⁻¹, 2×10^{-3} mol.L⁻¹) à l'obscurité, pH_{solution}= 2,78 et T = 20 °C.
- Figure III.17 :** Dégradation de l'OG (10^{-4} mol.L⁻¹) en présence et en absence d'irradiation , NIO (1g .L⁻¹) et l'AO (2×10^{-3} mol.L⁻¹).
- Figure III.18 :** Influence de la concentration de l'acide oxalique sur la cinétique de disparition de l'OG (10^{-4} mol.L⁻¹) en présence du NIO (1 g.L⁻¹) à $\lambda = 365$ nm
- Figure III.19 :** Formation du Fe²⁺ lors de l'irradiation du mélange OG-Oxyde de fer naturel(NIO) – oxalate (10^{-4} mol.L⁻¹ – 1 g L⁻¹) à 365 nm, pH_{solution}= 2,78 et 20 °C
- Figure III.20 :** Influence de la concentration initiale de l'OG sur la cinétique de dégradation dans le système Oxyde de fer naturel (NIO) – Oxalate (1g.L⁻¹, $2 \cdot 10^{-3}$ mol.L⁻¹) à 365 nm.
- Figure III.21 :** Variation de constantes de vitesses Kapp en fonction de la concentration initiale de l'OG ; AO (2×10^{-3} mol.L⁻¹) ; NIO (1 g.L⁻¹); pH =2,78 et $\lambda_{irr}=365$ nm.
- Figure III.22 :** Effet de la masse de catalyseur NIO sur la dégradation de l'OG (10^{-4} mol.L⁻¹), AO ($2 \cdot 10^{-3}$ mol.L⁻¹), irradié à 365 nm.
- Figure III.23 :** Effet du pH sur la dégradation de l'OG (10^{-4} mol.L⁻¹), irradié à 365 nm, NIO est (1g.L⁻¹), AO est ($2 \cdot 10^{-3}$ mol.L⁻¹).
- Figure III.24 :** Variation de la constante de vitesse k en fonction du pH dans le

système OG -Oxalate – NIO (10^{-4} mol.L⁻¹, 2×10^{-3} mol.L⁻¹, 1g.L⁻¹).

Figure III.25 : Effet de la température sur la photodissolution d NIO à 365 nm pour une concentration de l'OG (10^{-4} mol.L⁻¹), AO (2×10^{-3} mol.L⁻¹) et à 20 ± 1 °C.

Figure III.26 : Effet de l'isopropanol sur la photodégradation de l'OG en présence du NIO (1g.L⁻¹) et l' AO (2×10^{-3} mol.L⁻¹).

Figure III.27 : Effet de l'oxygène sur le rendement de dégradation de l'OG en fonction du temps d'irradiation dans le système optimisé.

Figure III.28 : Influence des ions chlorures sur la dégradation photocatalytique de l'OG (10^{-4} mol.L⁻¹) dans le système NIO/ oxalate (1 g.L⁻¹ – 2×10^{-3} ml.L⁻¹).

Figure III.29 : Effet des sulfates sur la photodégradation de l'OG (10^{-4} mol.L⁻¹) dans le système NIO – Oxalate (1 g.L⁻¹ – 2×10^{-3} mol.L⁻¹) sous UV.

Figure III.30 : Influence des ions bicarbonates sur la dégradation photocatalytique de l'OG (10^{-4} mol.L⁻¹) dans le système NIO – oxalate (1 g.L⁻¹ – 2×10^{-3} mol.L⁻¹).

Figure III.31 : Influence des acides carboxyliques sur la photodégradation de l'OG (10^{-4} mol.L⁻¹) en présence du NIO (1g.L⁻¹), [Acides]= 2×10^{-3} mol.L⁻¹, $\lambda_{\text{irr}} = 365$ nm.

Figure III.32 : Plate forme solaire de LSTE.

Figure III.33 : Dégradation de l'OG (10^{-4} mol.L⁻¹) en présence d'une suspension de NIO (1 g.L⁻¹) dans un milieu acide sous exposition de lumière solaire.

Figure III.34 : Évolution de la DCO en fonction du temps dans le système OG – Oxyde de fer naturel – AO (10^{-4} mol.L⁻¹, 1g L⁻¹, 2×10^{-3} mol.L⁻¹) à 365 nm.

Figure III.35 : Comparaison des différents procédés en milieu hétérogène [OG] = 10^{-4} mol.L⁻¹ ; [AO]= 10^{-3} mol.L⁻¹ ; [NIO] = 1 g. L⁻¹.

Chapitre IV

Figure IV.1 : Variation de l'absorbance de l'OG en fonction de la longueur d'onde à différent temps d'ozonation. Débit d'ozone=600 mg/h ; [OG]= 10^{-4} mol.L⁻¹ ; V = 20mL ; pH= 7,7.

Figure IV.2 : Cinétique d'ozonation sans catalyseur au pH intrinsèque, concentration de l'OG : 10^{-4} mol.L⁻¹, T=20 °C et débit d'ozone=600 mg/h.

Figure IV.3 : Ozonation de l'OG (10^{-4} mol.L⁻¹) en utilisant 1g.L⁻¹ le NIO, SBA-16 à 476 nm. pH=3,80.

Figure IV.4 : Absorbance relative des bandes UV -Vis de l'OG après ozonation avec et sans catalyseur. Temps d'ozonation : 30 min ; quantité de catalyseur: 1 g.L⁻¹, volume de la solution : 20 ml, pH=3,80 ; concentration de l'OG= 10^{-4} mol.L⁻¹.

Figure IV.5: Absorbance relative en fonction de la quantité de NIO/SBA-16 .Temps d'ozonation : 30 min ; concentration initiale d'OG : 10^{-4} mol.L⁻¹; le volume de la solution: 20 ml, pH varie de 1,80 à 3,80.

Figure IV. 6 : Absorbance relative en fonction de la quantité de NIO/SBA-16 .Temps d'ozonation : 30 min ; concentration initiale d'OG : 10^{-4}

mol.L⁻¹; volume de la solution: 20 ml, pH= 1,80.

Figure IV. 7 : Effet de la masse de NIO sur l'ozonation de l'OG (10⁻⁴ mol.L⁻¹) de la bande à 421 nm à pH = 1.80 . Ozone (600 mg h⁻¹) à 20 °C

Figure IV. 8 : Evolution en temps de la concentration de l'OG par analyse LC-ToF-MS en intensité absolue (a) et en gros plan sur les 5 premières minutes d'ozonation en intensité relative (b). Concentration du catalyseur: 1-2 g.L⁻¹. NIO-SBA-16 a été utilisé dans un rapport 1: 1 en poids. Concentration de l'OG initiale = 10⁻⁴ mol.L⁻¹, à pH = 1,80.

Figure IV. 9: Évolution dans le temps de la distribution des produits en intensité relative telle que déterminée par analyse LC-ToF-MS après ozonation sans catalyseur dans l'eau à pH = 1,80 pendant 5 min (a) et 25 min (b). Concentration de l'OG initiale = 10⁻⁴ mol.L⁻¹. Pour chaque composé identifié par LC-MS, la concentration a été exprimée en termes du rapport de l'intensité de pic instantanée rapportée au pic le plus élevé enregistré pour ce composé.

Figure IV. 10: Évolution dans le temps de la distribution des produits après ozonation catalysée par de le NIO dans de l'eau à pH = 1,80 pendant 5 min (a) et 25 min (b). Concentration du catalyseur = 1 g.L⁻¹. Concentration d'OG initiale = 10⁻⁴ mol.L⁻¹.

Figure IV. 11: Évolution dans le temps de la distribution des produits après ozonation catalysée par SBA-16 de l'OG dans de l'eau à pH = 1,80 pendant 5 min (a) et 25 min (b). Concentration du catalyseur est 1 g.L⁻¹. Concentration de l'OG initiale = 10⁻⁴ mol.L⁻¹.

Figure IV. 12: Évolution en temps de la distribution des produits après ozonation de l'OG catalysée par le NIO-SBA dans l'eau à pH = 1,80 pendant 5 min (a) et 25 min (b). Concentration du catalyseur = 1 g.L⁻¹ (mélange de rapport 1: 1 en poids). Concentration de l'OG initiale =

$10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.

Figure IV. 13: Evolution de l'intensité de pic LC-MS relative de l'OG ($\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_8\text{S}_2$) (a) sur les 5 premières minutes (b) d'ozonation de l'OG sans catalyseur dans l'eau à $\text{pH} = 1,80$. Concentration du catalyseur: 1 g.L^{-1} . Concentration de l'OG initiale = $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ dans l'eau.

Figure IV. 14: Evolution de l'intensité de pic LC-MS relative d'Orange G + 3O ($\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_{10}\text{S}_2$) pendant l'ozonation de l'OG à $\text{pH} 1,80$ (a) sur les 10 premières minutes (b). Concentration du catalyseur: 1 g.L^{-1} . Concentration de l'OG initiale = $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$. Dose d'ozone: 600 mg h^{-1} à 20°C .

Schéma IV.1 : Intermédiaires formés lors de l'ozonation de l'OG à $\text{pH} 1,8$ en présence de de NIO-SBA-16 1: 1, sur la base de la détection chronologique des dérivés de l'OG. À ce niveau de pH , l'OG et ses dérivés se produisent sous leurs formes protonées. Les composés identifiés ont été principalement détectés par la valeur m/z de leur ion moléculaire $[M-H]$ correspondant. Les composés encadrés n'ont pas été détectés

Figure IV. 15: (a). surface de réponse, (b). Réponse du contour de l'absorbance relative pour l'ozonation de l'OG (bande 331 nm) dans le cas de $X1 = 0$ ($\text{pH} = 2,8$) sur le NIO. Concentration initiale de l'OG = $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ($\pm 1\%$); l'ozone ($6 \pm 0,2 \text{ mg / min}$) a été injecté à 20°C . Le temps d'ozonation et la quantité de catalyseur sont exprimés en unités non dimensionnelles dans l'intervalle $[-1. 1]$.

Figure IV. 16: (a). Surface de réponse, (b). Réponse du contour de l'absorbance relative pour l'ozonation de l'OG (bande 421 nm) dans le cas de $X1 = 0$ ($\text{pH} = 2.8$) sur le NIO. Concentration initiale de l'OG = $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ($\pm 1\%$); De l'ozone ($6 \pm 0,2 \text{ mg / min}$) a été

injecté à 20 °C. Le temps d'ozonation et la quantité de catalyseur sont exprimés en unités non dimensionnelles dans l'intervalle [-1. 1].

Figure IV. 17: Modèle de premier ordre pour l'intensité relative du pic LC-ToF-MS de OG pendant l'ozonation dans l'eau à pH 1,80. La concentration d'OG a été exprimée en termes de l'intensité relative du pic LC-ToF-MS de L'OG, c'est-à-dire le rapport [pic instantané intensité / intensité de pointe initiale]. La concentration de 1: 1 en poids / NIO: le mélange SBA-16 est la somme de quantités égales de NIO et de SBA-16.

Liste des tableaux

Chapitre I

Tableau I.1: Quelques valeurs de constantes de vitesse de réaction de $\cdot\text{OH}$ avec des composés minéraux et organiques.

Tableau I.2 : Les différents domaines d'application des oxydes de Fe.

Tableau I.3 : La comparaison entre les deux voies d'oxydation de l'ozone, la voie directe et la voie radicalaire.

Chapitre II

Tableau II.1: Produits chimiques utilisés dans cette étude.

Chapitre III

Tableau III.1: Propriétés physico-chimiques l'Orange G.

Tableau III.2: Propriétés spectrophotométriques de l'orange G en solution aqueuse à différentes longueurs d'ondes pour la forme moléculaire

Tableau III.3: Pourcentage de la photolyse de l'OG.

Tableau III.4: Constantes de vitesses apparentes et les coefficients de corrélation

Tableau III.5: Constantes de vitesse apparente, valeurs du pH initial et taux de disparition de l'OG pour différentes concentrations initiales en acide oxalique.

Tableau III.6: Constantes de vitesses apparentes et temps de demi-vie à différentes concentrations de l'OG dans le système NIO - AO.

Tableau III.7: Constantes de vitesses et le taux de dégradation en fonction du pH.

Tableau III.8: Constantes de vitesses apparentes et taux d'élimination de l'OG en présence de 1 g.L^{-1} NIO et les acides carboxyliques.

Tableau III.9: Constantes apparentes et l'efficacité de traitement d'élimination dans le cas du réacteur de laboratoire et de pilote (solaire).

Chapitre IV

Tableau IV.1: Le pH final mesuré après ozonation d'une solution de l'OG ($10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$) au bout de 25 minutes.

Tableau IV.2: Liste des intermédiaires de l'ozonation de l'OG en absence de catalyseurs.

Tableau IV.3: Gammes de variation paramétrique pour la conception factorielle 3^3 à $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$.

Tableau IV.4: Relative absorbance ($Y_{1, 2, 3, 4, 5}$) de l'OG for 259, 270,331,421,476nm respectivement et pH final mesuré (Y_6) pour les catalyseurs du système NIO, SBA-16 C et NIO-SBA-16.

Tableau IV.5: Absorption relative (A/A_0) de l'OG et pH final du mélange de NIO-SBA-16 à pH= 1,8.

Tableau IV.6: Liste des intermédiaires 1,2 et 3.

La protection de l'environnement et la dépollution des eaux contaminées nécessitent une réaction rapide du monde entier. La pollution est bien souvent d'origine industrielle ou agricole. Les colorants sont à l'origine de la pollution une fois évacuée dans l'environnement. Ces colorants sont largement utilisés dans les imprimeries, les produits alimentaires et cosmétiques, mais en particulier dans les industries textiles pour leur stabilité chimique et la facilité de leur synthèse. La production mondiale des colorants est estimée à plus de 800 000 tonnes/an, en majorité des colorants azoïques qui représentent 60-70 %. [1]. Une partie de ces colorants est rejetée dans l'environnement après des étapes de fabrication et de coloration des tissus.

Les industries textiles, plus particulièrement dans les phases de teinture, utilisent principalement des produits chimiques, nuisibles pour la santé, comme certains colorants azoïques cancérigènes, et engendrent une pollution des eaux de surface et des nappes phréatiques.

Les procédés de traitement biologique, d'adsorption et de coagulation/ floculation sont inopérants sur ces colorants bioréfractaires [2]. Pour cela, beaucoup de travaux de recherches ont développé de nouvelles techniques d'oxydation appelée les Procédés d'Oxydation Avancée (POA).

Ces procédés ont montré leur efficacité dans le traitement de la pollution organique toxique et non biodégradable. Ces procédés génèrent, in situ, des radicaux hydroxyle ($\cdot\text{OH}$), qui sont des oxydants puissants ($E^\circ = 2,80 \text{ V/ESH}$), c'est-à-dire, ils sont capables d'oxyder tout composé organique, qui donnent à la fin, le CO_2 et le H_2O .

Parmi ces POA procédés d'oxydation en phase homogène ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ (Fenton), $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2\dots$), procédés photochimiques ($\text{UV}, \text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}, \text{Fe}^{3+}/\text{UV}, \text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}, \text{TiO}_2/\text{UV}$).

L'utilisation d'oxydes de fer solides (NIO) gagne plus d'importance en raison de leurs avantages liés à la stabilité sous irradiation, leur faible coût et leur non-toxicité[3], la possibilité de récupération et de réutilisation. L'oxyde de fer alpha ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) ou NIO est un semi-conducteur largement présent dans la nature, il possède une bande interdite

suffisamment étroite (2-2,3 eV) pour absorber 45% de la radiation solaire incidente ce qui le rend un catalyseur efficace pour la photocatalyse hétérogène [4].

Parfois, les procédés d'oxydation avancée peuvent conduire à une minéralisation incomplète [5], notamment la formation des composés intermédiaires plus toxiques que le polluant organique parent [2] et ils ont une stabilité chimique accrue vis-à-vis des agents oxydants[6]. De nouvelles méthodes attractives, moins onéreuses et surtout moins polluantes dégrade la matière organique, avec une faible production de produits secondaires indésirables. Ces dernières années plusieurs procédés ont vu le jour tel que l'oxydation par l'ozone.

Malgré l'instabilité de l'O₃ avec une durée de vie relativement faible, il a montré son efficacité dans le traitement de l'eau en raison du fort potentiel d'oxydation et de désinfection, plus particulièrement en présence de catalyseurs solides. Ces derniers ont plus d'intérêt que les catalyseurs solubles, connus pour être des sources additionnelles de contamination de l'eau [7,8]. On sait que les catalyseurs solides favorisent des interactions de surface, où l'adsorption devrait jouer un rôle clé [9, 10]. Par conséquent, des surfaces spécifiques élevées et de grandes tailles de pores pour une diffusion facile des réactifs et des produits sont sans aucun doute des exigences essentielles pour des catalyseurs solides efficaces[6].

Notre choix de catalyseurs solides s'est fixé sur les matériaux mésoporeux qui depuis leur découverte en 1992, les travaux de recherches les concernant n'ont cessé d'augmenter. La famille des : Santa Barbara Amorphous (SBA) fait partie de cette catégorie de matériaux. Elle a été mise en évidence en 1998, et possède une organisation des pores cristallins cubiques ou hexagonaux très ordonnés avec des canaux très réguliers de diamètres de pores allant de 5 à 50 nm, ce dernier aspect est en faveur d'une diffusion rapide des effluents conduisant à des taux d'adsorption élevés en des temps records[11]. Ces matériaux se distinguent des autres silices mésoporeuses structurées par leurs stabilités hydrothermiques du fait qu'ils possèdent des parois plus épaisses et mieux condensées[12].

Afin d'éliminer et même diminuer la charge polluante du secteur industriel dans le domaine textile, des procédés d'oxydation avancée ont été utilisés. Parmi ces procédés la photochimie et l'ozonation. Ces derniers sont activés par des surfaces solides tel que:

- Dioxyde de titane,
- Oxyde de fer naturel
- Silice mésoporeuse synthétisée de type SBA-16 .

Une évaluation des interactions a été confirmée par une modélisation du système (OG/O₃/Catalyseur). Les interactions du pH initial, du temps d'ozonation et de la concentration du catalyseur ont été corrélées avec les données cinétiques de l'ozonation et discutées en termes de contributions de la réaction d'ozonation et de l'adsorption sur la surface des catalyseurs. Dans cette partie nous avons choisi une méthode par plan factoriel multi-niveaux.

Ce présent manuscrit est structuré en quatre chapitres :

Le chapitre I est dédié à une revue bibliographique portant sur les technologies de traitement des eaux et les différents procédés d'oxydation avancée en donnant un aperçu sur la photocatalyse hétérogène, l'ozonation catalysée et les mécanismes de dégradation.

Le chapitre II a été consacré aux méthodes d'analyse ainsi que le mode opératoire utilisé pour ce travail de thèse.

Le chapitre III rassemble les résultats et discussions de la photodégradation de l'OG en solution aqueuse.

Le chapitre IV regroupe les conséquences finales de la dégradation de l'OG par ozonation catalytique.

Nous avons finalisé la thèse par une conclusion générale.

Références bibliographiques

- [1] Mansour, H.B., Ghedira, K., Barillier, D., Ghedira, L.C. and Mosrati, R., *Degradation and detoxification of acid orange 52 by Pseudomonas putida mt-2: a laboratory study*. Environ Sci Pollut Res Int, 2011. **18**(9): p. 1527-35.
- [2] Iurascu, B., Siminiceanu, I., Vione, D., Vicente, M.A. and Gil, A., *Phenol degradation in water through a heterogeneous photo-Fenton process catalyzed by Fe-treated laponite*. Water Res, 2009. **43**(5): p. 1313-22.
- [3] Kribeche Mel, A., Mechakra, H., Sehili, T. and Brosillon, S., *Oxidative photodegradation of herbicide fenuron in aqueous solution by natural iron oxide alpha-Fe₂O₃, influence of polycarboxylic acids*. Environ Technol, 2016. **37**(2): p. 172-82.
- [4] Belaidi, S., Mammeri, L., Lakhal, W., Bounemouda, H., Sehili, T., *Persulfate activation by a natural iron oxide for the remediation of dye contamination*. Journal of Water and Environmental Sciences, 2016. **1**: p. 243-248.
- [5] Shahidi, D., R. Roy and A. Azzouz, *Total removal of oxalic acid via synergistic parameter interaction in montmorillonite catalyzed ozonation*. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2014. **2**(1): p. 20-30.
- [6] Chaliha, S. and K.G. and Bhattacharyya, *Using Mn (II)– MCM41 as an Environment-Friendly Catalyst to Oxidize Phenol, 2-Chlorophenol, and 2-Nitrophenol in Aqueous Solution*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2008. **47**(5): p. 1370-1379.
- [7] Zhu, X.-f. and X.-h. Xu, *The mechanism of Fe (III)-catalyzed ozonation of phenol*. Journal of Zhejiang University-SCIENCE A, 2004. **5**(12): p. 1543-1547.
- [8] Pines, D.S. and D.A. Reckhow, *Effect of dissolved cobalt (II) on the ozonation of oxalic acid*. Environmental science & technology, 2002. **36**(19): p. 4046-4051.
- [9] Chatterjee, D., Dasgupta, S., Dhodapkar, R. and Rao, N., *Simultaneous degradation of non-emissive and emissive dyes on visible light illuminated TiO₂ surface*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2006. **260**(1-2): p. 264-268.
- [10] Beltrán, F.J., F.J. Rivas, and R. and Montero, E., *Catalytic ozonation of oxalic acid in an aqueous TiO₂ slurry reactor*. Applied Catalysis B: Environmental, 2002. **39**(3): p. 221-231.
- [11] Ouargli, R., Larouk, S., Terrab, I., Hamacha, R., Benharrats, N., Bengheddach, A. and Azzouz, A., *Intrinsic activity of SBA-like silica in the catalytic ozonation of organic pollutants*. Ozone: Science & Engineering, 2016. **38**(1): p. 48-61.

- [12] Benamor, T., Vidal ,L., Lebeau , B. and Marichal ,C., *Influence of synthesis parameters on the physico-chemical characteristics of SBA-15 type ordered mesoporous silica*. Microporous and Mesoporous Materials, 2012. **153**: p. 100-114.

I.1. Procédés d' Oxydation Avancée

Les techniques d'oxydation avancée sont des procédés de traitement des effluents aussi bien liquides que gazeux qui ont connu une évolution rapide au cours des vingt dernières années. Ils regroupent des méthodes chimiques, photochimiques ou électrochimiques. Ces méthodes de traitement consistent à traiter les eaux usées, eaux souterraines et de surface.

Ces procédés ont montré leur efficacité dans le traitement de polluants organiques toxiques soit par voie radicalaire ``dégradation indirecte `` soit par voie moléculaire `` dégradation directe ``.

- ✓ La voie indirecte repose sur la génération, in situ, des radicaux hydroxyle ($\cdot\text{OH}$), qui sont des oxydants puissants ($E^\circ = 2,80 \text{ V/ESH}$). Ces entités radicalaires peuvent être générées en milieu aqueux soit par :

1- Couplages d'oxydants avec la lumière ultraviolette ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$), par photocatalyse (TiO_2/UV) ou par le procédé hétérogène ($\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4/\text{UV}$).

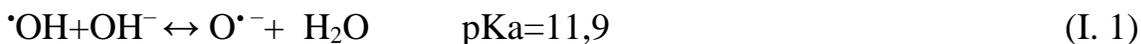
2- Décomposition de l'ozone moléculaire, ce dernier peut se décomposer en milieu basique pour former plusieurs autres radicaux libres, y compris $\cdot\text{OH}$ (hydroxyle), $\text{CF}_3\cdot$ (trifluorométhyle), $\text{HO}_4\cdot$ et (Superoxyde) noté O_2^- ou O_2^- [1]. Pour cela, ils existent différents types de production des radicaux [2]: par voie photochimique et par l'ozonation.

- ✓ La voie directe est réalisée par l'ozone moléculaire dissous en solution aqueuse (attaque électrophile sur les liaisons insaturées des alcènes ou composés aromatiques).

I.1.1. Réactivité des radicaux hydroxyle

L'oxydation par le radical hydroxyle est essentielle dans les procédés d'oxydation avancée (POA). En milieu alcalin fort, les radicaux $\cdot\text{OH}$ existent sous leur forme conjuguée : le radical anion oxygène O^- ($\text{pK}_a=11,9$) [3], réagissent plus longtemps par attaque nucléophile [4]. Pour les pH acides ($\text{pH}<3$) qui sont utilisés dans cette étude,

c'est la forme acide qui prédomine et qui réagit sur la matière organique par attaque électrophile équation (I.1):



- **Caractéristiques des radicaux hydroxyle [5]:**

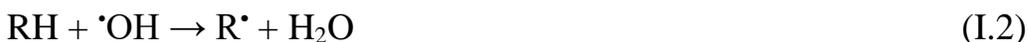
- ✓ Le temps de demi-vie de l'ordre de 70 ns dans l'eau.
- ✓ Vitesse de réaction avec la (MO) est très rapide de l'ordre de 10^6 - 10^{10} L mol⁻¹ s⁻¹.
- ✓ Réaction non sélective.
- ✓ Possède un caractère électrophile (pH < 3) dans cette étude.
- ✓ Très réactif.
- ✓ Oxydant puissant, E° = 2,8 V/ESH en milieu acide à 25 °C.

I.1.2. Mécanismes réactionnels des radicaux hydroxyle

Les radicaux $\cdot\text{OH}$ réagissent suivant trois mécanismes d'action qui sont possibles pour l'oxydation des composés organiques.

I.1.2.1. Arrachement d'un atome d'hydrogène

Dans ce cas, les radicaux hydroxyle attaquent un hydrocarbure saturé auquel ils créent des sites radicalaires (Équation (I.2)) attaqués par l'oxygène. Ce processus mène à la rupture homolytique d'une liaison C-H, en présence de l'oxygène moléculaire le radical R \cdot peut se transformer en radical peroxyde (ROO \cdot) (Équation (I.3)), ce dernier est capable de minéraliser des substances organiques (Équation (I.4))[4].



I.1.2.2. Addition électrophile sur une liaison non saturée

Les composés aromatiques qui possèdent une forte densité électronique comme les alcènes et les alcynes peuvent subir une transformation par attaque électrophile des radicaux hydroxyle (hydroxylation), voir équations (I.5) ,(I.6).

**I.1.2.3. Transfert électronique (Oxydo-réduction)**

Ces réactions d'oxydation conduisent à l'ionisation de la molécule et génèrent des radicaux organiques, qui par addition de dioxygène donneront des radicaux peroxy, initiant en retour des réactions en chaîne de dégradation oxydative pour conduire à la minéralisation du composé de départ :

**I.1.3. Constantes cinétiques de réactions entre les $\cdot\text{OH}$ et les composés organiques**

Les constantes de cinétique de réaction des $\cdot\text{OH}$ avec les composés organiques indiquent le taux d'oxydation et l'efficacité du processus de dégradation. Les $\cdot\text{OH}$ ont des valeurs de vitesses plus importantes avec les composés aromatiques qu'avec les groupements qui ont des doubles liaisons telles que les acides à chaîne courte, voir tableau (I.1).

Tableau I.1: Quelques valeurs de constantes de vitesse de réaction de $\cdot\text{OH}$ avec des composés minéraux et organiques[6].

| Composés | K (M ⁻¹ .s ⁻¹) |
|------------------|---------------------------------------|
| Aromatique | 10 ⁸ – 10 ¹⁰ |
| Phénols | 10 ⁹ – 10 ¹⁰ |
| Benzène | 7,8 × 10 ⁹ |
| Chlorobenzène | 4 × 10 ⁹ |
| Trichloréthylène | 4 × 10 ⁹ |
| Acide formique | 1,3 × 10 ⁸ |
| Acide acétique | 0,2 × 10 ⁸ |
| Acide oxalique | 0,014 × 10 ⁸ |

I.1.4. Radicaux hydroperoxyde et Superoxyde

Dans notre étude les entités oxygénées réactives telles que les hydroperoxyde $\text{HO}_2\cdot$ et les superoxyde $\text{O}_2^{\cdot-}$ sont présentes, ils sont formés lors de la décomposition de l'ozone dans l'eau (Équation (I.9)), l'espèce formée peut ensuite réagir en formant d'autres radicaux tels que ($\text{O}_2\cdot^- / \text{HO}_2\cdot$) [7] (Équation (I.10)).

La mise en place du système Like- Photo-Fenton régénère aussi ces espèces réactives (voir les équations (I.11 - I.13)).



Les radicaux hydroperoxyde et superoxyde sont beaucoup moins réactifs vis-à-vis des composés organiques que le radical $\cdot\text{OH}$, mais ils restent des espèces intermédiaires importantes qui mènent à la formation des radicaux hydroxyle.

I.2. Photolyse directe à 254 nm

Les polluants organiques peuvent être dissociés par excitation UV directe ($\lambda < 250$ nm). Pour ce faire, les polluants doivent avoir une forte absorption par la lumière d'excitation et un rendement quantique suffisant. En effet, en raison de leur propriété à absorber la lumière UV, les molécules sont activées par les photons avant d'être dégradées. Le composé oxydé par la photo-excitation initiale (Équation I.14) réagit avec le dioxygène dissous dans l'eau avant d'être transformé en sous-produits (Équations : (I.15) et (I.16)). Ainsi, de nombreuses études ont montré que la photolyse était un procédé efficace pour oxyder certains composés.

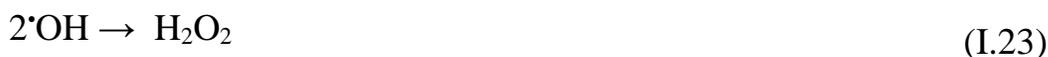
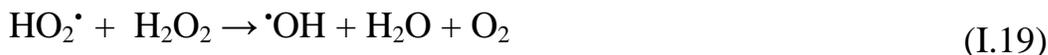


I.3. Procédé H_2O_2 / UV à 254 nm

La photolyse du peroxyde d'hydrogène (UV/ H_2O_2) se base sur la radiation UV, provoquant ainsi la rupture de la liaison O-O pour former deux radicaux hydroxyle (I.17). Ces derniers, par la suite, interviennent dans d'autres réactions secondaires, par décomposition du peroxyde d'hydrogène selon les équations (I.18 – I.23)[4].



Le système fait intervenir des réactions parasites :



Ce procédé nécessite des longueurs d'onde inférieures à 300 nm pour être efficace, la longueur d'onde maximale étant 260 nm. L'inconvénient le plus important de ce procédé et la très faible valeur du coefficient d'absorption de H_2O_2 ($\epsilon = 18.6 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ à $\lambda_{\text{max}} = 254 \text{ nm}$), ce qui diminue le rendement .

I.4. Photocatalyse hétérogène par les semi-conducteurs

Le procédé photocatalytique est un procédé qui se développe rapidement dans

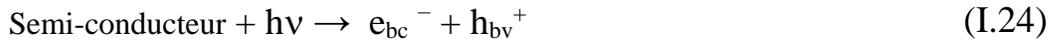
l'ingénierie de l'environnement, qui utilise les semi-conducteurs comme TiO_2 , Fe_2O_3 . Il s'agit de la combinaison de l'énergie solaire/ artificielle et de la catalyse hétérogène afin d'obtenir la minéralisation complète des polluants toxiques présents dans l'eau. Cette technique est basée sur l'excitation d'un semi-conducteur par un rayonnement lumineux qui accélère de la photoréaction en faisant intervenir des réactions entre les paires électron/trou et les polluants organiques adsorbés à la surface du semi-conducteur. Ce processus peut se décomposer en 5 phases indépendantes[8].

1- Transfert des molécules ou des réactifs disponibles dans la phase fluide vers la surface du catalyseur.

2 - Adsorption d'un réactif sur la surface du catalyseur.

- 3 - Réactions sur la phase adsorbée.
- 4 - Désorption des molécules produites.
- 5 - Dispersion de ces produits vers la phase fluide.

Les équations auront lieu sont les suivantes :



I.4.1. Photocatalyse par TiO₂

Les photons vont réagir sur une surface ou particule semi-conductrice comme le silicium ou le TiO₂[7,9,10], Le TiO₂ présente une stabilité photochimique et une activité photocatalytique dans un large domaine de pH et de longueurs d'ondes.

Le photon UV ($\lambda < 387 \text{ nm}$), dont l'énergie est supérieure à celle de la bande gap du matériau, va produire une paire électron-trou. Les électrons réagissent avec les accepteurs d'électron tel que l'oxygène et les trous provoquent l'oxydation de l'eau et la production des radicaux hydroxyle .

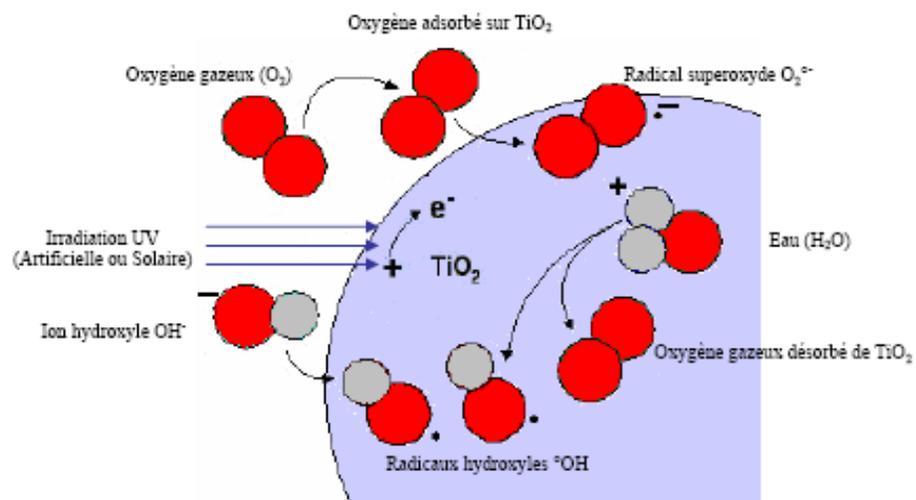


Figure I.1 : Schéma du processus de photocatalyse sur une particule de TiO₂ [11].

I.4.2. Photocatalyse par les oxydes de fer

Les polluants organiques peuvent être dégradés à la surface de certains minéraux tels que les oxydes de fer en présence du rayonnement solaire dans le milieu naturel. Ces derniers peuvent absorber la lumière jusqu'à 600 nm.

La plupart des oxydes de fer et les hydroxydes, tels que l'hématite (α Fe₂O₃), la maghémite (γ Fe₂O₃), la magnétite (Fe₃O₄), la goéthite (α FeOOH), la lepidocrocite (γ FeOOH), etc., montrent des propriétés semi-conductrices avec des intervalles de bande étroits (2.0-2.3 eV) et devraient donc être photoactifs sous le rayonnement solaire[12], ce qui est en accord avec plusieurs auteurs[13,14,6]. L'oxyde de fer naturel (NIO) peut absorber 40 % de la lumière solaire. En outre, il est à faible coût, non toxique et présente une stabilité chimique sur une large plage de pH[15], ces caractéristiques le rendent actif pour les applications photocatalytiques.

I.4.2.1. L'oxyde de fer naturel de phase α -Fe₂O₃ (Hématite)

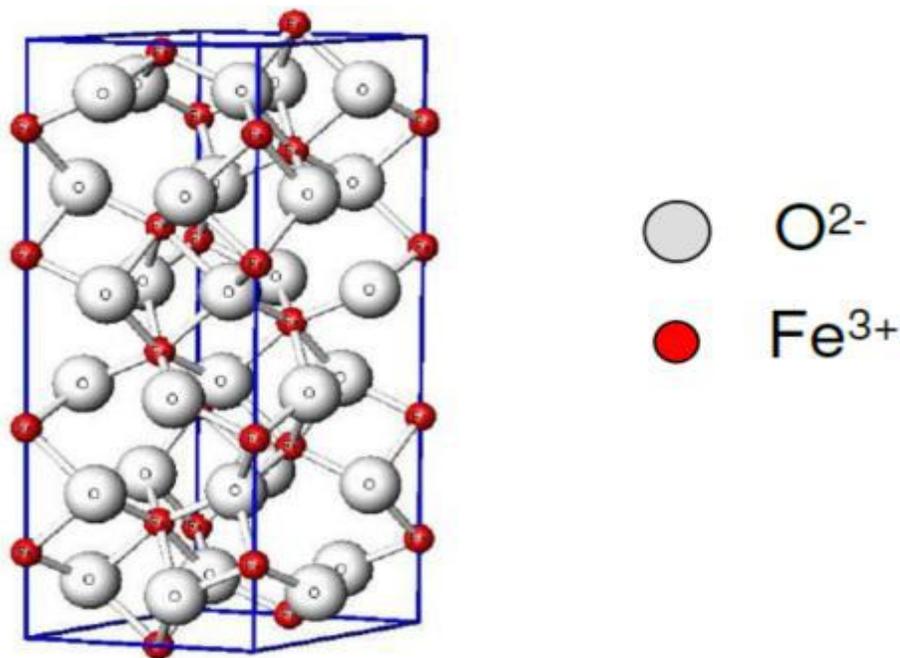


Figure I.2. Structure cristallographique de l'Hématite[6].

Dans les conditions normales de température et pression, l'oxyde de fer (III) phase α est le plus stable et possède une dureté notable. α -Fe₂O₃ est un matériau cristallin de couleur rouge et structure rhomboédrique. Ses paramètres de maille sont $a = b = 0,5038$ nm et $c = 1,3772$ nm. La structure est composée d'un empilement compact d'atomes d'oxygène. Les cations Fe³⁺ occupent les 2/3 des sites octaédriques. Chaque cation Fe³⁺ est donc entouré de six anions O₂⁻ (Figure I.2).

I.4.2.2. Applications des oxydes de fer

À cause de son abondance et ses caractéristiques, l'oxyde de fer a un intérêt pour des applications dans de nombreux domaines scientifiques et industriels, y compris, les applications environnementales, la corrosion, la science du sol et de la biologie. Le tableau (I.2) résume l'ensemble de ces domaines.

Tableau I.2 : Différents domaines d'application des oxydes de Fe[16].

| Oxyde de fer | Domaine d'utilisation |
|---|------------------------------------|
| Surcharge en fer complexe polynucléaire organique. | Médecine |
| Bio-minéraux ferrite navigation. | Biologie |
| Catalyseur à bandes de pigments | Chimie industrielle et technologie |
| Adsorbants, tampon redox, agrégation, plan nutritif, pédogénèse, classification des sols. | Science du sol |
| Formation de propriétés de structures cristallines. | minéralogie |

✓ Utilisation des oxydes de fer

Ces dernières années, de nombreux travaux ont été réalisés en présence de l'oxyde de fer naturel dans plusieurs domaines tels que la photochimie et la biologie.

En 2018, W. Remache et T. Sehili[17], a montré l'efficacité photocatalytique d'un minéral naturel (NIO) qui favorise la réaction de dégradation de dérivés phénoliques chlorés en présence des acides carboxyliques .

En 2015, M.A. Kribéche et T. Sehili[18], a étudié l'élimination du Fenuron (1,1-Diméthyl-3-phenylurea) en présence de NIO (Hématite) en solution aqueuse. Il a identifié les sous-produits de la photodégradation du Fenuron. Le mécanisme repose sur des hydroxylations. Il a aussi étudié et quantifié la concentration de l'oxygène au cours des réactions.

En 2012, S. Wagloehner et S. Kureti[19], ont développé l'étude du mécanisme d'oxydation de la suie sur le catalyseur Fe_2O_3 , l'oxydation catalytique de la suie est essentielle pour la régénération des filtres à particules diesel déjà utilisées pour les véhicules et les machines de travail.

En 2011, F. V. F. Araujo; L. Yokoyama; L. A. C. Teixeira; J. C. Campos[20], ce travail décrit une étude sur la réaction de Fenton hétérogène en utilisant de la poudre d'hématite (Fe_2O_3) en suspension pour la décoloration du colorant réactif dans des solutions aqueuses.

En 2010, S. Boumaza. A. Boudjemaa. S. Omeiri. R. Bouarab. A. Bouguelia. M. Trari[21], ont effectué la caractérisation physique et photo électrochimique de l'hématite $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ et l'application à l'évolution de l'oxygène photo catalytique.

En 2006, Alexandre Charmot[22], a décrit une nouvelle stratégie d'insertion des oxydes de fer dans la méso structure organisée, ils ont utilisé les oxydes de fer dans le domaine de la biologie.

I.4.2.3. Dissolution des oxydes de fer

La solubilité du fer dans les eaux de surfaces est partiellement contrôlée par des processus photochimiques à travers la dissolution induite par la lumière d'(hydr)oxydes de fer (III) en présence de complexant métastable (stabilité de longue durée de vie) . Le

comportement de dissolution de l'hématite a été étudié intensivement par plusieurs auteurs[23- 28].

Ce phénomène de dissolution peut se faire par réduction à l'état ferreux (Fe^{+2}) en présence d'agents réducteurs[29], sans changement d'état d'oxydation. La dissolution à l'état ferrique (Fe^{+3}) nécessite des conditions très acides[25], elle est réalisée en présence d'acides complexants (oxalique, citrique, fulvique, etc.)[30]. La dissolution à l'état ferreux est supérieure à celle à l'état ferrique. Ces différents processus de dissolution font intervenir des mécanismes physicochimiques relativement bien connus. Leur étude débouche sur le calcul de constantes de stabilité des complexes formés, l'étude des surfaces, la protonation, etc. La dissolution par réduction en présence de microorganismes a également été très étudiée. La plupart des études ont été effectuées sur des oxydes naturels des sols, matériaux peu favorables à l'étude des mécanismes. En revanche, les oxydes synthétiques ont été peu utilisés[31].

La vitesse de dissolution du minerai dépend fortement de la morphologie des cristaux [32,24], le nombre et la position des bandes dans le spectre infrarouge de l'hématite[33] et l'ampleur de l'adsorption du phosphate[34], on peut donc s'attendre à ce que ces paramètres influent également sur le comportement de dissolution. La protonation et la complexation présentent d'autres mécanismes de dissolution des oxydes de fer.

I.4.2.4. Photoréactivité des oxydes de fer

La lumière est responsable de la photoréduction du fer dans l'eau de mer[35]. Rich et Morel[36] ont montré que la lumière avec des longueurs d'onde inférieures à 560 nm peut photolibérer le fer. De manière correspondante, d'autres chercheurs ont observé une augmentation de la stabilité du fer colloïdal dans l'eau, avec une dépendance spectrale qui augmente généralement avec la diminution de la longueur d'onde. En outre, T. D. Waite et al[37] ont trouvé que la concentration de Fe (II) peut être fortement liée à l'intensité lumineuse.

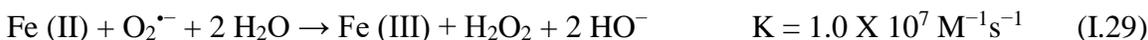
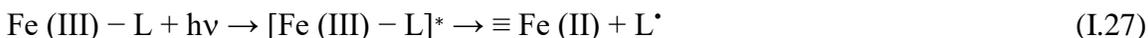
I.4.2.5. Oxydes de fer en présence des acides carboxyliques

La concentration en fer dissous dans les eaux naturelles est très faible et la plupart du fer dissous est associé à des ligands organiques tels que le malonate, le citrate et l'oxalate, ces derniers forment des complexes avec le Fe^{3+} et améliorent la dissolution du fer dans les eaux naturelles par des processus photochimiques d'une part et d'autre part ils empêchent la précipitation des espèces de fer dissous, qui sont des constituants courants de précipitation, de brouillard et des eaux de surface [38,39].

Ces acides associé du fer peuvent former un système photochimique pour conduire un photo-Fenton- like avec une efficacité quantique beaucoup plus élevée que celle du processus photochimique $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ ou la réaction photocatalytique avec des oxydes de fer seuls [40- 42]. Comme les acides polycarboxyliques sont également abondants dans l'environnement naturel[43,44], ce processus d'oxydation photochimique peut utiliser directement les oxydes de fer et les acides polycarboxyliques ainsi que l'énergie solaire pour décomposer économiquement les polluants organiques.

L'acide oxalique est l'un des acides les plus actifs, il a une capacité de formation des complexes de Fe (III) -Oxalate [45- 48]. La réaction photochimique des complexes oxyde de fer/ oxalate implique deux mécanismes : réaction homogène en solution aqueuse et réaction hétérogène sur la surface de l'oxyde de fer[49], qui s'appuie fortement sur les caractéristiques d'oxydes de fer.

Le mécanisme de dissolution a été décrit par Sidhu et al [24] et résumé ci-dessous :





I.5. Procédé d'ozonation

I.5.1. Ozonation simple

L'ozone a été découvert en 1839 par C. F. Schombain[50]. C'est un gaz instable dans l'air qui se décompose en oxygène moléculaire[51]. L'ozone moléculaire est un oxydant très puissant. En raison de la grande instabilité de l'ozone (le temps de demi-vie dans l'eau est d'environ 20-30 min (Équation (I.36)), et plus particulièrement son caractère explosif, il doit être généré sur site avant son utilisation. La réaction globale de sa formation est l'équation (I.37) :



L'ozone peut être produit à partir d'oxygène (pur, air éventuellement enrichi en oxygène) et il peut intervenir dans l'oxydation des composés organiques. L'ozonation est surtout adaptée à la dégradation des molécules de colorants ayant une double liaison par attaque électrophile sur les liaisons insaturées (alcènes ou composés aromatiques), dont la destruction conduit à la formation de molécules à chaîne courte. Les sous-produits d'oxydation à l'ozone présentent l'avantage d'être biodégradables[52].

I.5.1.1. Réactivité de l'ozone

➤ Comportement de l'ozone dans l'eau

En solution aqueuse, l'ozone peut se décomposer avant de réagir avec le substrat et cette décomposition conduit à la formation d'espèces plus réactives. Divers travaux ont permis de démontrer que la décomposition de l'ozone résulte d'une réaction en chaîne dans laquelle l'ion hydroxyde joue le rôle d'initiateur. Les espèces radicalaires formées au cours de la réaction initient la réaction en chaîne. L'ozone peut donc soit réagir directement avec un substrat (S) ou se décomposer au-delà d'une valeur critique du pH.

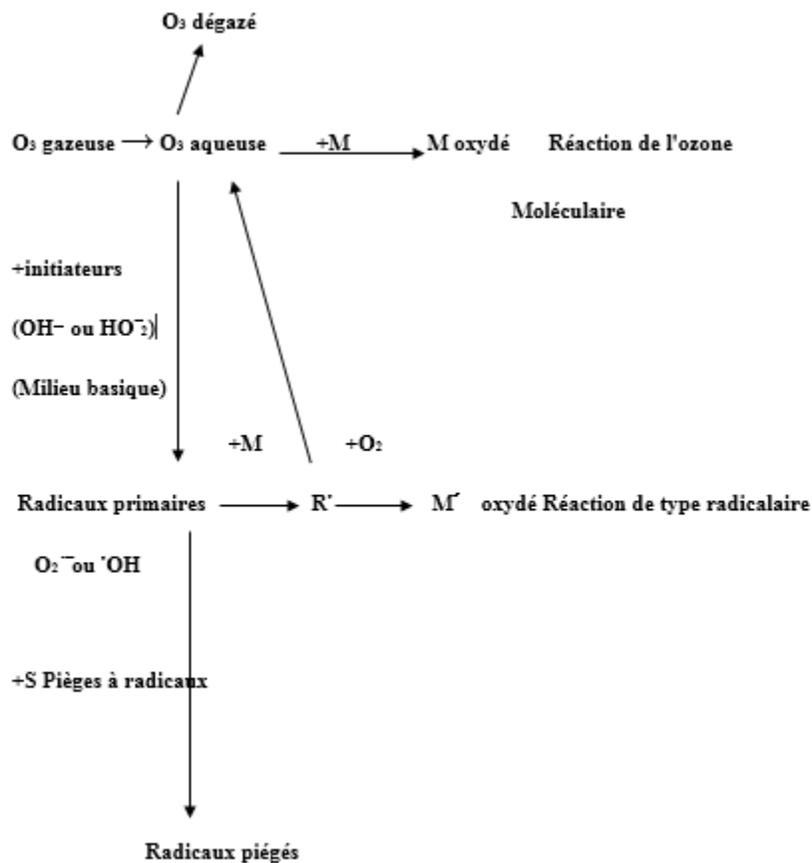


Figure I.3: Différents modes d'interaction de l'ozone en solution aqueuse.

La figure (I.3) montre que les espèces issues de la décomposition de l'ozone dans l'eau tel que le radical hydroxyle ($\cdot OH$) peuvent devenir les agents oxydants les plus importants en solution. La valeur critique du pH au-delà de laquelle ce type de réaction

devient prédominant dépend de la vitesse avec laquelle l'ozone réagit avec le substrat ainsi qu'avec les solutés en tenant compte des sous-produits de la réaction qui peuvent accélérer ou retarder la décomposition de l'ozone[53].

Tableau I.3: Comparaison entre les deux voies d'oxydation de l'ozone (voie directe et voie radicalaire).

| | Réaction directe | Réaction radicalaire |
|---|-------------------------------|---|
| Potentiel d'oxydation des espèces réactives | E= 2,07 V | E=2,8 V |
| La sélectivité | sélective | Non sélective |
| La vitesse | Lente de l'ordre d'une minute | Rapide de l'ordre de quelques microsecondes |
| Les sous-produits formés | Produits X | Produits Y |
| L'oxydation | Moins avancée | Plus avancée |

L'ozonation des colorants a montré que les effluents chargés réagissent différemment selon leur composition, les rejets contenant des colorants dispersés et soufrés sont particulièrement difficiles à décolorer, alors que les colorants basiques et acides leur dégradation est assez rapide. Malgré son pouvoir oxydant élevé, une minéralisation complète par ozonation est très difficile parce que cette dernière est limitée par la très faible solubilité de O₃ dans l'eau (environ 10⁻⁴ mol.L⁻¹ à 20 °C) et par son transfert de masse assez lent[54].

I.5.1.1. Différents types de réaction rencontrée avec l'ozone

A. Réaction directe

L'ozone peut agir comme un dipôle-1,3 (Figure I.4), un agent électrophile et un agent nucléophile lors des réactions. Ces types de réactions se produisent généralement en solution contenant des polluants organiques.

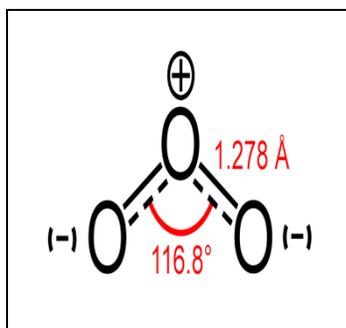


Figure I.4: Le dipôle-1,3 de la molécule d'ozone.

A.1. Réaction de cycloaddition (mécanisme de Criegee)

Pour se rendre compte de la réaction de cycloaddition, la structure dipolaire de l'ozone doit être envisagée. Une molécule d'ozone peut subir une addition de cycle dipolaire 1-3 avec des composés insaturés (doubles ou triples liaisons), ceci conduit à la formation d'un composé appelé ``ozonide `` (I), Figure (I.5).

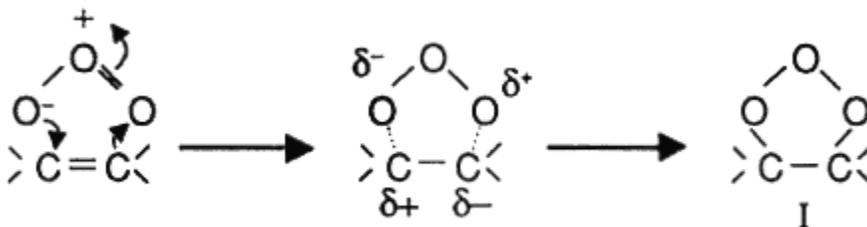


Figure I.5: Addition de cycle dipolaire [55].

Dans une solution protonique, telle que l'eau, l'ozonide primaire se décompose en aldéhyde, en cétone, ou en zwitterion (Figure I.6). Le zwitterion sera éventuellement désintégré en peroxyde d'hydrogène et en groupe carboxylé.

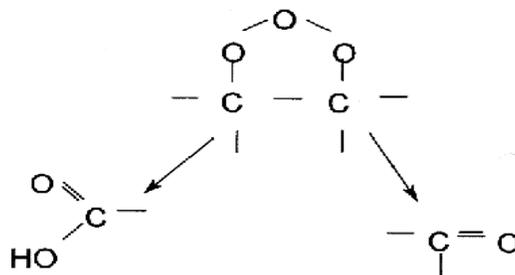


Figure I.6: Désintégration de l'ozonide[56].

La réaction d'addition peut également concerner une liaison carbone-hydrogène activée ou non. Une liaison est dite activée si l'état de transition au cours de l'ozonation est fortement stabilisé par un groupe donneur d'électrons tel qu'un groupe hydroxyle, alkoxy ou amino. Les molécules concernées sont donc les alcools, les éthers, les aldéhydes et les amines. Les composés ne comportant pas de liaison activée sont les alcanes et les cycloalcanes.

A.2. Attaque électrophile

L'attaque électrophile peut avoir lieu sur des molécules à forte densité électronique tels que les composés aromatiques possédant un substituant électrodonneur et conduisant à la formation de quinone, et les oléfines qui peuvent être époxydes.

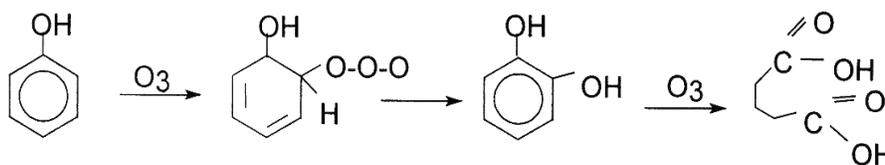


Figure I.7: Réaction entre l'ozone et le phénol[56].

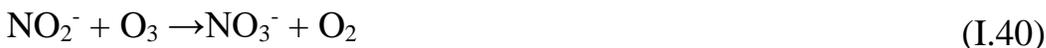
A.3. Attaque nucléophile

La réaction nucléophile se trouve localement sur des sites moléculaires montrant un déficit électronique et, plus fréquemment, sur des carbones porteurs de groupes électro-attracteurs.

En résumé, les réactions d'ozone moléculaire sont extrêmement sélectives et limitées à des composés aromatiques et aliphatiques non saturés ainsi qu'à des groupes fonctionnels spécifiques. Des exemples de groupements fonctionnels dont l'ozone est réactif sont :

$C = C$, $C \equiv C$, SH^- , S_2^- , NH_2^- , NH^- , OH^- (Phénolique), Mn^{+2} , Fe^{+2} , Cr^{+3} , SO_3^{-2} , NO_2^- .

Quelques réactions de l'ozone :



B. Réactions indirectes

Les réactions indirectes dans un processus d'oxydation à l'ozone peuvent être complexes.

En fait, une réaction indirecte a lieu selon les étapes suivantes :

1- Initiation

2- Réaction en chaîne radicale

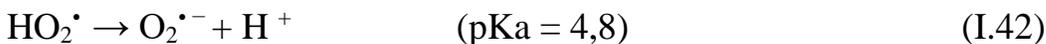
3- Terminaison

B.1. Initiation

La première réaction qui a lieu est la décomposition accélérée de l'ozone par un type d'amorceur. Ceci peut être une molécule d' OH^- , équation (I.42) :

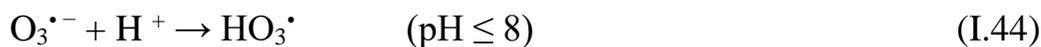


HO_2^\bullet a un équilibre acide/base de $\text{pK}_a = 4,8$. Au-dessus de cette valeur, ce radical ne se divise plus, car il forme un radical superoxyde, équation (I.43) :



B.2. Réaction en chaîne radicale

Maintenant, une réaction en chaîne radicale a lieu, au cours de laquelle les radicaux $^\bullet\text{OH}$ sont formés. Le mécanisme de réaction est le suivant :



Les radicaux $^\bullet\text{OH}$ qui sont formés réagissent avec l'ozone selon le mécanisme réactionnel suivant :



Lors de la dernière réaction, les radicaux HO_2^\bullet sont formés, qui peuvent relancer la réaction (I.42). Par conséquent, une réaction en chaîne se développe, qui est maintenue par ce que l'on appelle des promoteurs.

Comme l'ozone est une molécule réactive, elle attaque également les composés dans l'environnement, en particulier les matériaux organiques tels que les plastiques et les caoutchoucs. Il est également toxique pour les muqueuses humaines.

L'ozonation homogène est généralement incapable de réduire la teneur en carbone organique dissous. L'un des principaux facteurs limitant[57], l'instabilité de l'ozone et sa durée de vie relativement faible.

Par conséquent, des recherches ont été effectuées pour améliorer la réactivité de l'ozone et atteindre la minéralisation complète, par l'utilisation de matériaux poreux tels que: l'oxyde de fer naturel (NIO) et la silice mésoporeuse (SBA-16).

I.5.2. Ozonation catalytique

L'ozonation catalytique est considérée comme une technologie d'oxydation avancée. Selon la littérature, il y a deux groupes dans la classification de l'ozonation catalytique : l'activation d'ozone par des ions métalliques en solution (catalyse homogène) et l'ozonation catalytique hétérogène en présence d'oxydes métalliques ou de métaux supportés. Cette technique est une technologie émergente qui peut atteindre la minéralisation totale des composés organiques. Les différents catalyseurs ont été étudiés en phase hétérogène [58- 60].

Du point de vue technique et pratique, les catalyseurs hétérogènes sont facilement récupérés, par précipitation ou filtration, avec la possibilité de leur réutilisation. L'ozonation catalytique hétérogène présente certaines caractéristiques particulières par rapport à d'autres procédés catalytiques. L'utilisation de métaux dans le traitement de l'eau peut compromettre la réutilisation de l'eau si les métaux pénètrent dans l'eau traitée, dépassant éventuellement les limites de décharge[61]. Un autre aspect à prendre en compte dans l'ozonation catalytique de l'eau est que les principaux anions inorganiques présents dans l'eau de surface et les effluents, comme les chlorures, les sulfates et les phosphates, sont communément des poisons pour les catalyseurs bloquant les sites catalytiques actifs. Les catalyseurs utilisés dans l'ozonation sont l'oxyde de fer naturel (NIO) et la silice mésoporeuse de type SBA-16.

I.5.2.1. Ozonation en présence des oxydes de fer

Des catalyseurs de type fer ont été utilisés dans des procédés d'ozonation pour éliminer différents composés tels que le phénol, l'aniline, les acides carboxyliques, le chlorobenzène, les chlorophénols, les colorants ou la matière organique naturelle[62-65].

La plupart des travaux sur cette question se concentrent principalement sur la discussion des effets variables (concentration d'ozone, polluants, catalyseur) et sur le taux

d'ozonation et la comparaison avec le procédé d'ozone non catalytique correspondant [66-67].

I.5.2.2. Ozonation en présence des catalyseurs mésoporeux de type SBA-16

I.5.3. Silice mésoporeuse organisée (SMO)

La découverte des silices mésoporeuses organisées au début des années 90 a offert de nouvelles perspectives avec des pores plus larges et possibilité de fixer des molécules organiques sur le squelette inorganique mésostructuré du matériau[68]. D'après la définition de l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) trois types de matériaux sont distingués[69]:

- Les solides microporeux, dont le diamètre des pores est inférieur à 2 nm.
- Les solides mésoporeux, dont le diamètre des pores est compris entre 2 et 50 nm.
- Les solides macroporeux, dont le diamètre des pores est supérieur à 50 nm.

Les solides poreux organisés présentent des distributions en taille de pore étroite, ce qui reflète une porosité contrôlée. De plus, leur porosité est spatialement organisée et régulière. Au cours de ce travail, nous nous sommes intéressés aux silices mésoporeuses organisées en raison de leurs caractéristiques poreuses importantes. Les solides obtenus possèdent de larges pores (2 à 15 nm), un volume poreux important (1 à 2 cm³.g⁻¹) et une surface spécifique élevée de l'ordre de 1000 m².g⁻¹.

En 1994, l'équipe de G. D. Stucky a ouvert une nouvelle voie de synthèse des matériaux mésoporeux organisés (SMO) appelée famille des SBA-n (SBA : Santa Barbara Amorphous). Huo et al. rapportent la synthèse des premiers matériaux mésoporeux de type SBA-n préparés à partir de tensioactifs anioniques et cationiques [78]. Ces synthèses ont conduit à la formation des matériaux de type SBA-1, SBA-2 et SBA-3[70]. En 1997, les chercheurs[71] proposent une nouvelle voie de synthèse en utilisant des tensioactifs neutres. La première famille de matériaux obtenue a été nommée HMS (Hexagonal Mesoporous Silica) synthétisée à partir d'amines primaires. Bagshaw et al. présentent par la suite, une deuxième famille de matériaux appelée MSU-n (MSU : Michigan State University) synthétisée à partir des oxydes polyéthoxylés[72]. En outre,

Zhao et al. ont synthétisé à partir de tensioactif non ionique d'autres types de matériaux de la famille SBA-n comme les SBA-11 et SBA-12 en utilisant des tensioactifs polyoxyéthylés ou des SMO de type SBA-15 et SBA-16 à partir des copolymères à bloc [73, 74].

De nombreuses autres structures ont été découvertes au cours des dernières années telles que les structures de type CMI[75], FDU[76], KIT[77],[78]. L'ensemble de ces solides mésostructurés sont présentés par Zhao[79].

Les matériaux mésoporeux organisés (SMO) sont des solides à charpente minérale (oxyde), organique (polymère, carbone) ou hybride (organosilices mésoporeuses périodiques PMOS) à porosité régulière et organisée hexagonale, cubique ou vermiculaire dont la taille des pores est comprise entre 2 et 50 nm.

I.5.3. 1. Structure et classification des SMO

Il existe différentes structures des matériaux mésoporeux (Figure I.8) :

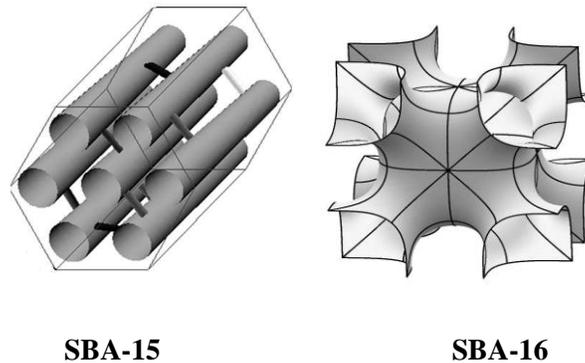


Figure I.8: Différentes structures des silices mésoporeuses organisées de type SBA

Ces matériaux découverts à l'université de *Santa Barbara*[73] sont préparés avec les micelles non ioniques de copolymère de triblock comme agent structurant et sous des conditions acides. Les diamètres des pores peuvent varier entre 5 à 20 nm.

- Matériaux de symétrie hexagonale appelés SBA-2, SBA-3 et SBA-15.
- Matériaux de symétrie cubique appelés SBA-1, SBA-11 et SBA-16.

I.5.3. 2. Synthèse des SMO

Malgré la vaste gamme de matériaux mésoporeux disponibles à ce jour, le principe de synthèse de ces silices poreuses demeure relativement le même, basé sur l'auto-assemblage[79- 81] d'un précurseur silicique (silice fumée, silicate de sodium, TEOS, TMOS.....) avec une molécule tensioactive (agent structurant) anionique, cationique ou non-ionique pour diriger la structure finale du matériau. L'hydrolyse du précurseur inorganique, catalysée en milieu basique ou acide, conduit à la formation d'un réseau silicique, de manière à former un réseau hybride mésoporeux silice-agent de structuration. Par la suite, une phase de consolidation, aussi appelée vieillissement ou mûrissement, est généralement ajoutée pour permettre une condensation accrue du réseau de silice pour mener à l'obtention d'une structure plus solide. Le solide est par la suite recueilli par filtration et séché. Finalement, le retrait de l'agent de structuration par calcination ou extraction à l'aide d'un solvant organique permet de libérer le système poreux, et d'obtenir la silice mésoporeuse (Figure I.9).

Le matériau SBA-16 ont été synthétisés par R. Ourgli d'Oran (USTO)[82], en utilisant des tensioactifs pluroniques[73,83] ces tensioactifs sont des copolymères non ioniques. La synthèse nécessite un milieu fortement acide.

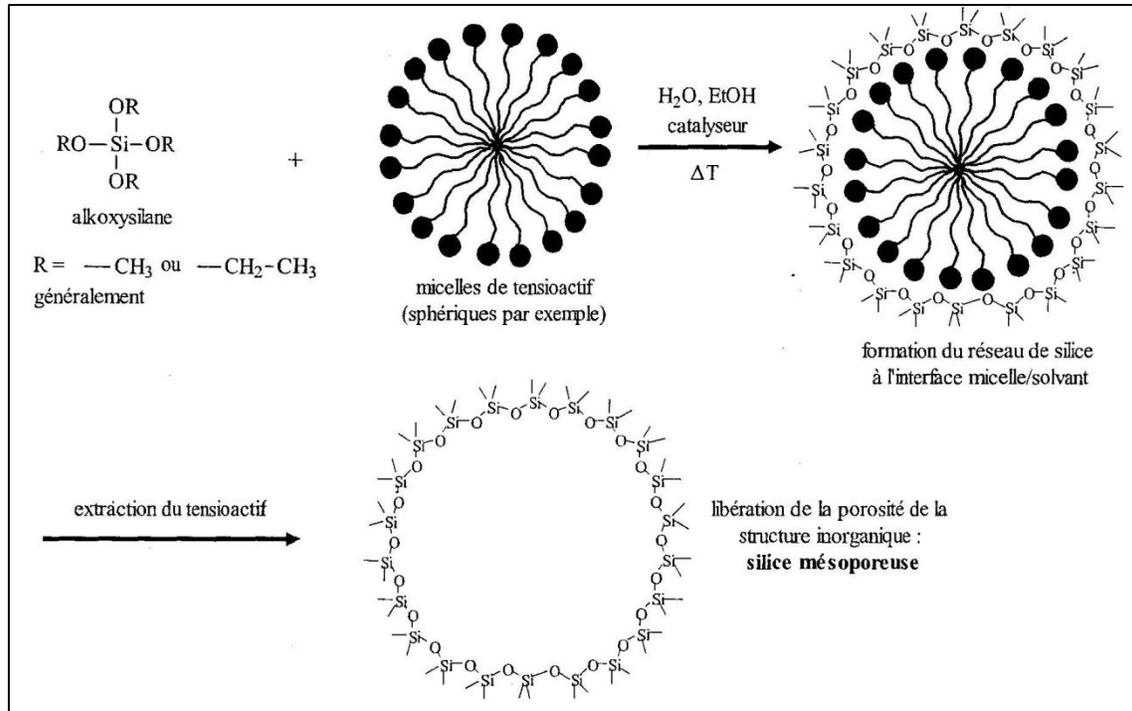


Figure I.9: Principe de synthèse des SMO.

Toutefois, en raison de la nature non ionique des tensioactifs, l'auto-assemblage de la mésophase silice-tensioactif dans le gel de synthèse est plus lent que pour les tensioactifs ioniques, ce qui crée des parois de pores plus épaisses dans ces matériaux. Le SBA-16 est donc plus stable thermiquement et mécaniquement que d'autres matériaux de la silice mésoporeuse organisée (SMO)[82].

I.5.4. Evolution du pH sur le comportement de l'ozone

I.5.4.1. Type de dégradation par voies radicalaires et moléculaires

En ce qui concerne les réactions de type radical, les produits chimiques ou les particules de la solution affecteront le taux de décomposition de l'ozone. Ils peuvent agir de quatre manières différentes.

- Initiateur
- Promoteur

- Inhibiteur
- Inhibiteur avec reformation de l'ozone



Les initiateurs sont, dans la réaction radicalaire, des composés qui forment l'anion superoxyde O_2^- à partir d'une molécule d'ozone, parmi eux les OH^- (Équation (I.47)), HO_2^\bullet et un certain nombre de composés organiques, tels que les acides formiques et les substances humiques. En outre, le rayonnement UV à 254 nm peut être utilisé pour l'activation de réactions en chaîne d'ozone. Ceci est utilisé dans le traitement de l'eau, car certains composés organiques, comme des molécules aliphatiques saturées, ne sont pas dégradés que par les radicaux OH^\bullet .

Les promoteurs sont des composés qui génèrent de nouveau O_2^- à partir du radical hydroxylé. La vitesse de réaction entre l'ozone et l'anion superoxyde est élevée, par rapport à de nombreuses autres réactions d'ozone. La présence d' O_2^- favorisera donc la décomposition de l'ozone. Des exemples de promoteurs sont l'ozone lui-même, des alcools primaires et des acides humiques. L'ozone peut agir sur d'autres composés (R) en solution aqueuse.

1.5.4.2 Avantages et les inconvénients de l'utilisation de l'ozone

A. Avantages

L'ozone est plus efficace que le chlore et le dioxyde de chlore (ClO_2)^a pour la dégradation des polluants organiques.

- L'ozone peut parfois améliorer le processus de clarification et l'élimination de la turbidité.
- L'ozone contrôle la couleur, le goût et les odeurs.
- L'un des désinfectants chimique les plus efficaces, l'ozone nécessite un temps de contact très court.

- En l'absence de bromure, les substituts d'halogène ne sont pas formés.
- Lors de la décomposition, le seul résidu est l'oxygène dissous.
- L'ozone ne fournit aucun résidu.

^a Le **dioxyde de chlore** (ou bioxyde de chlore) est un gaz jaune rougeâtre, de formule ClO_2 , qui est l'un des divers oxydes connus du chlore. Le dioxyde de chlore est relativement stable dans ses états gazeux et liquide, mais prompt à exploser. En pratique, on ne l'utilise jamais à l'état pur.

B. Inconvénients

- ✓ Le coût initial du matériel d'ozonation est élevé.
- ✓ La production d'ozone requiert beaucoup d'énergie et devrait être générée sur place.
- ✓ L'ozone est très corrosif et toxique.
- ✓ L'ozone se désintègre rapidement au milieu basique et à des températures élevées.
- ✓ L'ozone nécessite un niveau plus élevé d'entretien et de compétences de l'opérateur.

I.6. Modélisation de la cinétique de la dégradation

La modélisation s'inscrit dans la démarche scientifique comme un outil permettant de mieux comprendre les observations. Elle simplifie le système d'étude pour en dégager les éléments et les processus importants en lien avec une question de recherche donnée, et permet d'explorer son comportement sous différentes conditions.

Pour apprécier le rôle de la modélisation comme outil de recherche scientifique, nous avons étudié dans notre travail, la modélisation de la cinétique de dégradation. En incluant le plan d'expérience choisi et la fonction de ce modèle.

Pour modéliser la cinétique de dégradation par ozonation en fonction des paramètres opératoires, tels que : le pH du milieu, la concentration de matériau et le temps d'ozonation, nous avons choisi d'utiliser une méthode par plan factoriel multi-niveaux. Cette méthode présente l'avantage non seulement de quantifier et de comparer les effets

de différents paramètres, mais aussi de distinguer les interactions possibles entre ces paramètres qui ne peuvent pas être révélées par les méthodes classiques.

I.6.1. Choix du plan d'expérience

Plusieurs auteurs ont utilisé la méthode des plans d'expériences pour la modélisation de dégradation de polluants par ozonation[84]. Étant donné la non-linéarité de la pseudo constante en fonction des paramètres opératoires (temps d'ozonation, masse catalyseur et l'acidité du milieu, les modèles choisis sont pour la plupart un modèle polynomial du second degré pour lequel la surface de réponse y est exprimée par une relation mathématique faisant intervenir les coefficients constants (a_i , a_{ii} , a_{ij}) et les niveaux des facteurs ou les variables centrées réduites, X_i . Sachant que j est supérieure à i .

Il est nécessaire de calculer les effets et les interactions pour l'influence propre de chacun des facteurs. Nous avons effectué ce calcul par la méthode matricielle de Taguchi en utilisant le Matlab . Pour ce faire, nous partons du modèle mathématique associé aux plans factoriels qui s'écrit:

$$Y_i = a_0 + a_1.X_1 + a_2.X_2 + a_3.X_3 + a_{11}.X_1^2 + a_{22}.X_2^2 + a_{33}.X_3^2 + a_{12}.X_1.X_2 + a_{13}.X_1.X_3 + a_{23}.X_2.X_3 + a_{123}.X_1.X_2.X_3$$

y est la réponse;

X_1 est l'abscisse du point expérimental pour le facteur 1;

X_2 est l'abscisse du point expérimental pour le facteur 2;

X_3 est l'abscisse du point expérimental pour le facteur 3;

a_0 est la valeur de la réponse au centre du domaine d'étude;

a_1 est l'effet du facteur 1;

a_2 est l'effet du facteur 2;

a_3 est l'effet du facteur 3;

a_{12} est l'interaction entre les facteurs 1 et 2;

a_{13} est l'interaction entre les facteurs 1 et 3;

a_{23} est l'interaction entre les facteurs 2 et 3;

a_{123} est l'interaction entre les facteurs 1, 2 et 3;

Les différentes variables sont exprimées par différentes unités et présentent différentes limites de variation, leurs effets ne peuvent donc être comparés que s'ils sont centrés réduits. Ce codage se fait selon trois niveaux (-1, 0, +1) : un niveau -1 correspond à la valeur la plus basse de la variable, le niveau +1 correspond à la valeur haute de la variable et le niveau 0 correspond à la valeur centrale de l'intervalle d'étude.

Lors de notre étude expérimentale de ces paramètres, la variation de la constante de vitesse n'est pas linéaire et demande au minimum trois niveaux de variation des facteurs.

Pour simplifier la mise en place du plan, nous avons choisi un plan complet qui étudie toutes les combinaisons possibles des facteurs pris en considération dans l'expérience. Si le modèle mathématique n'est pas adapté aux points expérimentaux, l'interprétation visuelle est difficile. Par contre pour les plans complets cet inconvénient n'existe pas et la perte d'orthogonalité ou quasi-orthogonalité est insignifiante et donc l'iso variance par rotation n'est pas à rechercher. Le choix d'un plan complet à trois niveaux est le plus adapté et le plus simple à analyser pour modéliser la constante cinétique de dégradation du substrat étudié. Le domaine de validité de l'expérience a été fixé aux limites raisonnables de variation des facteurs. Pour notre étude, ces limites ont été fixées en tenant compte de deux critères : (1) contraintes expérimentales : notre montage expérimental ne nous permettait pas de mesurer précisément les constantes cinétiques (vitesse très rapide qui ne permet pas de mesurer k avec précision) (2) la dépendance de la pseudo constante avec le paramètre étudié (3) les variations logarithmiques ou exponentielles peuvent être modélisée selon une loi polynomiale du second degré uniquement sur une faible portion de la variation de la loi.

Références bibliographiques

- [1] Am Water Works Res, F., Langlais, B., Reckhow, D. and Brink, D., *Ozone in water treatment: application and engineering*. 1991: CRC press.
- [2] Gogate, P.R. and A.B. Pandit, *A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions*. Advances in Environmental Research, 2004. **8**(3-4): p. 501-551.
- [3] Buxton, G.V., Greenstock, C.L., Helman, W.P. and Ross, A.B., *Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ($\cdot OH$, O^- in aqueous solution)*. Journal of physical and chemical reference data, 1988. **17**(2): p. 513-886.
- [4] Haddou, M., *Dégradation de dérivés de l'acide benzoïque par les procédés d'oxydation avancée en phase homogène et hétérogène: procédés Fenton, photo-Fenton et photocatalyse*. 2010, Université de Toulouse, Université Toulouse III-Paul Sabatier.
- [5] Derradji, C., *Traitement des eaux usées industrielles: Dégradation des colorants azoïques par un procédé intégré couplant un procédé d'oxydation avancée et un traitement biologique*. 2012, Université Ferhat Abbas de Sétif 1.
- [6] Belaidi, S., *Dégradation des diméthylphénols (xylénols) par des chromophores photoinducteurs en solution aqueuse*. 2015, Université des frères Mentouri Constantine 1.
- [7] Margareta Eriksson, R.A., and Lars Klöf, *Reaction of SDS with Ozone and OH Radicals in Aqueous Solution*. Ozone Sci. Eng, 2007. **29**: p. 131-138.
- [8] Zazou, H., *Dégradation de pesticides dans l'eau par les procédés d'oxydation avancée (POA)*. 2015, Université Paris-Est.
- [9] Sin, J.-C., Lam, S.M., Mouhamed, A.R. and Lee, K.T., *Degrading Endocrine Disrupting Chemicals from Wastewater by TiO₂*. International Journal of Photoenergy, 2012. **2012**.
- [10] Asahi, R., Morikawa, T., Ohwaki, T., Aoki, K. and Taga, Y., *Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides*. Science, 2001. **293**(5528): p. 269-71.
- [11] TRABELSI, H., *Etude de la dégradabilité et de la toxicité des colorants par ozonation et photocatalyse*. 2014, thèse de Doctorat, Université de Monastir, Tunis, 2014.
- [12] Leland, J.K. and A.J. Bard, *Photochemistry of colloidal semiconducting iron oxide polymorphs*. Journal of Physical Chemistry, 1987. **91**(19): p. 5076-5083.

- [13] Gerischer, H., *Solar photoelectrolysis with semiconductor electrodes*, in *Solar energy conversion*. 1979, Springer. p. 115-172.
- [14] Mammeri, L., Sehili, T., Ramache, W and Belaidi, S., *Natural iron oxide as a heterogeneous Photo-Fenton-like catalyst for the degradation of 1-naphthol under artificial and solar light*. Sciences & Technologie. A, sciences exactes, 2014(39): p. 91-97.
- [15] Lindgren, T., Wang, H., Beermann, N., Vayssieres, L., Hagfeldt, A and Lindquist, S.E., *Aqueous photoelectrochemistry of hematite nanorod array*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2002. **71**(2): p. 231-243.
- [16] Cornell, R.M. and U. Schwertmann, *The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences and uses*. 2003: John Wiley & Sons.
- [17] Remache, W. and T. Sehili, *Efficacité photocatalytique des oxydes de fer (hematite) et des acides carboxyliques sur la dégradation de dérivés phénoliques chlorés en solution aqueuse*. 2018, قسنطينة منتوري الإخوة جامعة.
- [18] Kribeche Mel, A., Mechakra, H., Sehili, T. and Brosillon, S., *Oxidative photodegradation of herbicide fenuron in aqueous solution by natural iron oxide alpha-Fe₂O₃, influence of polycarboxylic acids*. Environ Technol, 2016. **37**(2): p. 172-82.
- [19] Wagloehner, S. and S. Kureti, *Study on the mechanism of the oxidation of soot on Fe₂O₃ catalyst*. Applied Catalysis B: Environmental, 2012. **125**: p. 158-165.
- [20] Araujo, F., Yokoyama, L., Teixeira, L., and Campos, J.C., *Heterogeneous Fenton process using the mineral hematite for the discoloration of a reactive dye solution*. Brazilian Journal of Chemical Engineering, 2011. **28**(4): p. 605-616.
- [21] Boumaza, S., Boudjemaa, A., Omeiri, S., Bouarab, R., Bouguelia, A. and Trari, M., *Physical and photoelectrochemical characterizations of hematite α -Fe₂O₃: Application to photocatalytic oxygen evolution*. Solar Energy, 2010. **84**(4): p. 715-721.
- [22] Charmot, A., *Nouvelles stratégies d'insertion de particules d'oxyde de fer dans des mésostructures organisées, caractérisation et activité catalytique*. 2006, Université de Poitiers.
- [23] Cornell, R.M., A.N. Posner, and J.P. Quirk, *The complete dissolution of goethite*. Journal of Applied Chemistry and Biotechnology, 1975. **25**(9): p. 701-706.
- [24] Sidhu, P., Gilkes., Cornell, R.M. and Posner, A.M., *Dissolution of iron oxides and oxyhydroxides in hydrochloric and perchloric acids*. in *Clays Clay Miner*. 1981. Citeseer.
- [25] Schwertmann, U., *The influence of aluminium on iron oxides. IX. Dissolution of Al-goethites in 6 M HCl*. Clay Minerals, 1984. **19**(1): p. 9-19.

- [26] Cornell, R. and P. Schindler, *Photochemical dissolution of goethite in acid/oxalate solution*. Clays Clay Miner, 1987. **35**(5): p. 347-352.
- [27] Torrent, J., U. Schwertmann, and V. Barron, *The reductive dissolution of synthetic goethite and hematite in dithionite*. Clay Minerals, 1987. **22**(3): p. 329-337.
- [28] LaKind, J.S. and A.T. Stone, *Reductive dissolution of goethite by phenolic reductants*. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1989. **53**(5): p. 961-971.
- [29] Zinder, B., G. Furrer and W. Stumm, *The coordination chemistry of weathering: II. Dissolution of Fe (III) oxides*. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1986. **50**(9): p. 1861-1869.
- [30] Miller, W., L. Zelazny and D. Martens, *Dissolution of synthetic crystalline and noncrystalline iron oxides by organic acids*. Geoderma, 1986. **37**(1): p. 1-13.
- [31] Munch, J. and J. Ottow, *Preferential reduction of amorphous to crystalline iron oxides by bacterial activity*. Soil Science, 1980. **129**(1): p. 15-21.
- [32] Siffert, C., *L'effet de la lumière sur la dissolution des oxydes de fer (III) dans les milieux aqueux*. 1989, ETH Zurich.
- [33] Cornell, R., A. Posner and J. Quirk, *Crystal morphology and the dissolution of goethite*. Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry, 1974. **36**(9): p. 1937-1946.
- [34] Rendon, J.L. and C.J. Serna, *IR spectra of powder hematite: effects of particle size and shape*. Clay Miner, 1981. **16**(4): p. 375-84.
- [35] Barron, V., M. Herruzo and J. Torrent, *Phosphate adsorption by aluminous hematites of different shapes*. Soil Science Society of America Journal, 1988. **52**(3): p. 647-651.
- [36] Rich, H.W. and F.M. Morel, *Availability of well-defined iron colloids to the marine diatom Thalassiosira weissflogii*. Limnology and Oceanography, 1990. **35**(3): p. 652-662.
- [37] Waite, TD., Davis, JA., Payne, TE., Waychunas, GA. and Xu, N., *Uranium (VI) adsorption to ferrihydrite: Application of a surface complexation model*. Geochimica et Cosmochimica Acta, 1994. **58**(24): p. 5465-5478.
- [38] Schoonen, M.A., Y. Xu and D.R. Strongin, *An introduction to geocatalysis*. Journal of Geochemical Exploration, 1998. **62**(1-3): p. 201-215.
- [39] Mammeri, L., *Degradation photocatalytique du 1-naphtol en presence d'oxyde de fer naturel chromophore et de tio2 en solution aqueuse*.
- [40] Zuo, Y. and Y. Deng, *Iron (II)-catalyzed photochemical decomposition of oxalic acid and generation of H₂O₂ in atmospheric liquid phases*. Chemosphere, 1997. **35**(9): p. 2051-2058.

- [41] Siffert, C. and B. Sulzberger, *Light-induced dissolution of hematite in the presence of oxalate. A case study*. Langmuir, 1991. **7**(8): p. 1627-1634.
- [42] Faust, B.C. and R.G. Zepp, *Photochemistry of aqueous iron (III)-polycarboxylate complexes: roles in the chemistry of atmospheric and surface waters*. Environmental Science & Technology, 1993. **27**(12): p. 2517-2522.
- [43] Ma, J.F., Zheng, S.J., Matsumoto, H. and Hiradate, S., *Detoxifying aluminium with buckwheat*. Nature, 1997. **390**(6660): p. 569.
- [44] Bozzi, A., Yuranova, T., Mielczarski, J., Lopez, A and Kiwi, J., *Abatement of oxalates catalyzed by Fe-silica structured surfaces via cyclic carboxylate intermediates in photo-Fenton reactions*. Chemical communications, 2002(19): p. 2202-2203.
- [45] Mazellier, P. and B. Sulzberger, *Diuron degradation in irradiated, heterogeneous iron/oxalate systems: the rate-determining step*. Environmental science & technology, 2001. **35**(16): p. 3314-3320.
- [46] Zuo, Y. and J. Hoigne, *Formation of hydrogen peroxide and depletion of oxalic acid in atmospheric water by photolysis of iron (III)-oxalato complexes*. Environmental Science & Technology, 1992. **26**(5): p. 1014-1022.
- [47] Balmer, M.E. and B. Sulzberger, *Atrazine degradation in irradiated iron/oxalate systems: effects of pH and oxalate*. Environmental Science & Technology, 1999. **33**(14): p. 2418-2424.
- [48] Sulzberger, B. and H. Laubscher, *Reactivity of various types of iron (III)(hydr)oxides towards light-induced dissolution*. Marine Chemistry, 1995. **50**(1-4): p. 103-115.
- [49] Mulazzani, Q.G., D'Angelantonio, M., Venturi, M., Hoffman, M. and Rodgers, M.AJ, *Interaction of formate and oxalate ions with radiation-generated radicals in aqueous solution. Methylviologen as a mechanistic probe*. The Journal of Physical Chemistry, 1986. **90**(21): p. 5347-5352.
- [50] Rubin, M.B., *The history of ozone. The Schönbein period, 1839–1868*. Bull. Hist. Chem, 2001. **26**(1): p. 40-56.
- [51] Peleg, M., *The chemistry of ozone in the treatment of water*. Water Research, 1976. **10**(5): p. 361-365.
- [52] Benamraoui, F., *Élimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture*. 2018.
- [53] Hoigne, J. and H. Bader, *The role of hydroxyl radical reactions in ozonation processes in aqueous solutions*. Water Research, 1976. **10**(5): p. 377-386.
- [54] Redouane, S.Z., *Elimination d'un polluant organique par photodégradation par des p*.

- [55] Price, C.C. and A.L. Tumolo, *The course of ozonation of ethers*. Journal of the American Chemical Society, 1964. **86**(21): p. 4691-4694.
- [56] Von Gunten, U., *Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation kinetics and product formation*. Water research, 2003. **37**(7): p. 1443-1467.
- [57] Funamizu, N., M. Kanno, and T. Takakuwa, *Measurement of bacterial growth potential in a reclaimed water*. Schriftenreihe des Vereins für Wasser-, Boden- und Lufthygiene, 2000. **105**: p. 281-286.
- [58] Beltrán, F.J., F.J. Rivas, and R. Montero-de-Espinosa, *Iron type catalysts for the ozonation of oxalic acid in water*. Water Research, 2005. **39**(15): p. 3553-3564.
- [59] Kasprzyk-Hordern, B., Rackzyk, S.U., Swietlk, J. and Nawrocki, J., *Catalytic ozonation of natural organic matter on alumina*. Applied Catalysis B: Environmental, 2006. **62**(3-4): p. 345-358.
- [60] Zhang, T., W. Li, and J.-P. Croué, *A non-acid-assisted and non-hydroxyl-radical-related catalytic ozonation with ceria supported copper oxide in efficient oxalate degradation in water*. Applied Catalysis B: Environmental, 2012. **121**: p. 88-94.
- [61] Centi, G. and S. Perathoner, *Use of solid catalysts in promoting water treatment and remediation technologies*. Catalysis, 2005. **18**: p. 46-71.
- [62] Al-Hayek, N., B. Legube, and M. Doré, *Ozonation catalytique (Fe III/Al₂O₃) Du phénol et de ses produits d'ozonation*. Environmental Technology, 1989. **10**(4): p. 415-426.
- [63] Cooper, C. and R. Burch, *An investigation of catalytic ozonation for the oxidation of halocarbons in drinking water preparation I*. Water Research, 1999. **33**(18): p. 3695-3700.
- [64] Hassan, M.M. and C.J. Hawkyard, *Ferral-catalyzed ozonation of aqueous dyes in a bubble-column reactor*. Catalysis Communications, 2002. **3**(7): p. 281-286.
- [65] Park, J.-S., H. Choi, and J. Cho, *Kinetic decomposition of ozone and para-chlorobenzoic acid (pCBA) during catalytic ozonation*. Water Research, 2004. **38**(9): p. 2285-2292.
- [66] Leitner, N.K.V., Delanoë, F., Acedo, B. and Legube, B., *Reactivity of various Ru/CeO₂ catalysts during ozonation of succinic acid aqueous solutions*. New Journal of Chemistry, 2000. **24**(4): p. 229-233.
- [67] Kasprzyk-Hordern, B. and J. Nawrocki, *The feasibility of using a perfluorinated bonded alumina phase in the ozonation process*. Ozone Science & Engineering, 2003. **25**(3): p. 185-197.
- [68] Yanagisawa, T., Shimizu, T., Kuroda, K. and Kato, CH, *The preparation of alkyltriethylammonium-kaneinite complexes and their conversion to*

- microporous materials*. Bulletin of the Chemical Society of Japan, 1990. **63**(4): p. 988-992.
- [69] Wei, Y., Jin, D., Ding, T., Shih, W., Liu, X., Cheng, Stephen ZD. and Fu, Qiang, *A non-surfactant templating route to mesoporous silica materials*. Advanced Materials, 1998. **10**(4): p. 313-316.
- [70] Huo, Q., Margolese, D., Ciesla, U., Feng, P., Gier, T., Sieger, P., Leon, R., Petroff, P. M., Schuth, Ferdi., and Stucky, Galen D, *Generalized synthesis of periodic surfactant/inorganic composite materials*. Nature, 1994. **368**(6469): p. 317.
- [71] Prouzet, E. and T.J. Pinnavaia, *Assembly of mesoporous molecular sieves containing wormhole motifs by a nonionic surfactant pathway: control of pore size by synthesis temperature*. Angewandte Chemie International Edition in English, 1997. **36**(5): p. 516-518.
- [72] Bagshaw, S.A. and T.J. Pinnavaia, *Mesoporous alumina molecular sieves*. Angewandte Chemie International Edition in English, 1996. **35**(10): p. 1102-1105.
- [73] Zhao, D., Feng, J., Huo, Q., Melosh, Nicholas., Fredrickson, G., Chmelka, B.F and Stuck, G, *Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores*. science, 1998. **279**(5350): p. 548-552.
- [74] Schmidt-Winkel, P., Lukens, W., Zhao, D., Yang, P., Chmelka, B., and Stucky, G, *Mesocellular siliceous foams with uniformly sized cells and windows*. Journal of the American Chemical Society, 1999. **121**(1): p. 254-255.
- [75] Blin, J.-L., A. Léonard, and B.-L. Su, *Well-ordered spherical mesoporous materials CMI-1 synthesized via an assembly of decaoxyethylene cetyl ether and TMOS*. Chemistry of materials, 2001. **13**(10): p. 3542-3553.
- [76] Yu, C., Y. Yu, and D. Zhao, *Highly ordered large caged cubic mesoporous silica structures templated by triblock PEO-PBO-PEO copolymer*. Chemical Communications, 2000(7): p. 575-576.
- [77] Matos, J.R., Kruk, M., Mercuri, L., Jaroniec, Mietek., Zhao, L., Kamiyama, T., Terasaki, O., Pinnavaia, T., and Liu, Y, *Ordered mesoporous silica with large cage-like pores: Structural identification and pore connectivity design by controlling the synthesis temperature and time*. Journal of the American Chemical Society, 2003. **125**(3): p. 821-829.
- [78] Jimmy, C.Y., L. Zhang, and J. Yu, *Rapid synthesis of mesoporous TiO₂ with high photocatalytic activity by ultrasound-induced agglomeration*. New journal of chemistry, 2002. **26**(4): p. 416-420.
- [79] Wan, Y. and D. Zhao, *On the controllable soft-templating approach to mesoporous silicates*. Chemical reviews, 2007. **107**(7): p. 2821-2860.

- [80] Gallis, K.W., Araujo, J.T., Duff, K.J., Moore, J., and Landry, CH, *The use of mesoporous silica in liquid chromatography*. Advanced materials, 1999. **11**(17): p. 1452-1455.
- [81] Huo, Q., Leon, R., Petroff, P., Stuck, Galen D, *Mesostructure design with gemini surfactants: supercage formation in a three-dimensional hexagonal array*. Science, 1995. **268**(5215): p. 1324-1327.
- [82] Ouargli, R., Larouk,S., Terrab,I., Hamacha,R.,Benharrats,N., Bengheddach,A. and Azzouz,A., *Intrinsic activity of SBA-like silica in the catalytic ozonation of organic pollutants*. Ozone: Science & Engineering, 2016. **38**(1): p. 48-61.
- [83] Cassiers, K., Linssen, T., Mathieu, M., Benjelloun,M., Schrijnemakers, K., Van Der Voort, Pascal., Cool, P and Vansant, EF, *A detailed study of thermal, hydrothermal, and mechanical stabilities of a wide range of surfactant assembled mesoporous silicas*. Chemistry of Materials, 2002. **14**(5): p. 2317-2324.
- [84] Shahidi, D., R. Roy, and A. Azzouz, *Total removal of oxalic acid via synergistic parameter interaction in montmorillonite catalyzed ozonation*. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2014. **2**(1): p. 20-30.

Nous avons présenté dans cette partie, en premier lieu, les produits chimiques puis les équipements de traitement (lampes et dispositifs d'irradiation) utilisés pour le processus photochimique. En deuxième lieu, les techniques d'analyse.

II.1. Produits chimiques

Les produits chimiques présentés dans le tableau II.1, ils ont été utilisés sans purification préalable, avec de l'eau ultra pure comme solvant obtenue à l'aide d'un système milli-Q (Millipore).

II.1.1. Réactifs et solvants

Tableau II.1: Produits chimique utilisé dans cette étude:

| Produit | Formule brute | Provenance | Pureté (%) |
|-----------------------------|----------------------------------|--------------------------|------------|
| L'orange G Sel de sodium | $C_{16}H_{10}N_2Na_2O_7S_2$ | BIOCHEM Chemopharma | 95,0 |
| Peroxyde d'hydrogène | H_2O_2 | Scharlau | 30,0 |
| Acide citrique | $C_5H_8O_7$ | Prolabo | 99,5 |
| Acide malique | $C_4H_6O_5$ | Biochem (Chemopharma) | 99,0 |
| Acide perchlorique | $HClO_4$ | Merck | 60,0 |
| Acide malonique | $C_3H_4O_4$ | Prolabo | 99,0 |
| Hydroxyde de sodium | $NaOH$ | Prolabo | 97,0 |
| Sel de Mohr | $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ | Labosi | 99,0 |
| Isopropanol | C_3H_8O | Prolabo | 99,0 |
| Acide oxalique | $C_2H_2O_4$ | Prolabo | 99,0 |
| Chlorure de sodium | $NaCl$ | Labosi | 99,5 |

| | | | |
|-------------------------|-------------------------------------|--------------------------|-------|
| Carbonate de sodium | Na_2CO_3 | Labosi | 99,0 |
| Sulphate de sodium | Na_2SO_4 | Aldrich | 99,0 |
| Acide perchlorique | HClO_4 | Merck | 60,0 |
| Sulfate de mercure | HgSO_4 | Biochem (Chemopharma) | 99,0 |
| Dichromate de potassium | $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ | Prolabo | 100 |
| Sulfate d'argent | Ag_2SO_4 | Sigma Aldrich | |
| Acide sulfurique | H_2SO_4 | Prolabo Chemicols | 97,0 |
| 1,10-phénantroline | $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$ | Fluka | >99,0 |
| Acétate de sodium | $\text{C}_2\text{H}_3\text{NaO}_2$ | Prolabo | >99,0 |

II.1.2. Catalyseurs utilisés dans cette étude

II.1.2.1. Oxyde de fer naturel (NIO)

Hématite crue provenant de Chaabet-El-Ballout (Algérie) a été utilisée comme catalyseur dans sa forme native. Ce dernier a été préalablement broyé en une taille de particule de 0,1-0,2 mm assez uniforme, lavé à plusieurs reprises avec de l'eau distillée et ensuite séchée à température égale à 45 °C. En telle forme de poudre, le NIO affiche une surface spécifique ($S = 86 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) et porosité ($V_p = 0,099 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$).

II.1.2.2. Silice Mésoporeux SBA -16

Le matériau Mésoporeux SBA -16 est préparé selon le protocole opératoire mentionné dans les travaux de Kim et al[1] en utilisant la composition molaire suivante des réactifs :

78 TEOS : 0,7 P123 : 1 F127 : 180 HCl : 110 H2O

On dissout les deux agents structurants P123 et F127 dans un bécher avec de l'eau. Après la dissolution totale des agents structurants, on ajoute l'acide chlorhydrique (2 mol.L^{-1}) à 27° . La solution est maintenue sous agitation pendant 1 h ; puis on ajoute la source de silice goutte à goutte. Le mélange réactionnel est maintenu sous forte agitation pendant 20 h à 40°C . L'hydrogel obtenu subit un traitement hydrothermique dans un autoclave en téflon mis dans une étuve à 100°C pendant 48 h. La phase solide est récupérée après filtration et lavage avec l'eau déminéralisée. Après un séchage à 60°C pendant 12 h, on obtient une poudre blanche. Cette poudre blanche est le produit brut de synthèse de SBA-16 qu'on nomme SBA-16 NC (non calciné). Pour libérer la porosité, ce dernier subit une calcination sous un flux d'air à 550°C pendant 6 h, suivant un palier de $1^\circ\text{C}/\text{min}$.

P123 de formule **POE20POP70POE20** et de tétraéthylorthosilicate (TEOS) comme source de silice, hydrolysé en milieu fortement acide.

II.1.2.3. Dioxyde de Titane (TiO_2 - PC 500)

Le TiO_2 utilisé dans cette étude est sous le nom de TiO_2 millenium PC500 de composition anatase de 100% , avec une surface spécifique supérieure à $250 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Le rayon moyen des pores ainsi que la taille des cristallites sont de 6,1 nm et 5 à 10 nm respectivement.

II.2. Préparation des solutions

Les solutions ont été préparées avec de l'eau distillée en gardant les mêmes conditions opératoires pour toutes les expériences, une masse de 0,045 de l'OG est dissoute dans 1000 ml d'eau distillée pour une concentration $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, chaque fois on prépare une solution diluée de l'ordre de $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ à partir de solution mère. Les mesures de pH ont été effectuées à l'aide d'un pH — mètre à microprocesseur de type {HANNA, HI 8521}. À l'avance l'étalonnage a été effectué à l'aide de solutions tampons commerciales de pH 4,7 et 10.

➤ **Solution pour photocatalyse hétérogène**

Pour les expériences de photo catalyse hétérogène, le catalyseur (Fe_2O_3) est placé dans le réacteur (en pyrex de capacité 50 ml), puis la solution de l'OG est ajoutée, l'irradiation commence après 30 minutes d'agitation pour que l'équilibre d'adsorption soit atteint, un échantillon est prélevé après chaque cinq minutes, le Fe_2O_3 est éliminé par filtration sur filtre Millipores 0,45 μm .

➤ **Solution mère de l'acide oxalique ($10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$)**

0,252 g de l'acide oxalique a été dissous dans 200 ml d'eau ultra pure à température ambiante, une protection de la lumière et une agitation jusqu'à une dissolution complète a été maintenue.

➤ **Solution mère du peroxyde d'hydrogène (1 mol.L^{-1})**

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

II.3. Solutions pour les dosages

II.3.1. Dosage du Fe (II)

➤ **Solution mère de 1,10 -phénantroline (1 g.L^{-1})**

0,1 g de la 1,10 -phénantroline a été dissous dans 100 ml à température ambiante, une protection de la lumière et une agitation jusqu'à une dissolution complète a été maintenue.

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

Le tampon acétate de sodium a été préparé par mélange de 600 ml d'une solution 1 N

d'acétate de sodium, 360 ml d'acide sulfurique (1 N) et complète a 1 litre avec de l'eau.

II.3.2. Demande chimique en oxygène (DCO)

➤ Solution acide de sulfate d'argent

0,66 g de sulfate d'argent cristallin a été dissous dans 100 ml d'acide sulfurique concentré (36 N).

➤ Solution de bichromate de potassium ($8,33 \times 10^{-3} \text{mol.L}^{-1}$)

2,4518 g de bichromate de potassium a été dissous dans 1000 ml d'eau à température ambiante, isolée de la lumière et sous agitation jusqu'à une dissolution complète.

II.4. Systèmes sous irradiation UV artificielle

II.4.1. Irradiation Monochromatique à 254 nm

Les irradiations monochromatiques à 254 nm ont été réalisées dans un dispositif constitué d'une enceinte cylindrique à base circulaire. Équipée 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), les lampes sont placées le long d'un axe du dispositif, l'autre axe est occupé par un réacteur en quartz de diamètre égal à 2,5 cm (Figure II.1). La lumière émise est monochromatique à 253,7 nm (Figure II.2)

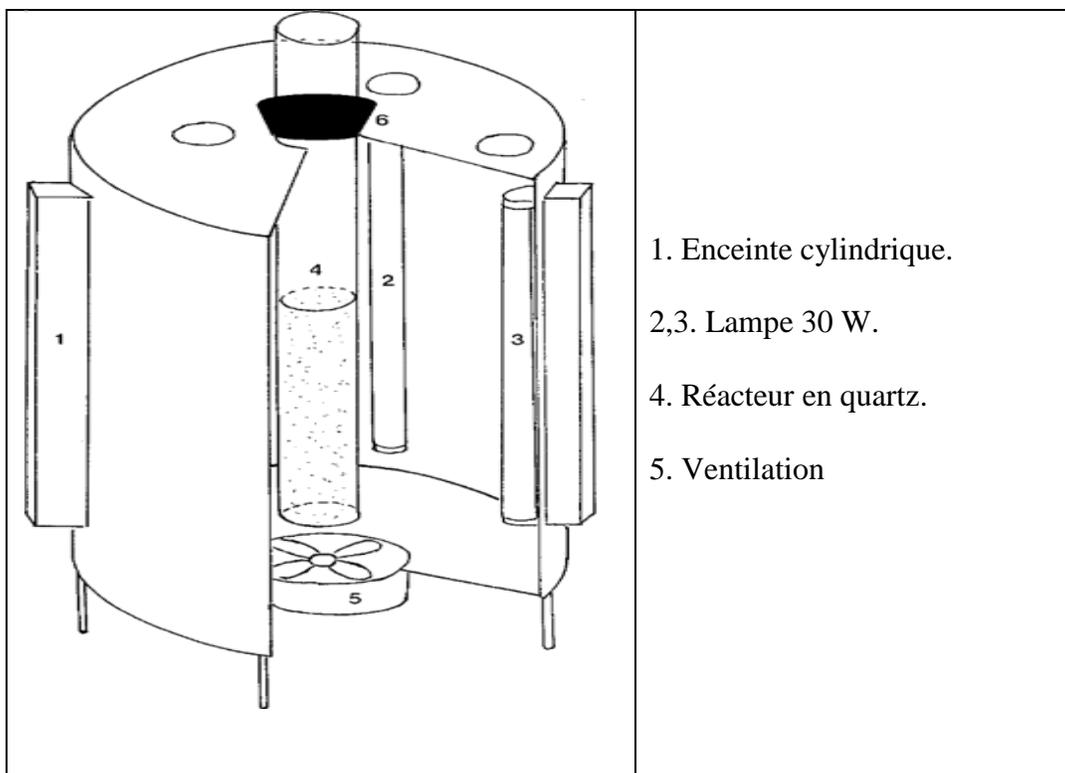


Figure II.1: Dispositif d'irradiation a 253,7 nm

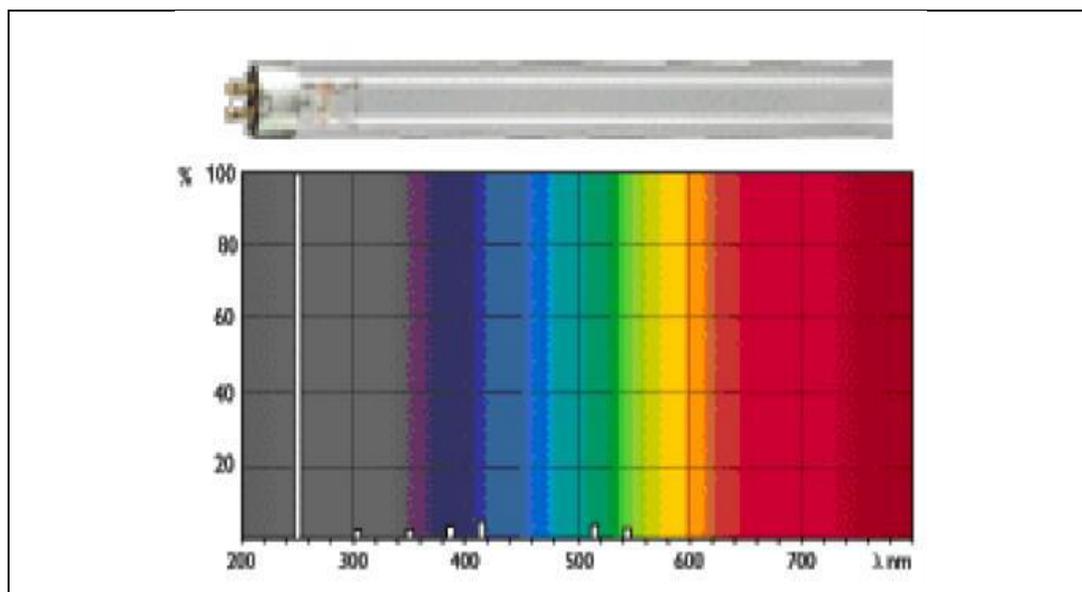


Figure II.2 : Spectre d'émission d'une lampe émettant à 253,7 nm

II.4.2. Irradiation Monochromatique à 365 nm

Les irradiations à 365 nm ont été réalisées dans une enceinte cylindrique. La lampe UV utilisée est une lampe Philips HPW 125 émettant principalement un rayonnement monochromatique à 365 nm (plus de 80 % de la puissance rayonnante), est placée dans le sens vertical du cylindre. Un réacteur en pyrex de diamètre 2 cm est placé au centre, entouré par une circulation d'eau de façon à éviter l'échauffement de la solution. La solution est agitée durant l'irradiation afin d'assurer son homogénéisation. L'intensité lumineuse à 365 nm est mesurée à l'aide d'un radiomètre $2,5 \text{ mW cm}^{-2}$ (Figure II.3).

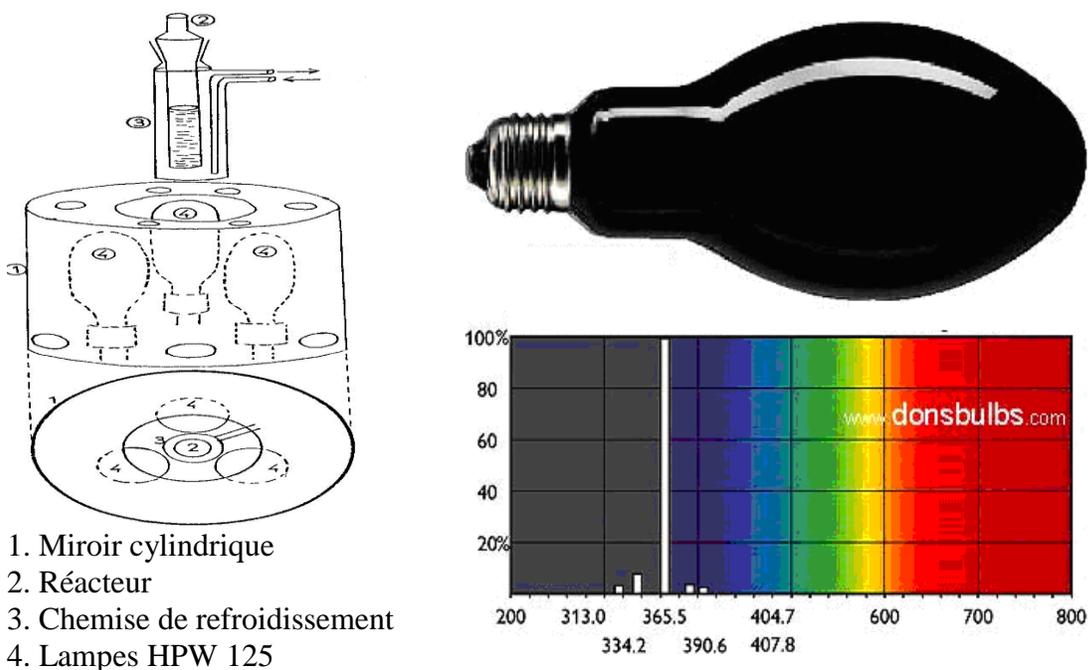


Figure II.3: Dispositif d'irradiation et spectre d'émission de la lampe à 365 nm

II.4.3. Irradiation en lumière naturelle

Les solutions ont été exposées à la lumière solaire dans des réacteurs cylindriques en pyrex dont la position est verticale. L'intensité lumineuse a été mesurée à l'aide d'un radiomètre VLX-3W de Vilber équipé de sondes centrées sur 254 et 366 nm et positionnées à hauteur de l'échantillon. La largeur spectrale de la bande de détection de

chaque sonde est d'environ 2 nm. Les expériences faites durant l'été pendant des journées ensoleillées dans le laboratoire LSTE (latitude N, 600 m au-dessus du niveau de la mer) à Constantine.

II.4.4. Dispositif d'ozonation, système de traitement *In situ*-O₃



À partir d'un générateur Welsbacher alimenté en oxygène pur (fournis par Paraxair Canada Inc.), on fait barboter de l'ozone dans un réacteur en verre cylindrique de 2 cm x 6 cm. L'alimentation en ozone est maintenue constante à $(6 \pm 0,2)$ mg / min.

II.5. Démarche expérimentale

II.5.1. Comportement de l'OG en présence du NIO

L'étude d'adsorption de l'OG sur le catalyseur a été réalisée dans un réacteur de 250 ml en présence d'un agitateur magnétique dont la température est ambiante 20 °C.

La solution de l'OG ($V= 50$ ml) à une concentration désirée est introduite dans le réacteur avec une masse donnée du catalyseur sous forme de poudre d'oxyde de fer.

À l'instant $t = 0$ min, le début la cinétique d'adsorption. Un prélèvement est aussitôt effectué. Ensuite, des échantillons sont prélevés par une seringue à différents temps de contact. Les échantillons contenant de la poudre de Fe₂O₃ sont filtrés par des filtres

Millipores 0,45 μm . Les concentrations en OG sont analysées par spectre photomètre à 476 nm, le temps de contact est déterminé à partir de l'équation $C/C_0 = f(t)$.

II.5.2. Comportement de l'OG en présence du NIO et l'AO

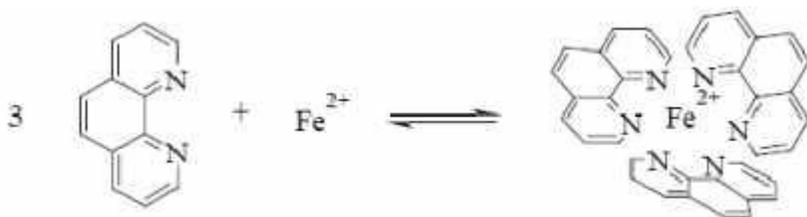
Des suspensions d'oxyde de fer avec l'OG (seul ou en mélange avec l'acide oxalique) en concentrations appropriées sont maintenues sous agitation magnétique afin d'assurer l'homogénéité du milieu réactionnel et irradié à 365 nm, cette longueur d'onde est représentative de la lumière naturelle et fait partie du spectre d'émission solaire. Les échantillons sont prélevés à différents temps de réaction. Les particules de l'oxyde de fer sont éliminées par filtration à travers des filtres en acétate de cellulose (Millipore 0,45 μm). Un ajustement du pH est fait par du HClO_4 ou du NaOH si nécessaire.

II.6. Méthodes de dosage chimique

II.6.1. Dosage du Fe (II)

L'ion ferreux (Fe^{+2}) forme avec la phénanthroline un complexe qui est utilisé pour la détermination de faibles concentrations de fer. Tout d'abord, le Fe^{+3} est réduit en Fe^{+2} dans notre système d'irradiation et en présence de l'oxyde de fer.

La phénanthroline est une base de Lewis : ses électrons libres, portés par les 2 atomes d'azote, peuvent être partagés avec le $\text{Fe}(\text{II})$ qui se comporte comme un acide de Lewis. En présence de ces 2 espèces, il se forme un complexe stable rouge-orangé de $\text{Fe}(\text{II})$ coordonné par trois ligands de phénanthroline. La coloration se développe en quelques minutes et reste stable pendant de longues périodes.



Pour réaliser cette expérience on met dans une fiole jaugée de 25 ml :

- 2,5 ml de tampon acétate (pH = 4,5).
- 2,5 ml de 1,10 -phénanthroline (1g.L⁻¹).
- 0,5 ml de l'échantillon.

La solution est ensuite complétée avec de l'eau ultra pure jusqu'à 25 ml. Ce mélange est laissé à l'obscurité pendant environ une heure avant la lecture de l'absorbance à 510 nm dans une cellule de trajet optique. La concentration de Fe(II) a été déterminée par interpolation en utilisant la droite d'étalonnage représentée en figure II.4). Le coefficient d'extinction molaire de ce complexe est égal à $\epsilon_{510} = 11314,54 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. La concentration en Fe²⁺ de la solution à doser est ensuite obtenue par le calcul suivant :

$$[\text{Fe}^{+2}] = \frac{(A \text{ solution} - A \text{ blanc}) \times 25}{0,5 \ell \epsilon} \quad (\text{II.1})$$

A : Absorbance

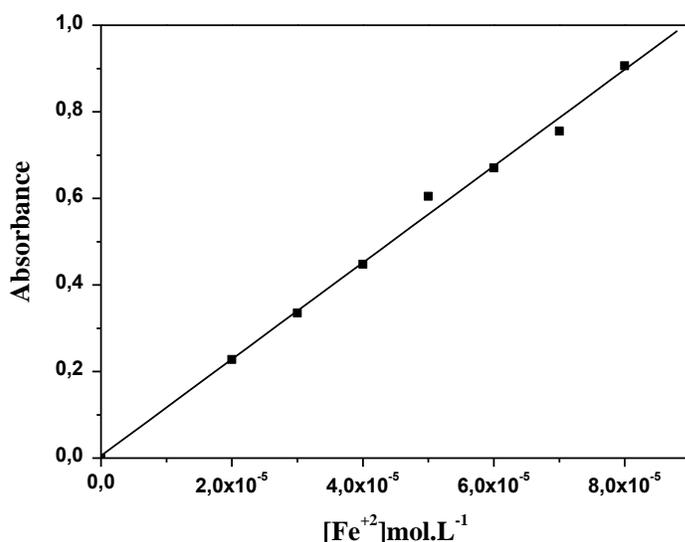


Figure II.4: Courbe d'étalonnage du Fe (II)

II.6.2. Demande chimique en oxygène (DCO)

La DCO est la mesure de la quantité d'oxygène requise pour oxyder la matière organique et inorganique oxydable contenue dans un échantillon. Ce paramètre donne une estimation de la quantité de polluant présent dans une eau usée ou dans des effluents industriels. 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.

Mode opératoire

- Introduire des tubes bien nettoyés et séchés dans une étuve (pour enlever toute trace d'humidité)
- Mettre dans chaqu'un d'eux :
- 3 ml de la solution acide (0,66 g de sulfate d'argent cristallise dans 100 ml d'acide sulfurique concentré).
- 0,1 g 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 ($8,33 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$).

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

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

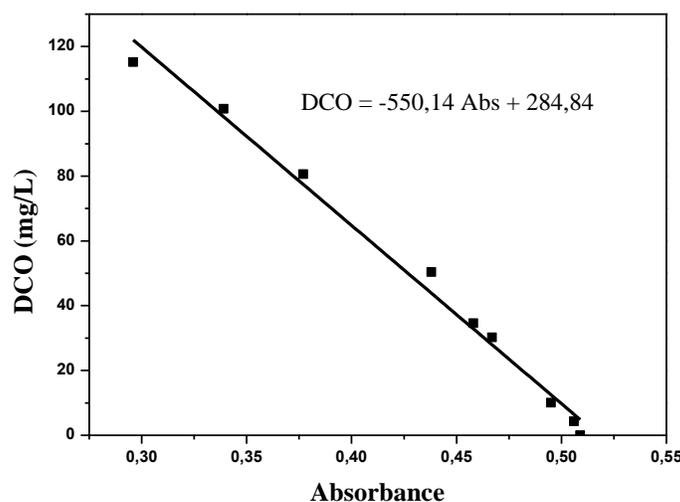


Figure II.5: Courbe d'étalonnage la DCO

II.7. Techniques analytiques

Les techniques utilisées durant notre travail sont la spectrophotométrie UV-VIS, la chromatographie liquide haute performance couplée à la masse dans la partie de l'ozonation.

II.7.1. Analyse par spectroscopie UV-Visible

Les différents échantillons de l'OG prélevés au cours du traitement par photochimie ou par ozonation ont été analysés par des spectrophotomètres "EVOLUTION 201", Varian - Cary 5000 UV-VIS respectivement à une longueur d'onde égale à 476 nm correspondante au maximum d'absorbance du colorant. L'évolution de la concentration au cours du traitement est calculée à partir de la courbe de calibration construite à partir des étalons, par application de la loi de Beer – Lambert.

II.7.2. Procédure d'ozonation et analyse des produits

Des expériences d'ozonation ont été réalisées à la température ambiante après addition de 1-3 g.L⁻¹ de SBA-16 ou le NIO seul ou mélangé, dans un mélange 1: 1 en poids / poids, sous forme de poudre dispersée dans un réacteur cylindrique en verre de 50 ml. Ainsi, plusieurs échantillons de 20 mL d'une solution aqueuse de 10⁻⁴ mol.L⁻¹ de l'OG à pH

initial intrinsèque de 7,37 ont été exposés à des temps différents. La concentration de l'ozone été de $0,0125 \text{ mol h}^{-1}$ (600 mg h^{-1}), soit $0,208 \text{ mmol min}^{-1}$, en utilisant un générateur d'ozone Welsbacher alimenté en oxygène pur (fournis par Paraxair Canada Inc.). L'évolution du pH a été contrôlée par un pH-mètre Accumet 15 (Fisher Scientific, USA). Les mesures spectrophotométriques UV-visibles des différents mélanges réactionnels ont été enregistrées avec un instrument Varian-Cary 5000 (Agilent Technologies, USA) entre 190 et 590 nm à température ambiante.

La décomposition de l'OG a été évaluée à partir de l'équation $R (\%) = (1 - A/A_0) \times 100\%$, en utilisant l'appauvrissement de A/A_0 pour chaque bande UV-Vis pendant l'ozonation. La distribution du produit a été déterminée par triplication de la mesure HPLC-ToF-MS en utilisant un instrument HPLC Agilent 1200 Series, une colonne Agilent Éclipse Plus C18 à la température ambiante. Deux phases mobiles, c'est-à-dire A: $\text{H}_2\text{O} + 0,1\%$ d'acide formique; Phase mobile B: acétonitrile + acide formique $0,1\%$ ont été utilisés à cette fin. Les données LC-MS ont été utilisées pour calculer la constante de vitesse globale de l'ozonation de l'OG. Un modèle cinétique d'ordre 1 a été appliqué pendant les 3 à 5 premières minutes d'ozonation, en supposant une concentration d'ozone constante en raison de sa solubilité limitée dans l'eau. D'autres tentatives ont été faites avec un modèle à ordre n.

II.7.3. Analyse par chromatographie liquide à haute performance (LC-MS)

La distribution des produits a été déterminée par des mesures HPLC-TOF-MS dans les conditions de fonctionnement suivantes : Agilent 1200 instruments série HPLC équipé d'une pompe binaire, un dégazeur en ligne, une haute performance auto-échantillonneur et une division de la colonne thermostatée. Triplicat a été exécuté à travers une colonne Agilent Éclipse Plus C18 ($3 \times 50 \text{ mm}$, $1,8 \text{ um}$ de taille de particule) à la température ambiante en utilisant deux phases mobiles : A: acide formique $\text{H}_2\text{O} + 0,1 \%$; phase mobile B : acétonitrile + $0,1 \%$ d'acide formique ; volume d'injection : 20 ul ; Agilent TOF-MS 6210 équipements ; source d'ionisation par électrobulbation (électrospray, ESI) en mode négatif (60 Psi , 300°C de température du gaz, gaz de séchage: 5 L / min et un temps de séjour de 75 ms); Gamme de poids: $m / z 50-1000$; source température : 350°C ; Tension : 4000 V . Les données ont été traitées par le logiciel Mass Hunter ; ii.

Dans le système 2, la même colonne mentionnée ci-dessus a été utilisée. Un équipement HPLC similaire dans des conditions analogues a été relié à un Agilent 6210 ionisations par électro nébulisation-temps de vol MS-analyseur (ESI-TOF) en mode ESI positif, une tension capillaire de 4000 V, la pression de nébulisation de 35 psi, une température de gaz de 350⁰C, séchage débit de gaz : 11.5 L.min⁻¹ et des tensions de 125 V et 60 V pour le fragmenteur et skimmer, respectivement. L'erreur d'analyse et de masse pouvoir de résolution du spectromètre de masse à temps de vol en termes de précision de la masse était de 5 ppm. Une solution de réserpine avec m /z 609.2807 pour [M + H] + ion a été utilisé comme étalon interne pour la masse des données référence. L'appareil de LC-MS a été utilisé pour le calcul de la constante de vitesse globale du processus d'ozonation global de l'OG pour les premières 5 minutes. Ces calculs ont été basés sur l'hypothèse que, compte tenu de la solubilité limitée de l'ozone dans l'eau, la concentration d'ozone a été considérée comme constante, et un modèle cinétique 1er ordre a été utilisé pour les 3-5 premières minutes d'ozonation. Des tentatives ont également été faites pour appliquer un modèle n-commande.

Références bibliographique

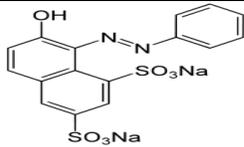
- [1] T.-W. Kim., Ryoo, R., Gierzal, K., Jaroniec, Mietek., Solovyov, L., Sakamoto, Y. and Terasaki, O, « Characterization of mesoporous carbons synthesized with SBA-16 silica template », *J. Mater. Chem.*, vol. **15**, n° 15, p. 1560–1571, 2005.
- [2] D. Shahidi, R. Roy, and A. Azzouz, “Advances in catalytic oxidation of organic pollutants–Prospects for thorough mineralization by natural clay catalysts,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. **174**, pp. 277–292, 2015.

III.1. Propriétés physico-chimiques de l'Orange G

L'Orange G est un colorant azoïque, il s'appelle aussi l'acide orange 10 ou sel disodique de l'acide 1.3 naphthalène disulfonique 7 - hydroxy 8 - phenylazo. C'est une poudre orange foncée, soluble complètement dans l'eau avec une solubilité de 50 g.L⁻¹ à 80 g.L⁻¹. Il a un point de fusion estimé à 141 °C stable dans les conditions normales d'utilisation et de stockage, sa combustion peut produire de monoxyde de carbone, du dioxyde de carbone, et l'oxyde d'azote. Son ionisation est acide. L'orange G est un composé très toxique, mutagène et cancérigène et produit beaucoup de maladies[1].

Il est largement utilisé pour teindre les tissus, tels que la laine et la soie et également pour teindre le papier, le cuir, le bois, les encres et des crayons de copie[2]. L'OG est souvent combiné avec d'autres colorants jaunes et utilisé pour colorer les érythrocytes et les trichomes.

Tableau III.1 : Propriétés physico-chimiques l'Orange G

| Nom usuel et commercial | Orange G |
|-----------------------------|--|
| La classe chimique | Mono azoïque |
| Structure |  |
| Masse Molaire | 452,38 g. mol ⁻¹ |
| Formule chimique | C ₁₆ H ₁₀ N ₂ Na ₂ O ₇ S ₂ |
| Solubilité dans l'eau | 50 g/L (20 °C) |
| Solubilité dans les alcools | L'éthanol (3 mg/ml). Insoluble dans l'éther de diéthyle. |
| Caractère | Acide |
| Point de fusion (°C) | 141°C |
| pKa | 11,5 à 25 °C |
| Longueurs d'onde (nm) | 476,421,331,270,209 nm |

| | |
|-------------------------------|--|
| Utilité | - Textile - Colorant en bactériologie |
| Volatilité | Faible ou nulle |
| Toxicité orale aiguë (Rats) | DL50 > 5 000 mg/kg |
| Toxicité cutanée aiguë (Rats) | DL50 > 2000 mg/kg |
| Densité apparente | 8,5 |

Le choix du colorant est basé sur les caractéristiques suivantes :

- Solubilité élevée.
- Analyse simple par spectrométrie UV/visible.
- Faible volatilité (ou nulle).
- Sa toxicité qui est importante (mentionnée dans le tableau précédent).

III.1.1. Caractéristiques spectrales de l'OG

➤ Spectre d'absorption UV-visible

Le spectre d'absorption UV-Visible d'une solution aqueuse à 10^{-4} mol.L⁻¹ du colorant OG à différent pH est représenté sur la figure III.1. Le spectre UV-Vis de l'OG présente plusieurs bandes d'absorption à des longueurs d'onde à 270 nm ,331 nm, 476 nm et un épaulement à 421 nm.

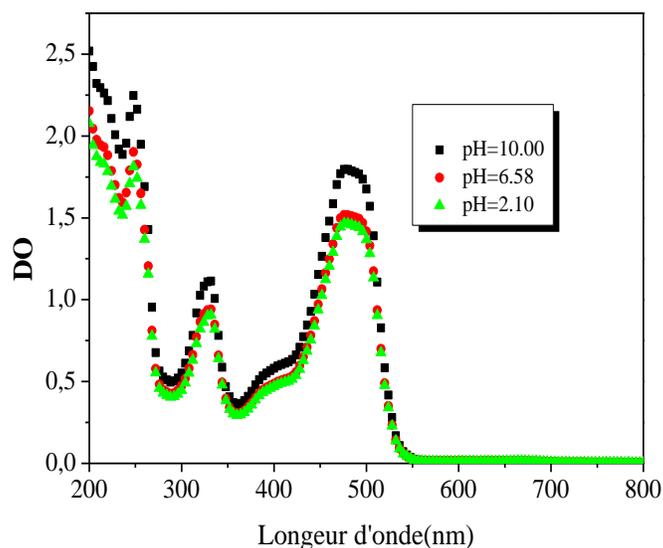


Figure III.1 : Spectres UV-Visible de l'OG (10^{-4} mol.L $^{-1}$) à différentes valeurs de pH.

Le pH du milieu semble ne pas avoir beaucoup d'effet sur les spectres d'absorption d'OG. En effet, ce colorant maintient non seulement la position de la longueur d'onde d'absorption maximale, mais également la valeur de l'absorbance à cette longueur d'onde quelque soit le milieu considéré naturel ou acide. Ce n'est pas le cas pour le milieu alcalin, l'OG maintient bien sa longueur d'onde d'absorption maximale, mais la valeur de l'absorbance augmente cela est due à un effet hyperchrome.

Lorsque le pH est inférieur au pKa de l'OG, la forme moléculaire est prédominante par contre à des pH supérieurs, c'est la forme anionique qui prédomine.

Tableau III.2 : Propriétés spectrophotométriques de l'orange G en solution aqueuse à différentes longueurs d'onde pour la forme moléculaire.

| Composé | λ_{\max} (nm) | coefficients d'extinction molaire (L.mmol $^{-1}$.cm $^{-1}$) | | | | |
|----------|-----------------------|---|------|-------|------|-------|
| | | 259 | 270 | 331 | 421 | 476 |
| Orange G | ϵ | 19.56 | 8.81 | 13.28 | 7.48 | 21.33 |

Le coefficient d'extinction molaire a été évalué dans l'intervalle de concentration $[10^{-5}, 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}]$ pour l'OG.

III.2. Phototransformation de l'OG en milieu homogène

III.2.1. Photolyse directe de l'OG à 254 nm

La photolyse directe consiste à l'irradiation de la solution de substrat par le rayonnement UV-Visible dans le domaine d'absorption de ce dernier. Les réactions photochimiques sont initiées par l'absorption de la lumière par le substrat OG. Le mécanisme photochimique induit par irradiation dépend du type de substrat étudié. Dans ce travail, les irradiations à 254 nm et à 365 nm ont été effectuées en milieu aqueux avec une concentration initiale égale à $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ de colorant. Le pH mesuré initialement est $\text{pH}=6,58$, ce qui indique qu'on est en présence de la forme moléculaire ($\text{pH} < \text{pKa}$).

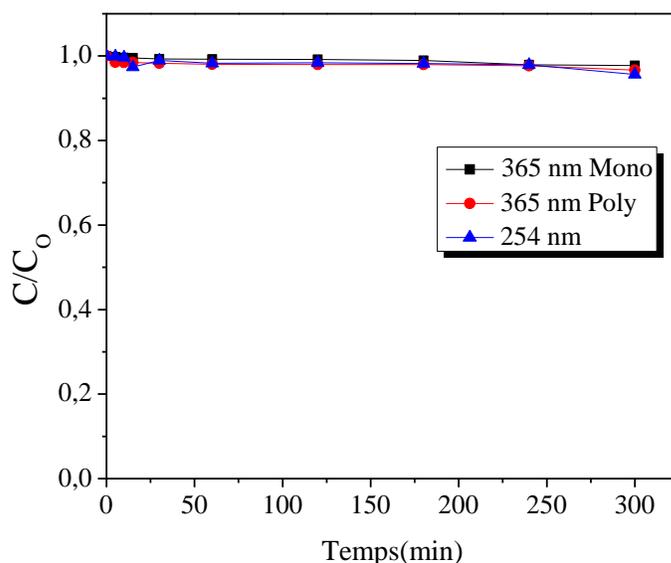


Figure III.2 : Cinétique de disparition de l'OG ($10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$) en solution aqueuse aérée.

Il apparaît sur la figure III.2 que le taux de disparition de l'OG ne dépasse pas 2,61 % après 3 heures d'irradiation à 365 nm, tandis qu'il atteint les 4,36 % à 254 nm, ce

qui confirme que l'oxydation est négligeable en l'absence de catalyseur. La photolyse directe de l'OG s'est avérée donc difficile ce qui le rend persistant dans l'environnement, parce que le taux de dégradation dépend fortement de la réactivité du colorant et de sa photosensibilité. Ainsi, les colorants commerciaux sont généralement conçus pour être résistants à la lumière [3].

III.2.2. Effet de concentration du substrat dans la photolyse à 254 nm

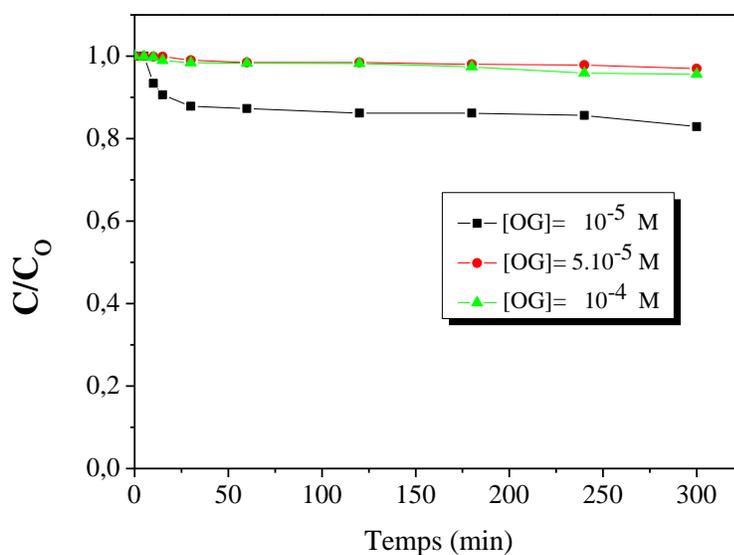


Figure III.3: Influence de la concentration de l'OG en photolyse

$$\lambda_{\text{irr}} = 254 \text{ nm}, I_0 = 0,04 \text{ mW/cm}^2.$$

Les expériences de décoloration de l'OG par photolyse UV₂₅₄ nm ont été réalisées à différentes concentrations initiales du substrat, en augmentant la concentration de 10⁻⁵ à 10⁻⁴ mol.L⁻¹, il apparaît que la concentration de l'OG diminue légèrement avec le temps comme le montre la figure III.3, elle est remarquable à une concentration 10⁻⁵ mol.L⁻¹.

Le pourcentage de dégradation du polluant dans les trois expériences est presque identique, tableau III.3 regroupe le pourcentage de dégradation de chaque expérience.

Les résultats obtenus dans ces conditions permettent de dégrader qui devient légèrement photolysable lorsque la concentration du substrat diminue, puisque le pourcentage est négligeable.

Tableau III.3 : Pourcentage de la photolyse de l'OG.

| Concentration (mol.L ⁻¹) | 10 ⁻⁵ | 5.10 ⁻⁵ | 10 ⁻⁴ |
|--------------------------------------|------------------|--------------------|------------------|
| Taux de dégradation (%) | 4,70 | 4,10 | 4,36 |

III.2.3. Oxydation de l'OG dans les systèmes H₂O₂/UV_{254nm}

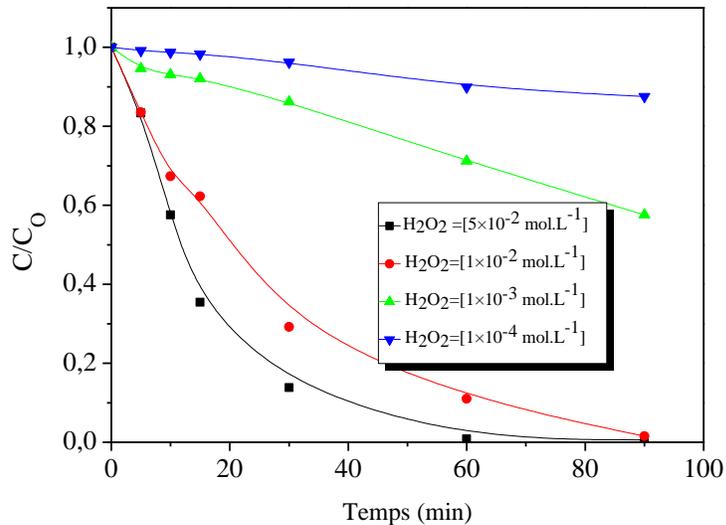


Figure III.4: Influence de la concentration de H₂O₂ sur la disparition de la bande à 476nm de l'OG=10⁻⁴ mol.L⁻¹, λ irr = 254 nm.

Il a été démontré précédemment que la dégradation de l'OG était faible dans le système OG/UV seul, on a jugé nécessaire d'activer le système par l'ajout du peroxyde d'hydrogène (H₂O₂). Cette combinaison s'est avérée un moyen simple et efficace pour la photodégradation des polluants organiques[4].

L'effet du peroxyde d'hydrogène sur l'élimination de l'OG dans la photolyse à 254 nm a été étudié avec différentes concentrations de H₂O₂. La figure III.4 représente la cinétique du processus d'élimination, selon les cinétiques de photodégradation qui sont de pseudo premier ordre. Les constantes de vitesse apparente en fonction de la concentration du H₂O₂ sont assemblées dans le tableau III.4.

Tableau III.4 : Constantes de vitesses apparentes et les coefficients de corrélation :

| [H ₂ O ₂] mol.L ⁻¹ | 0 | 10 ⁻⁴ | 10 ⁻³ | 10 ⁻² | 5×10 ⁻² |
|--|---------|------------------|------------------|------------------|--------------------|
| K_{app} | 0,00016 | 0,0015 | 0,0059 | 0,0431 | 0,0645 |
| R² | 0,9408 | 0,9876 | 0,9999 | 0,9867 | 0,9735 |

À partir de ces résultats, nous constatons que la présence du H₂O₂ améliore le processus d'élimination de l'OG. la constante de la vitesse apparente augmente proportionnellement avec l'augmentation de la concentration de H₂O₂. L'augmentation de la cinétique en présence du H₂O₂ pourrait principalement être expliquée par la génération des radicaux [•]OH qui pourraient également être produits par la photolyse directe du H₂O₂, sous irradiations et à des longueurs d'onde $\lambda < 300$ nm [5].

III.2.4. Oxydation de l'OG dans le système S₂O₈²⁻/UV_{254nm}

Dans cette partie nous allons montrer l'efficacité du persulfate sur la dégradation de l'OG en solution aqueuse. Le persulfate c'est un agent oxydant puissant capable de détruire la plupart des polluants organiques, avec un potentiel standard de 2,01 V plus élevé que celui de H₂O₂ (E₀=1,77 V).

La photolyse de persulfate en phase aqueuse à 254 nm conduit à la formation du radical-anion S₂O₄^{•-} selon la réaction :



Le persulfate ($S_2O_8^{2-}$) montre une absorption dans le domaine de longueur d'onde compris entre 200 et 300 nm et en particulier à 254 nm. Tandis que le radical-anion ($SO_4^{\bullet-}$) qui est un oxydant puissant, son potentiel d'oxydation est de 2,6 V. Il présente une très large bande d'absorption entre 300 et 600 nm avec un maximum à 454 nm.

Ce radical peut régénérer des $\cdot OH$, comme source supplémentaire des radicaux actifs pour l'oxydation d'OG. Le processus de photo-oxydation peut s'expliquer par le mécanisme radicalaire suivant :

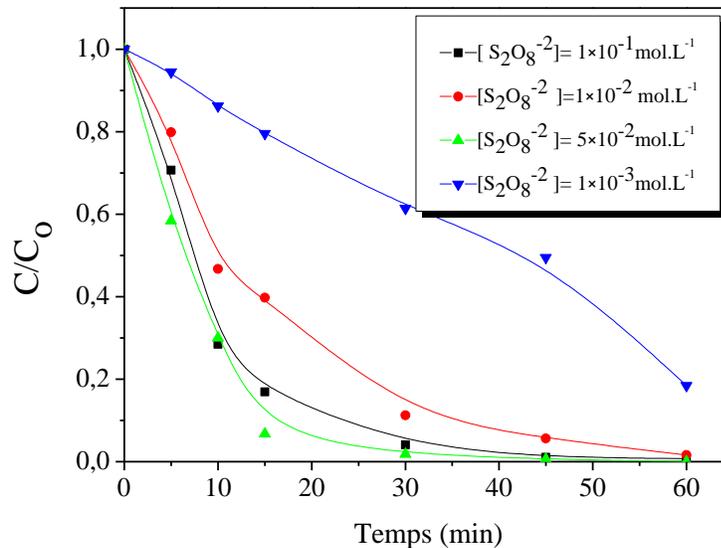
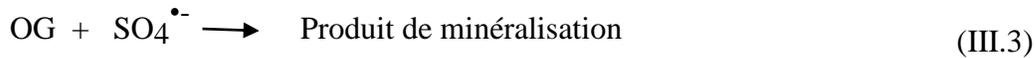


Figure III.5: Influence du persulfate sur la dégradation de l'OG $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, $\lambda \text{ irr} = 254 \text{ nm}$.

Beaucoup de chercheurs ont trouvé que l'oxydation de l'OG par le persulfate et en absence des UV s'est avérée nulle pour les grandes et les faibles concentrations en $S_2O_8^{2-}$

[2]. Par contre, le procédé $S_2O_8^{2-}/UV$ est nettement plus efficace que l'oxydation par le persulfate seul (Figure III.5). L'efficacité croît considérablement avec la dose de $S_2O_8^{2-}$ introduite initialement. Ainsi, on observe une décoloration totale de l'OG au bout de 60 minutes en présence de $S_2O_8^{2-}$, la concentration optimale est $5 \times 10^{-2} \text{ mol. L}^{-1}$. Pour les concentrations en $S_2O_8^{2-}$ égale à $10^{-1} \text{ mol. L}^{-1}$ et $10^{-2} \text{ mol. L}^{-1}$, la décoloration totale est obtenue après 30 et 45 minutes respectivement et le taux de décoloration obtenu est de 80 % pour la concentration en persulfate ($S_2O_8^{2-}$) égale à $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

III.2.5. Conclusion

- L'OG en solution aqueuse n'est pas photodégradable par la lumière UV artificielle. Sa photodégradation est de 2 à 4 %, elle est accélérée en présence de persulfate et peroxyde d'hydrogène.
- Les propriétés oxydantes du peroxyde d'hydrogène permettent une dégradation importante de l'OG. Ceci est expliqué par la forte réactivité de H_2O_2 vis-à-vis des colorants azoïques. Les résultats ont ainsi permis de mettre en évidence l'existence d'une dose optimale en oxydant pour obtenir une dégradation maximale de l'OG ($[H_2O_2]$ optimale est de $5 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$).
- Les résultats présentés montrent également la particularité de la réactivité du radical sulfate vis-à-vis de l'OG. Bien que ce radical ait des propriétés proches du radical hydroxyle, celui-ci permet d'obtenir de meilleures cinétiques de décoloration de l'OG.
- La minéralisation de l'OG par photolyse en présence de l'ion persulfate est meilleure que celle obtenue par photolyse du peroxyde d'hydrogène.
- Le temps nécessaire pour la dégradation de l'OG en présence du peroxyde d'hydrogène est plus long que dans le système du persulfate qui est 60 et 30 min respectivement.

III.3. Phototransformation de l'OG en milieu hétérogène

III.3.1. Étude photochimique de l'OG en présence de TiO₂

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

Cette technique présente l'avantage de s'effectuer dans des conditions douces, à température ambiante et sous pression atmosphérique. Par sa stabilité, son activité photocatalytique ainsi que son prix abordable, le TiO₂ est pris comme solide photoactif de référence. Ce dernier possède une grande stabilité chimique, inerte non toxique.

Dans cette partie de notre travail, nous allons présenter l'oxydation photocatalytique de l'OG (10^{-4} mol.L⁻¹) en présence du TiO₂ PC500 (0,5g.L⁻¹) en suspension aqueuse à pH libre (5.73) et à température ambiante. Les cinétiques de décoloration et l'influence d'un certain nombre de facteurs opérationnels sur la dégradation de l'OG sont examinées, la concentration en substrat, la concentration en TiO₂ et le pH. L'ensemble des expériences ont été effectuées sous irradiation monochromatique à 365 nm.

III.3.1.1. Adsorption de l'OG sur le bioxyde de titane à l'obscurité

L'adsorption à la surface du catalyseur est l'étape initiale précédant l'acte photocatalytique. Elle est le siège d'une interaction entre les molécules à dégrader et la surface du catalyseur. Ce sont en principe ces molécules à l'état adsorbées qui conditionneraient la vitesse initiale de photocatalyse[6- 8]. 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.

✓ **Équilibre d'adsorption**

Nous avons commencé par l'étude de l'adsorption de l'OG sur TiO₂ PC 500, afin de déterminer le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre d'adsorption du colorant. Les expériences réalisées à l'obscurité consistent à introduire un volume de 50 ml d'une solution du colorant (10⁻⁴ mol.L⁻¹) à pH initial de 5,73 et 0,5 g.L⁻¹ de TiO₂ PC500 dans le photoréacteur. À des intervalles de temps réguliers, on effectue des prélèvements, après filtration, l'échantillon est passé au spectrophotomètre UV/Visible et la valeur de l'absorbance est notée. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure III.6.

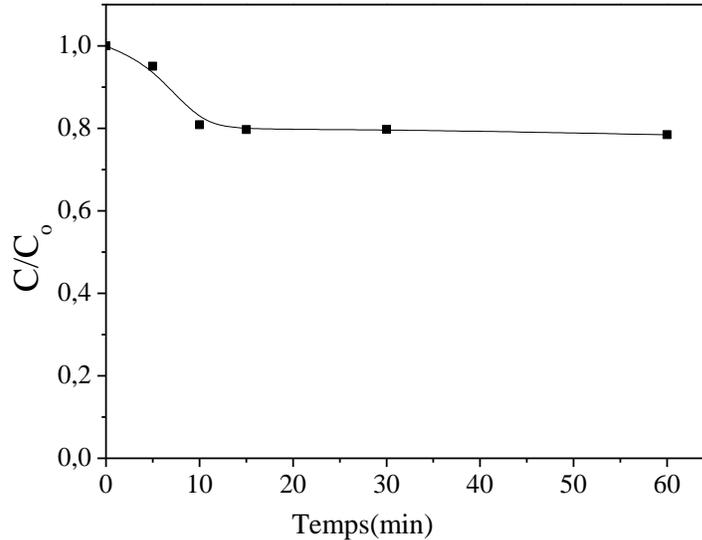


Figure III.6: Adsorption de l'OG sur le TiO₂ PC 500 (0,5 g.L⁻¹) à l'obscurité et à

$$\text{pH}_{\text{solution}}=5,73$$

L'adsorption de l'OG sur le TiO₂ en l'absence de lumière, provoque une diminution de la concentration du substrat en solution. Le taux d'adsorption de l'OG sur le TiO₂ PC 500 a été estimé à environ 20 % de la concentration initiale. Le temps d'équilibre est établi à 10 min. De ce fait, toutes les solutions utilisées en photocatalyse hétérogène seront laissées à l'obscurité sous agitation pendant au moins 10 min avant de procéder à leur irradiation.

III.3.1.2. Disparition de l'OG dans le système $\text{TiO}_2/\text{UV}_{365 \text{ nm}}$

III.3.1.2.1. Apport de la photolyse directe à 365 nm

Pour montrer l'efficacité du phénomène photocatalytique, il est indispensable de vérifier dans quelle mesure la photolyse directe contribue à la dégradation de l'OG dans nos conditions expérimentales. Des solutions aqueuses de l'OG à la même concentration initiale de $10^{-4} \text{ mol. L}^{-1}$ ont été irradiées en absence de photocatalyseur, et dans un réacteur équipé d'une lampe UV émettant à 365 nm monochromatique.

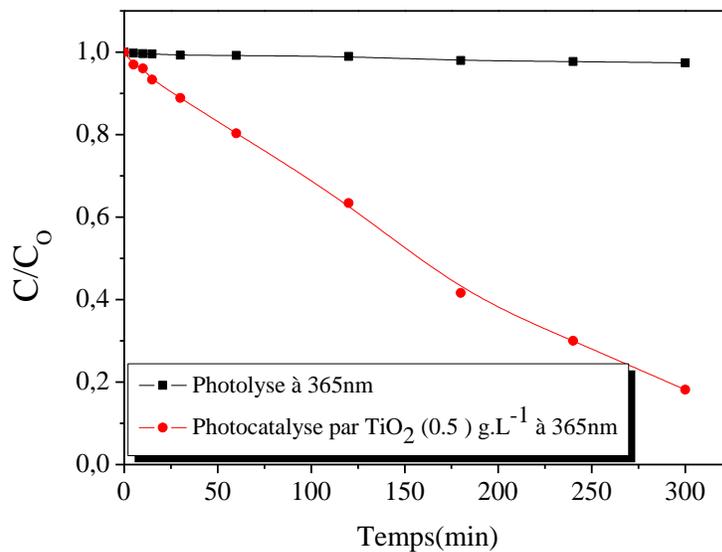


Figure III.7 : Cinétique de disparition en présence et en absence de TiO_2 d'une solution aqueuse de l'OG ($10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$) à 365 nm, $\text{pH}_{\text{solution}}$ est 5,73 et $T = 20 \pm 1 \text{ } ^\circ\text{C}$.

La figure III.7 représente les résultats obtenus et on peut constater que :

- Sous irradiation et en l'absence du catalyseur, une diminution de la concentration de l'OG de l'ordre de 2,61 % est observée. La photolyse directe est donc négligeable.

- En présence de TiO_2 et de lumière UV, l'irradiation du mélange conduit à une dégradation de 80% de l'OG au bout de 300 min. Ces résultats confirment la nature photocatalytique de la réaction. Les particules de TiO_2 sont donc à l'origine de cette activation. Elles vont absorber les irradiations UV pour donner naissance à des espèces très réactives : les radicaux $\cdot\text{OH}$ émanant du système TiO_2/UV conduisent à la dégradation de l'OG en solution aqueuse.

Nous avons étudié la cinétique de dégradation de l'OG par le système TiO_2/UV en traçant le $\ln C_0/C$ en fonction du temps.

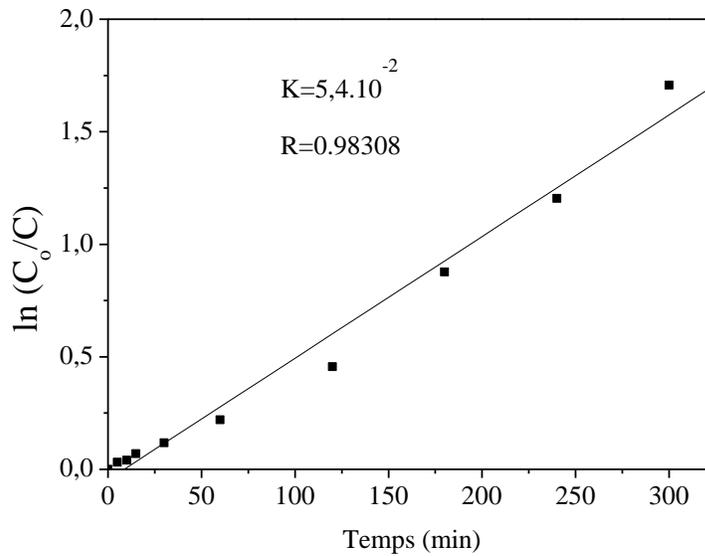


Figure III.8: Cinétique de disparition de l'OG ($10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$) en présence de TiO_2 ($0,5 \text{ g L}^{-1}$), $\lambda_{\text{irr}} = 365 \text{ nm}$.

D'après les tracés de la figure III.8, la dégradation de l'OG par le système TiO_2/UV suit une cinétique de pseudo premier ordre duquel 90 % de l'OG est dégradé, avec une constante de vitesse apparente de réaction de $5,4 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$.

III.3.1.2.2. Influence de la concentration initiale du substrat

L'étude cinétique de la réaction photocatalytique a été réalisée en faisant varier la concentration initiale de 4×10^{-5} à 1×10^{-4} mol.L⁻¹. La figure III.9 rapporte la cinétique de photodégradation de l'OG en fonction du temps d'irradiation en présence de TiO₂ PC500.

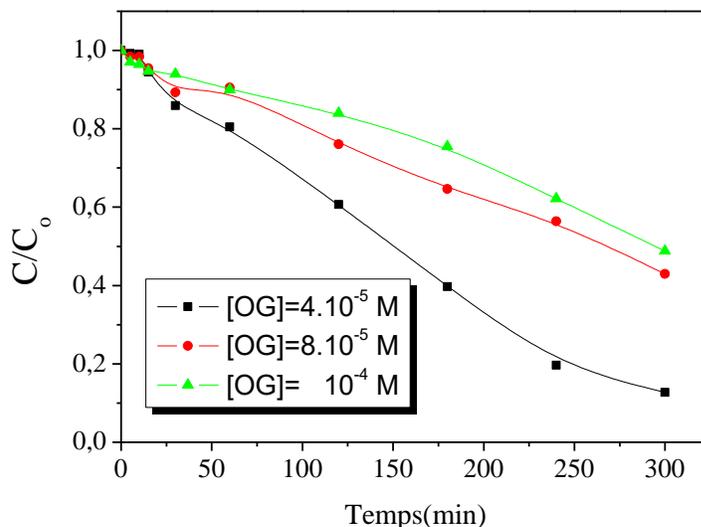


Figure III.9: Influence de la concentration de l'OG 10^{-4} mol.L⁻¹ en présence de TiO₂ = 0,5g.L⁻¹, λ irr = 365 nm, pH =5,73.

Les résultats obtenus montrent que plus la concentration du substrat augmente, le temps de décoloration augmente. Ce qui peut s'expliquer par une forte concurrence du colorant envers les entités photoactives tels que : les radicaux $\cdot\text{OH}$, les trous positifs h^+ et l'anion superoxyde $\text{O}_2^{\cdot-}$.

III.3.1.2.3. Influence de la concentration initiale du TiO₂

Afin d'optimiser la masse de TiO₂ nécessaire pour la dégradation de l'OG, plusieurs solutions ont été préparées en présence de différentes concentrations d'adsorbant comprises entre 0.5 g.L⁻¹ et 2 g.L⁻¹ (Figure III.10).

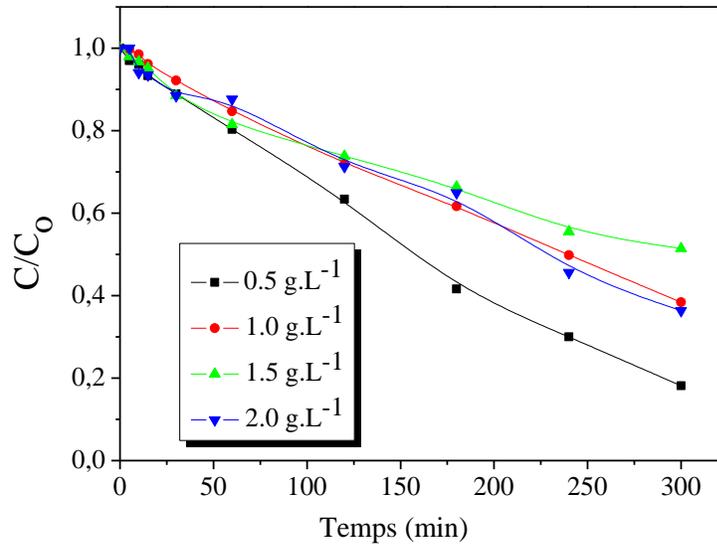


Figure III.10: Influence de la masse du TiO₂ sur la dégradation de l'OG 10⁻⁴ mol.L⁻¹,
λ irr = 365 nm.

En apparence l'augmentation de la concentration du catalyseur devrait conduire à une augmentation du nombre de sites actifs, mais nos constatations expérimentales sont en désaccord avec ce qui était prévu. L'augmentation de la concentration au-delà d'une certaine valeur favorise l'agrégation des particules du catalyseur et par suite diminue leur surface spécifique photocatalytique.

D'autre part, l'augmentation de cette concentration au-delà de la valeur relative à l'absorption totale de la lumière tend à diminuer le volume irradié à cause de la dispersion de la lumière.

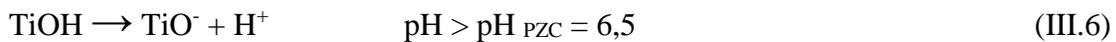
Dans notre cas, la concentration de 0,5 g.L⁻¹ a été considérée comme une concentration optimale et a été retenue dans les essais ultérieurs de dégradation photocatalytique du colorant.

Par ailleurs, un effet-écran s'est produit avec les grandes concentrations en TiO₂. La vitesse de réaction diminue à cause d'une opacité de la solution qui empêche la solution d'être illuminée. De plus, la taille des particules joue également sur l'opacité de la solution.

III.3.1.2.4. Évolution du pH initial

La nature des charges de surface portées par le catalyseur, les différentes formes ioniques de polluants, l'adsorption du polluant et le nombre des radicaux hydroxyle formés dépendent essentiellement du pH du milieu. En effet, plusieurs auteurs ont montré que le pH joue un rôle très important dans le processus photocatalytique de certains catalyseurs [9,10]. D'autre part, sachant que dans les industries du textile, le pH des eaux résiduaires est très variable[11] durant la journée, il est intéressant d'étudier l'effet du pH sur la photodégradation du colorant utilisé.

Si le pH du milieu est supérieur au pH_{PZC} du TiO₂, la surface du catalyseur est chargée négativement et l'inverse pour une valeur de pH inférieure à pH_{PZC}, comme le montrent les équilibres suivants :



La figure suivante montre la modification de la charge de surface de TiO₂ :

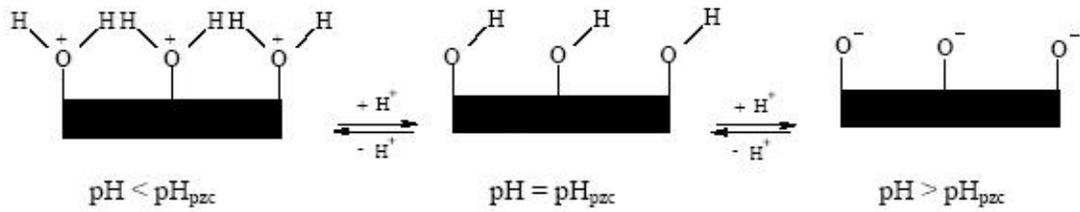


Figure III.11 : Modification de la charge de surface du TiO_2 en fonction du pH.

L'influence du pH sur les cinétiques de décoloration de l'OG par photocatalyse a été étudiée dans des milieux de pH différents de 2,50 à 8,55. Le pH a été ajusté par addition d'acide chlorhydrique pour les milieux acides et par addition de soude pour les milieux basiques. Les irradiations ont été réalisées pour des solutions de concentration initiale en OG de (10^{-4} mol. L^{-1}) et en présence de $0,5$ g. L^{-1} de TiO_2 PC500 à $T = 20 \pm 0,5$ °C. La figure III.12 permet de comparer les taux de décoloration de l'OG pour différentes valeurs de pH.

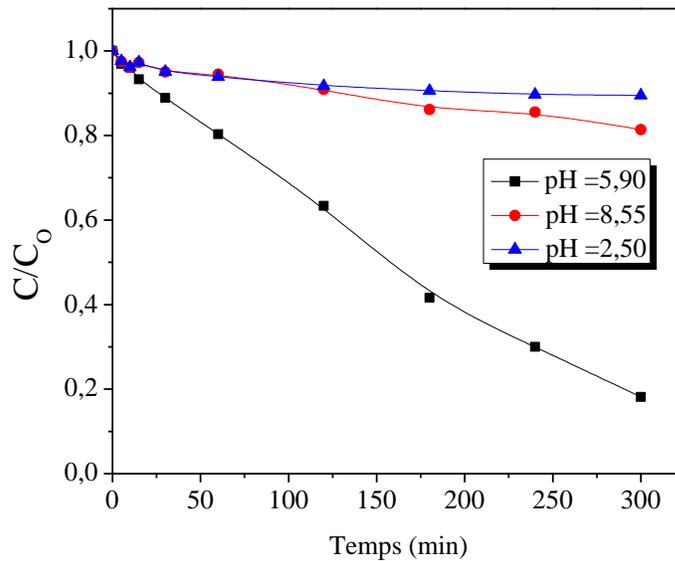


Figure III.12 : Influence du pH sur la photocatalyse de $[\text{OG}] = 10^{-4}$ mol. L^{-1} en présence de TiO_2 PC500 ($0,5$ g. L^{-1}).

Nous notons sur la figure III.12 que le pH influe fortement sur la dégradation de l'OG. Quand on augmente le pH de 2,23 à 5,90, l'efficacité de la photodégradation augmente puis elle diminue au-delà de cette valeur. La valeur du pH =5,90 semble être le pH optimal pour la photodégradation de l'OG. Il est intéressant de noter que, la dégradation est moins efficace en solution acide et en solution basique.

Comme nous avons vu la figure III.11, le TiO_2 possède une surface amphotère et son point de charge nulle (PZC) est égal à 6,3. En d'autres termes, cela signifie que la surface de TiO_2 est chargée positivement (Ti-OH_2^+) lorsque le pH est inférieure au PZC . La charge négative Ti-O^- est obtenu lorsque le pH est supérieur au PZC[12,13]. La molécule de l'OG est chargée positivement à pH acide. Ceci est dû au doublet libre d'un atome d'azote, qui est un capteur de proton. Cela conduit à une répulsion entre la surface du catalyseur et de l'OG en raison des mêmes charges, dans le cas contraire, le phénomène d'attraction se produit.

III.3.1.3. Conclusion

- L'adsorption de l'OG sur le TiO_2 $0,5 \text{ g.L}^{-1}$ a été estimée à 20 %.
- L'équilibre d'adsorption est atteint au bout de 30 minutes d'agitation.
- Le processus TiO_2/UV est plus efficace pour l'élimination de l'OG.
- La masse optimale de TiO_2 PC 500 est égale à 0,5 g/L.
- Le pH optimal est égal à 5,90 -7.
- La disparition de l'OG en présence de TiO_2 suit une cinétique de pseudo premier ordre.
- L'efficacité de la photocatalyse augmente avec la diminution de la concentration initiale du colorant.

III.3.2. Étude photochimique de l'OG en présence du NIO

Nous allons présenter dans cette partie :

- Le taux d'adsorption de l'OG vis -à -vis l'adsorbant.
- L'effet de la calcination de l'oxyde de fer naturel sur le rendement de la dégradation.
- La photocatalyse de l'OG (10^{-4}mol.L^{-1}) en présence NIO (1g.L^{-1}) comme catalyseur à pH égal à 8,3 et à température ambiante, irradiée par une lampe monochromatique à 365 nm.
- L'activation du système de la photocatalyse par l'acide oxalique (AO).
- L'effet de quelques paramètres sur la dégradation photocatalytique de ce colorant en présence de catalyseur.

III.3.2.1. Adsorption de l' OG sur l'oxyde de fer naturel (NIO) à l'obscurité

Avant de procéder à l'étude photocatalytique de dégradation de l'OG par le système NIO/UV, nous avons tout d'abord commencé par l'étude de son adsorption sur le catalyseur. L'intérêt est de vérifier la capacité d'adsorption du NIO vis-à-vis du substrat, et de déterminer le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre d'adsorption.

À cet effet, nous avons suivi l'évolution de ce processus à l'obscurité pendant 60 minutes dans une solution contenant un colorant de concentration égale à $10^{-4}\text{ mol/L}^{-1}$ et NIO 1g.L^{-1} à pH initial égal à 5,73. L'ajout de NIO augmente le pH de la solution, il devient égal à 8,3. Les expériences faites dans un réacteur en pyrex et à température ambiante. On effectue des prélèvements à des intervalles de temps réguliers. Une fois filtré, l'échantillon est analysé par spectrophotomètre UV-Visible et la concentration est déterminée à partir de loi de Beer — Lambert (Figure III.13).

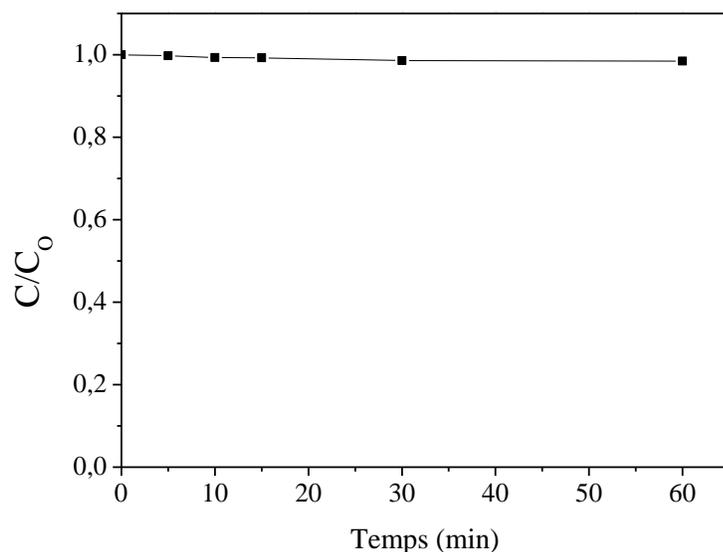


Figure III.13: Taux d'adsorption de l'OG (10^{-4} mol.L $^{-1}$) sur NIO (1g.L $^{-1}$)
à pH_{solution}= 8,3.

Les résultats obtenus montrent que l'adsorption de l'OG sur le NIO est très faible. Il a été estimé à environ 2,60 % par conséquent pour toutes les expériences en milieu hétérogène nous avons laissé un temps d'agitation de 30 min à l'obscurité avant de procéder à l'irradiation des échantillons.

III.3.2.2. Irradiation du système OG – NIO

III.3.2.2.1. Effet de la dose du NIO sous irradiation

Afin de déterminer la masse nécessaire et suffisante du catalyseur pour atteindre la minéralisation, nous avons réalisé une série d'expériences avec une concentration constante de colorant OG (10^{-4} mol.L $^{-1}$) en faisant varier la masse du catalyseur utilisé (NIO) de 0,5 g.L $^{-1}$ à 2 g.L $^{-1}$ en suspension, à pH libre et à température ambiante.

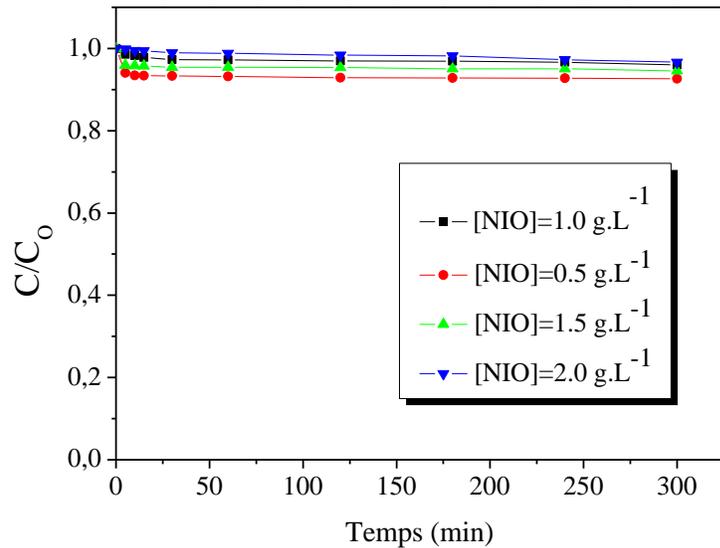


Figure III.14 : Influence de la dose de NIO sur la cinétique de photocatalyse de l'OG (10^{-4} mol.L⁻¹) de la bande 476 nm ; pH_{solution}=8, 5 ; $\lambda_{irr} = 365$ nm

On note que la différence de masse du catalyseur influe d'une manière très faible sur la dégradation de l'OG (figure III.14) , on peut noter que la masse optimale est égale à 1 g.L⁻¹. En photocatalyse, au-dessus d'une certaine valeur, la masse du catalyseur peut avantager l'agrégation des particules et inhiber la transmission des photons.

III.3.2.2.2. Effet de calcination du NIO sur la dégradation de l'OG

La dégradation de l'OG (10^{-4} mol.L⁻¹) a été étudiée sous irradiation à 365 nm en présence de l'oxyde de fer brut et calciné (800 °C, 1000 °C et 1100 °C) avec une concentration de 1 g.L⁻¹.

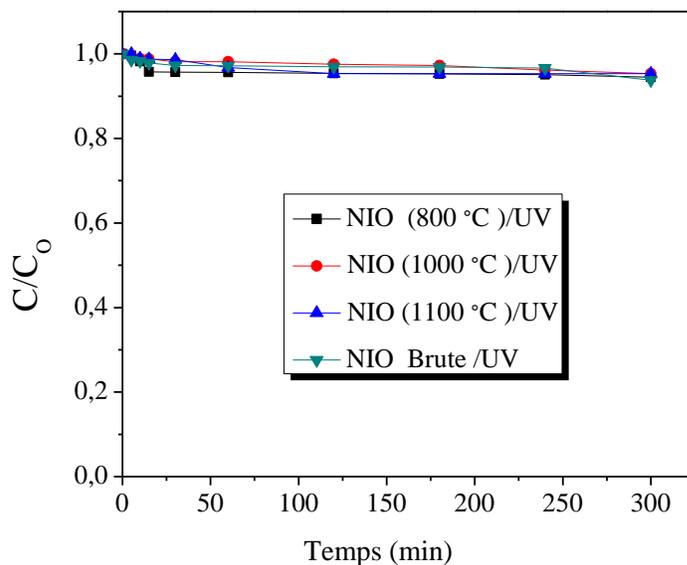


Figure III.15 : Cinétique de disparition de la bande 476 nm de l'OG (10^{-4} mol.L $^{-1}$) en présence du NIO naturel et calciné (1g.L^{-1}) ; $\text{pH}_{\text{soution}}=8,5$; $\lambda_{\text{irr}} = 365$ nm.

Les résultats illustrés sur la figure III.15 indiquent que la calcination d'oxyde de fer ne joue aucun rôle dans la dégradation de l'OG, il atteint un taux de dégradation inférieur à 10 % dans tous les systèmes du brute et du calciné. Donc, l'oxyde de fer ne nécessite pas de traitement, et a été choisi pour la photocatalyse à l'état brut.

III.3.2.3. Activation du système OG/NIO/UV par l'acide oxalique (AO)

L'acide oxalique (AO) est l'acide carboxylique le plus efficace pour la dissolution de la plupart des oxydes de fer. Il a également des bonnes caractéristiques de complexations et une force de réduction élevée par rapport aux autres acides carboxyliques. Ce composé est également abondant dans le milieu naturel[14], il s'adsorbe facilement à la surface des oxy(hydroxy)des de fer (III) et peut provoquer leur dissolution avec l'intervention de la lumière[14]. Nous avons aussi suivi la dissolution de NIO par l'AO en absence et en présence de la lumière ainsi que l'étude de quelques paramètres influençant le système.

III.3.2.3.1. Étude thermique du système OG /NIO/ Oxalate

La dissolution des oxydes de fer dans les solutions de l'AO a montré qu'il existe une forte relation entre le taux de dissolution et la production des ions ferreux (Fe^{+2}) dans la solution [15- 17]. Le mécanisme de dissolution est caractérisé par deux étapes distinctes. La première est la période d'induction pendant laquelle les ions ferreux sont générés dans la solution, tandis que la seconde correspond à la période pendant laquelle la dissolution est accélérée par les ions ferreux ayant été produits au cours de la période d'induction[18,19]. Pour mettre en évidence la dissolution d'oxyde de fer naturel en présence de l'acide oxalique en absence de lumière, nous avons suivi l'évolution du mélange OG-NIO -Oxalate

($10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, 1 g.L^{-1} , $2.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) à l'obscurité à $\text{pH}_{\text{solution}} = 2,78$.

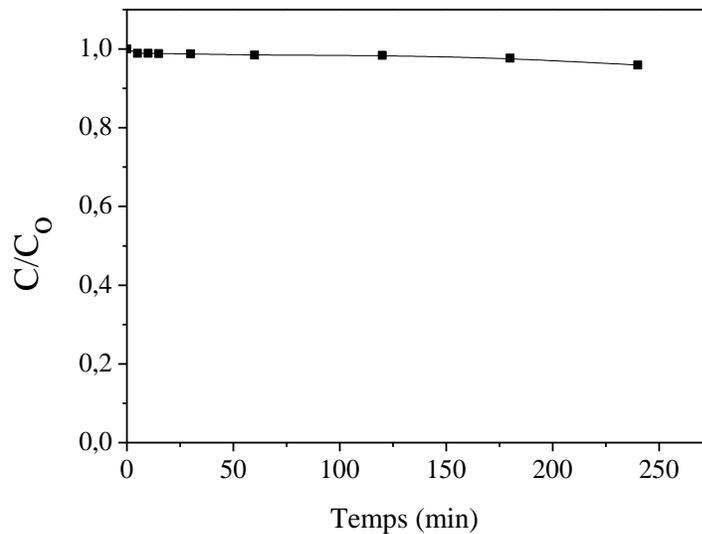


Figure III.16 : Évolution de la bande 476 nm du mélange OG - NIO - oxalate ($10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, 1 g.L^{-1} , $2 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) à l'obscurité, $\text{pH}_{\text{solution}} = 2,78$ et $T = 20^\circ\text{C}$.

La figure III.16 montre une faible dégradation du substrat en absence de la lumière avec un taux d'élimination du inférieur à 3%. La formation du fer (II) lors de l'évolution

thermique du mélange avec le temps est négligeable, cela est confirmé par d'autres travaux[20].

III.3.2.3.2. Étude du système OG /NIO/ Oxalate/ UV

La dissolution des oxydes de fer en suspension dans des solutions d'acide organique est favorisée par un rayonnement de lumière ultraviolette et visible[21]. Le système de photons/Fe(III)/oxalate peut former H_2O_2 in situ, et a le rendement plus élevé pour la dégradation des composés organiques[22- 24].

L'irradiation peut considérablement augmenter la dissolution réductrice des complexes d'oxalate de Fe(III), rapportant Fe(II) et le radical d'oxalate $(C_2O_4)^{\cdot-}$ [25- 28],[14]. La réduction de fer trivalent en fer bivalent, exerce une influence bénéfique sur le processus de dissolution..

Afin, d'étudier l'influence de AO sur la cinétique de disparition de l'OG en présence de l'oxyde de fer naturel. Nous avons suivi l'évolution de la concentration du substrat dans le système OG – NIO – oxalate ($10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, 1 g L^{-1} , $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) à 365 nm et à pH=3.

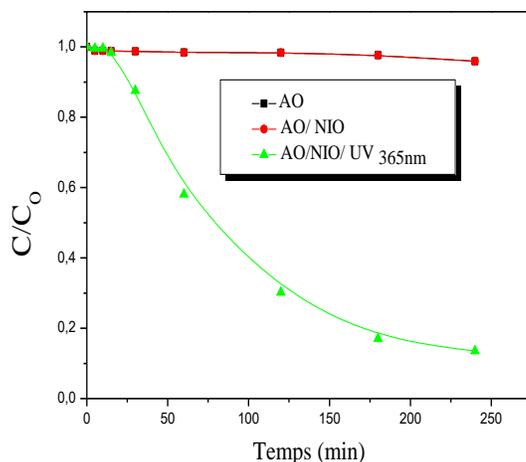
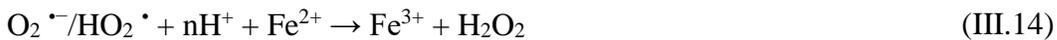
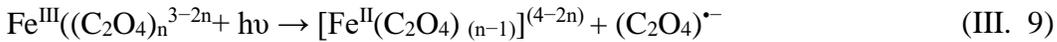
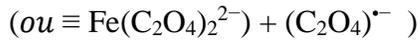
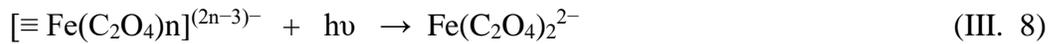


Figure III.17: Dégradation de la bande 476 nm de l'OG ($10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$) en présence et en absence d'irradiation (Concentration NIO et AO est 1 g L^{-1} et $2 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ respectivement).

La figure III.17 montre la dégradation de l'OG dans les systèmes: OG/NIO/AO et OG/AO, les résultats d'élimination sont négligeable avec un taux inférieure à 5 %, tandis que le système OG/NIO/AO/UV_{365 nm} améliore nettement la dégradation jusqu'au 92,14 % .

Le mécanisme de la dissolution d'oxydes de fer avec AO a été décrit par Taxiarchou et al [18] et est récapitulé ci-dessous :

En premier lieu, l'AO est adsorbé à la surface de l'oxyde de fer pour former l'espèce $[\equiv\text{FeIII}(\text{C}_2\text{O}_4)_n]^{(2n-3)-}$ (Equations.III.7). L'irradiation des complexes $[\equiv\text{FeIII}(\text{C}_2\text{O}_4)_n]^{(2n-3)-}$, peut formés des nombreux intermédiaires (Equations.(III.8) – (III.12)). Ces intermédiaires comprennent les espèces Fe (II) et Fe (III) dissous, les espèces Fe (II) et Fe (III) adsorbés, les radicaux superoxyde et les radicaux hydroperoxyde ($\text{O}_2^{\cdot-}/\text{OOH}^{\cdot}$). Le H_2O_2 peut être obtenu par dismutation de $\text{O}_2^{\cdot-}/\text{OOH}^{\cdot}$, selon les Équations. (III.13) et (III.14). Après la formation du H_2O_2 , la réaction de Fenton classique se passe avec les espèces Fe(II) (produits de la photo-réduction des espèces Fe(III)) pour former les $\cdot\text{OH}$, comme indiqué dans Équation III.15.



III.3.2.3.2.1. Effet de la concentration de l'AO sur la dégradation de l'OG

La concentration initiale de l'acide oxalique joue un rôle important dans la photodégradation de l'OG en présence d'oxyde de fer naturel (NIO). Afin de montrer cet effet, une série d'expériences sous irradiation UV a été effectuée en variant la concentration de l'AO de 10^{-3} à 5×10^{-3} mol.L⁻¹ et tenant constante la masse de NIO et la concentration de l'OG (10^{-4} mol.L⁻¹ et 1,0 g.L⁻¹) respectivement.

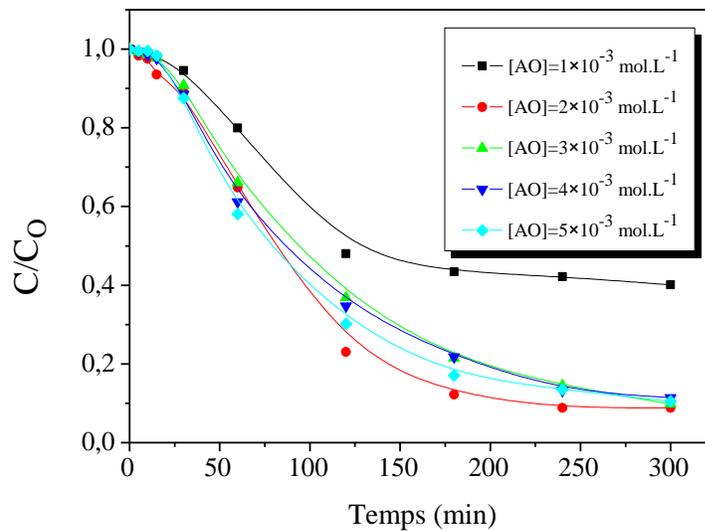


Figure III.18 : Influence de la concentration de l'acide oxalique sur la cinétique de disparition de la bande 476 nm de l'OG (10^{-4} mol.L⁻¹) en présence du NIO (1 g.L⁻¹) à $\lambda = 365$ nm.

La figure III.18 montre la dégradation de l'orange G qui est significative avec l'augmentation de la concentration initiale d'acide oxalique de 10^{-3} mol.L⁻¹ jusqu'au $2 \cdot 10^{-3}$ mol.L⁻¹, mais est inhibée légèrement avec une quantité excessive d'oxalate. De toute évidence, il devrait y avoir une quantité optimale d'oxalate pour obtenir la meilleure

performance de la photodégradation de l'orange G. La concentration optimale est 2×10^{-3} mol/L.

Tableau III.5: Constantes de vitesse apparente, valeurs du pH initial et taux de disparition de l'OG pour différentes concentrations initiales en acide oxalique.

| Co (mol.L ⁻¹) | pH | <i>Kapp</i> min ⁻¹ | R ² | Taux de disparition (%) après 5 h | t _{1/2} (min) |
|---------------------------|------|-------------------------------|----------------|-----------------------------------|------------------------|
| 0 | 8,30 | 0,0008 | 0,9771 | 4,36 | 1182,03 |
| 1×10^{-3} | 2.79 | 0,0038 | 0.9512 | 62,85 | 182.36 |
| 2×10^{-3} | 2.78 | 0,0095 | 0.9888 | 91,19 | 72.94 |
| 3×10^{-3} | 2.50 | 0,0079 | 0.9953 | 89,00 | 87.72 |
| 4×10^{-3} | 2.37 | 0,0078 | 0.9906 | 88,00 | 88.84 |
| 5×10^{-3} | 2.30 | 0,0083 | 0.9834 | 89,46 | 83.49 |

Les résultats montrent que pour une concentration d'oxalate plus élevée que 2×10^{-3} mol.L⁻¹ réduit le pourcentage de dégradation d'OG cela peut être expliqué par les pH atteints au début de la réaction qui sont faibles, chose qui n'est pas favorable au système de photo-Fenton[28] ou le pH optimal est égal à 3. D'autre part, l'excès de la quantité d'oxalate mènerait à la formation d'une grande quantité de Fe³⁺ qui réduirait la formation de H₂O₂ comme décrite dans l'équation III.14. Donc, l'inhibition de la dégradation de l'OG .

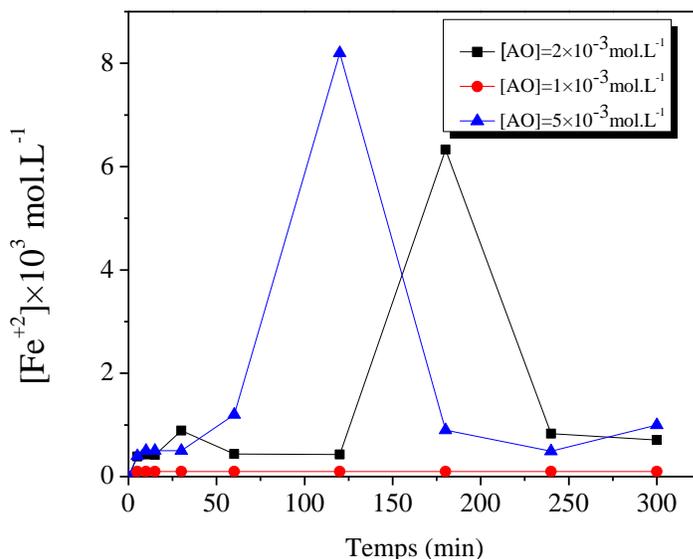


Figure III.19 : Formation du Fe²⁺ lors de l'irradiation du mélange OG-Oxyde de fer naturel (NIO)– oxalate (10⁻⁴ mol.L⁻¹ – 1 g L⁻¹) à 365 nm, pH_{solution} = 2,78 et 20°C

Formation du Fe (II)

La figure III.19 montre la variation de la concentration en Fe²⁺ en fonction du temps de réaction en présence de différentes concentrations initiales de l'acide oxalique avec 1 g.L⁻¹ de NIO. Durant le processus photochimique, la dissolution de l'oxyde de fer naturel en présence d'oxalate conduit à la formation du Fe (II), qui dépend de la concentration initiale en AO.

La concentration la plus élevée en oxalate (5 10⁻³ M) mènerait à une forte concentration en Fe(II) . Durant les premières trente minutes de la réaction, la formation des ions Fe(II) est insignifiante ceci est dû à la dissolution très lente de l'hématite. Après, sa concentration augmente très rapidement parce que le complexe Fe(III)- oxalate se photodissout facilement [25], Les complexes Fe(III)–oxalate produisent les espèces Fe(II) par la photo-réduction des espèces de Fe(III) (voir Équations (III.9) et (III.13).

concentration de l'acide. Plus la concentration des acides est élevée, plus le degré de dissolution de l'oxyde de fer augmente.

III.3.2.3.2.2. Influence de la concentration initiale de l'OG

Pour étudier l'effet de la concentration initiale de l'orange G sur sa dégradation, un ensemble d'expériences a été réalisé avec une concentration initiale d'orange G variant de 10^{-5} à 10^{-4} mol.L⁻¹ en présence de 2.10^{-3} mol.L⁻¹ de l'AO en utilisant le NIO avec le la dose de 1 g.L⁻¹ sous irradiation à 365nm. Les résultats sont présentés sur la figure (III.20).

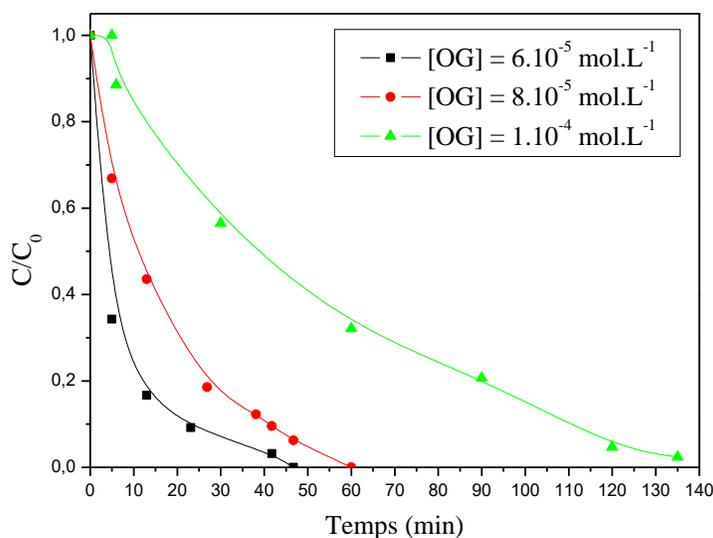


Figure III.20 : Influence de la concentration initiale de l'OG sur la cinétique de dégradation dans le système NIO – Oxalate (1g.L⁻¹, 2.10⁻³ mol.L⁻¹) à 365 nm.

La Figure III.20 montre que la dégradation est plus rapide pour la concentration la plus faible. L'augmentation de la concentration du colorant augmente le nombre de molécules à dégrader pour le même nombre des radicaux hydroxyles, ce qui conduit à la diminution du taux de décoloration. Cette observation se traduit par la diminution continue de la constante de vitesse k, et par l'augmentation du temps de demi-vie ($t_{1/2}$), comme il est résumé dans tableau III.6.

Tableau III.6 : Constantes de vitesses apparentes et temps de demi-vie à différentes concentrations de l'OG dans le système NIO/ AO/UV 365nm.

| [OG] mol.L ⁻¹ | 1×10 ⁻⁵ mol.L ⁻¹ | 5×10 ⁻⁵ mol.L ⁻¹ | 1×10 ⁻⁴ mol.L ⁻¹ |
|----------------------------|--|--|--|
| K app (min ⁻¹) | 0,025 | 0,014 | 0,009 |
| t _{1/2} (min) | 27,72 | 17,72 | 77,03 |

t_{1/2}: le temps nécessaire pour la transformation de la moitié des molécules présentes initialement, Il est lié à la constante de vitesse par la relation $t_{1/2} = \ln 2/k$.

La dépendance des constantes de vitesse (k) de la concentration initiale d'orange G. Les constantes (k) devraient diminuer de manière significative avec l'augmentation de la concentration initiale de l'OG. L'allure des courbes de dégradation reste globalement inchangée en passant d'une concentration à l'autre, c'est-à-dire qu'on observe une décroissance exponentielle avec une cinétique apparente d'ordre égal à 1 dans tous les cas (Figure III.21).

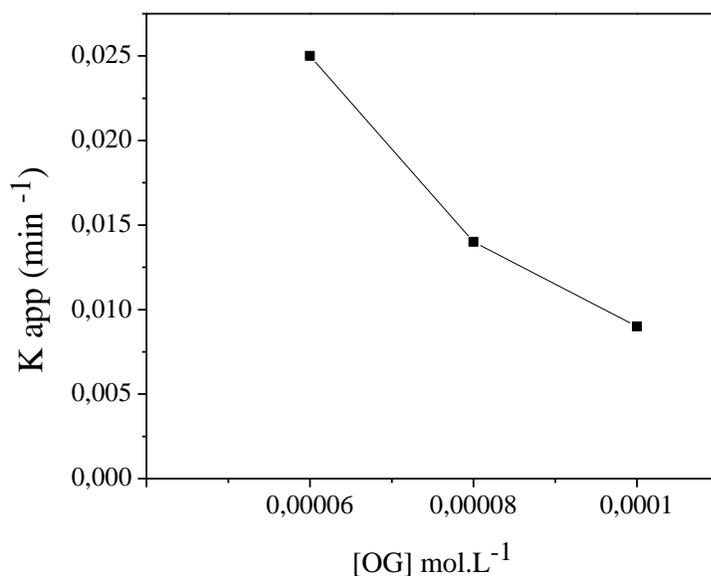


Figure III.21: Variation de constantes de vitesses K_{app} en fonction de la concentration initiale de l'OG ; AO ($2 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) ; NIO (1 g.L^{-1}); pH =2,78 et $\lambda \text{ irr}=365 \text{ nm}$

III.3.2.3.2.3. Influence de la masse du NIO

Afin de déterminer la masse du catalyseur (NIO), nous avons effectué différentes expériences de photodégradation de l'OG par la lumière UV à 365 nm en présence de quantité croissante de NIO de 0.5 jusqu'a 2 g.L^{-1} en milieu acide, comme on a montré dans la figure III.22.

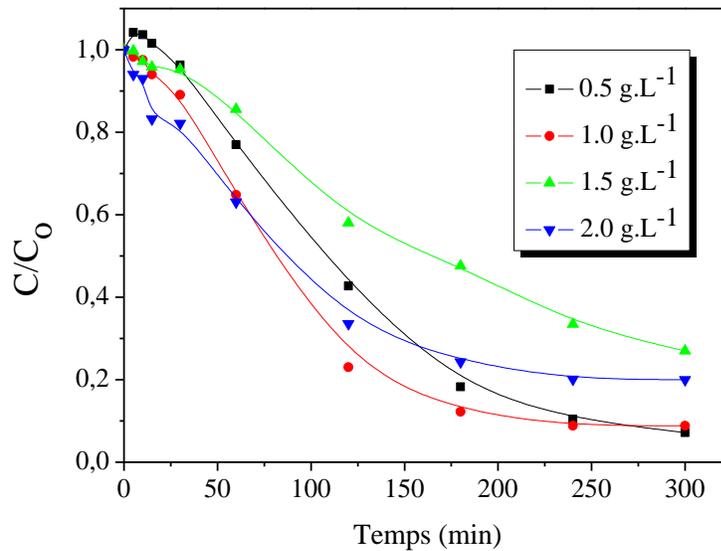


Figure III.22 : Effet de la masse de catalyseur (NIO) sur la disparition de la bande 476 nm de l'OG ($10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$), AO ($2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$) irradié à 365 nm.

Étant donné que la réaction photochimique de l'OG a été réalisée dans des conditions expérimentales importantes, car il aura une influence sur la pénétration de la lumière UV sur l'échantillon.

La vitesse de réaction croît avec l'augmentation de la quantité du catalyseur et devient maximale pour une masse de l'ordre de 1 g par litre de solution. Au-delà de cette valeur, considérée comme limite, le taux de décoloration diminue même si on augmente la concentration du catalyseur. Ce phénomène peut être expliqué par l'effet-écran produit

par l'excès du catalyseur[29]. D'autre part, l'agrégation des particules à des concentrations élevées peut provoquer une baisse du nombre de sites actifs à la surface. En définitive, nous avons retenu la concentration maximale de 1 g.L^{-1} du catalyseur (NIO), puisque cette masse correspond au rendement optimal de la décoloration de la solution de l'OG.

III.3.2.3.2.4. Évolution du pH initial de la solution

Les différentes formes ioniques de polluants, la nature des charges portées à la surface du catalyseur, l'adsorption du polluant et le nombre des radicaux hydroxyle formés, tous ces facteurs dépendent essentiellement du pH du milieu. En effet, plusieurs auteurs ont montré que le pH joue un rôle très important dans le processus photocatalytique[29].

D'autre part, sachant que dans les industries du textile, le pH des eaux résiduaires n'est pas constant[10]. Afin d'appréhender l'effet de ce paramètre dans cette étude, une solution de l'Orange G ($10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$) a été irradiée en présence de NIO (1 g.L^{-1}) et l'AO ($2 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$), dont le pH variant entre 2 et 9. L'ajustement de la solution se fait par l'ajout de l'acide chlorhydrique (HCl) ou de la soude (NaOH).

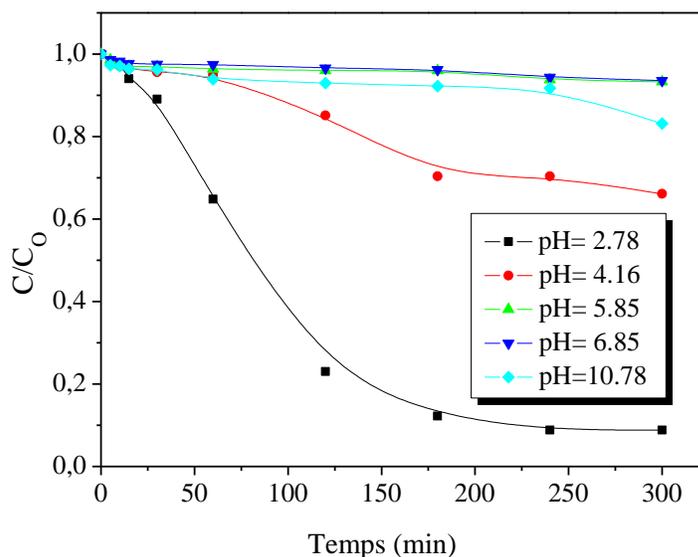


Figure III.23 : Effet du pH sur la disparition de la bande 476 nm de l'OG $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, irradié à 365 nm, NIO (1 g.L^{-1}), AO ($2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$).

La figure III.23 montre que la phototransformation de l'OG dépend fortement de la valeur du pH. La dégradation serait inhibée de façon significative lorsque les valeurs de pH initiales augmentent, cela est dû à la diminution des quantités dissoutes des espèces

Fe(III)/Fe(II), ce qui suggère clairement que les valeurs de pH plus faibles facilitent la dissolution des oxydes de fer[30], mais si le pH initial < 1 , la dissolution de NIO par H^+ est excessif causée par l'acidité du milieu et le complexe Fe(III) — oxalate est moins formé à la surface du catalyseur, de manière à diminuer la génération de Fe (II)[20]. La valeur optimale du pH est entre 2-4. Des résultats analogues ont été obtenus par Balmer et Sulzberger[22], ils ont rapporté que lorsque le pH était environ égal à 4, les espèces principales de Fe(III)-oxalate ($Fe(III) (C_2O_4)_2$) et ($Fe (III) (C_2O_4)_3^{3-}$), qui sont fortement photo-actives. Par contre à pH égal à 4,27 c'est la forme anionique $C_2O_4^{2-}$ de l'acide oxalique qui prédomine[31].

Dans notre expérience, le système NIO-oxalate à des valeurs de pH entre 2-4 peut avoir une concentration plus élevée de $Fe(III)-(C_2O_4)^-$ et $Fe (III)-(C_2O_4)_3^{3-}$ et les radicaux $\cdot OH$ serait plus abondant. Lorsque la valeur de pH augmente au-delà de 4 la dégradation diminue, cela est dû aux espèces $Fe (III) -(C_2O_4)^+$ qui ont une réactivité faible.

Quand le pH est au-delà de 6, les espèces de fer prédominantes seront $Fe(OH)_2$ et $Fe(OH)_3$ comme précipités et la photodégradation de l'OG est complètement inhibée. Donc, l'OG ne pouvait pas être dégradée lorsque la valeur de pH est supérieure à 6.

Tableau III.7: Constantes de vitesses et le taux de dégradation en fonction du pH.

| pH | 2.78 | 4.16 | 5.85 | 6.85 | 10.78 |
|-------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| K_{app} | $9,52 \times 10^{-3}$ | $1,49 \times 10^{-3}$ | $2,64 \times 10^{-4}$ | $2,39 \times 10^{-4}$ | $4,24 \times 10^{-4}$ |
| Taux de disparition (%) | 92,14 | 37,45 | 6,17 | 5,47 | 16,36 |

La dépendance des cinétiques du premier ordre sur la valeur initiale du pH est représentée sur la figure III.24.

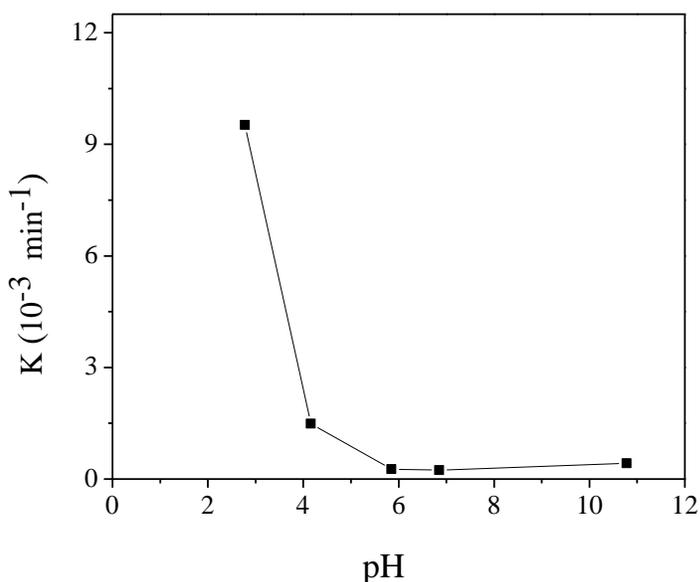


Figure III.24: Variation de la constante de vitesse k en fonction du pH dans le système OG -oxalate – NIO (10^{-4} mol.L⁻¹, 2×10^{-3} mol.L⁻¹ et 1 g.L⁻¹) respectivement.

On remarque que la valeur de la constante de vitesse (k) diminue quand la valeur du pH augmente, ce qui conduit à une diminution de la dégradation de l'OG, comme on a montré dans le tableau III.7.

III.3.2.3.2.5. Effet de la température

Il est généralement admis que la température joue un rôle mineur, car sa contribution énergétique à l'excitation électronique du catalyseur est faible. Cependant, de grands changements de température entraineront des modifications des propriétés absorbantes du catalyseur, ce qui est susceptible de modifier la vitesse de dégradation[32]. L'étude de l'influence de la température est donc nécessaire.

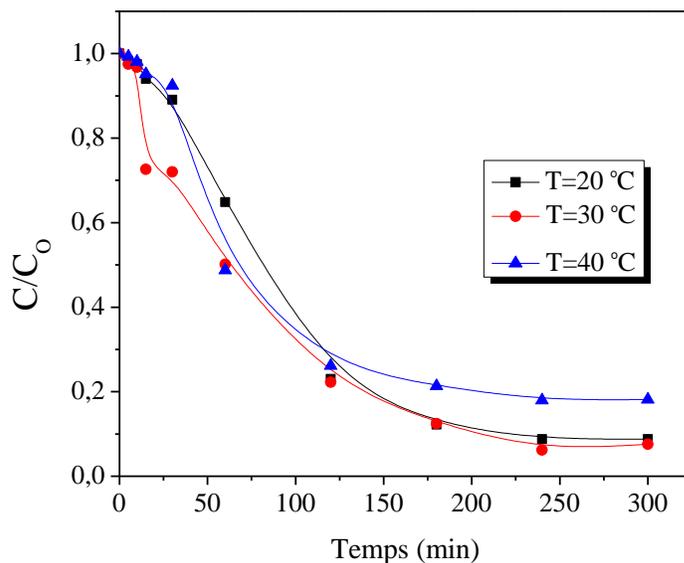


Figure III.25 : Effet de la température sur la photodisparition de la bande 476nm de l'OG en présence du NIO à 365 nm pour une concentration de l'OG (10^{-4} mol.L⁻¹), AO (2×10^{-3} mol.L⁻¹) et à 20 ± 1 °C.

L'effet de la température sur l'adsorption de l'OG sur les particules de NIO a été étudié à pH = 2,80 et avec une concentration initiale de l'OG = 10^{-4} mol/L. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure III.25. Nous remarquons que les différentes courbes obtenues pour toutes les températures comprises entre 20 et 40 °C, ne présentent pas de différences notables. Au-delà 40 °C une légère inhibition a été observée.

Dans le domaine de température étudié, la variation de température influence peu le processus de dégradation de l'OG. Le système photocatalytique ne requiert pas de chaleur, car il s'agit d'un processus d'activation photonique[33].

III.3.2.3.2.6. Inhibition des radicaux hydroxyle $\cdot\text{OH}$

En raison de la complexité du processus de la photodégradation, les mécanismes d'action ainsi que le rôle relatif des différentes espèces réactives ne sont pas encore suffisamment élucidés. L'incertitude majeure qui se pose est de savoir si la dégradation se passe par un transfert direct de charge ou bien par les radicaux $\cdot\text{OH}$? Pour tenter de répondre à cette question, différentes études ont été menées en présence d'inhibiteurs d'espèces réactives.

Plusieurs articles indiquent que les alcools (méthanol, éthanol, isopropanol, t-butanol) peuvent être utilisés comme des inhibiteurs des radicaux $\cdot\text{OH}$ à cause de leur forte réactivité.

L'efficacité des alcools à piéger les radicaux $\cdot\text{OH}$ augmente selon l'ordre

méthanol < éthanol < isopropanol[34]. L'isopropanol est décrit comme le meilleur inhibiteur de ces radicaux avec une constante de vitesse $k=1,9\times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, celle du méthanol est $k=1\times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ et le tert-butanol est de $6\times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ [35]. Il est généralement admis que ces alcools n'entrent pas en compétition avec les molécules[36].

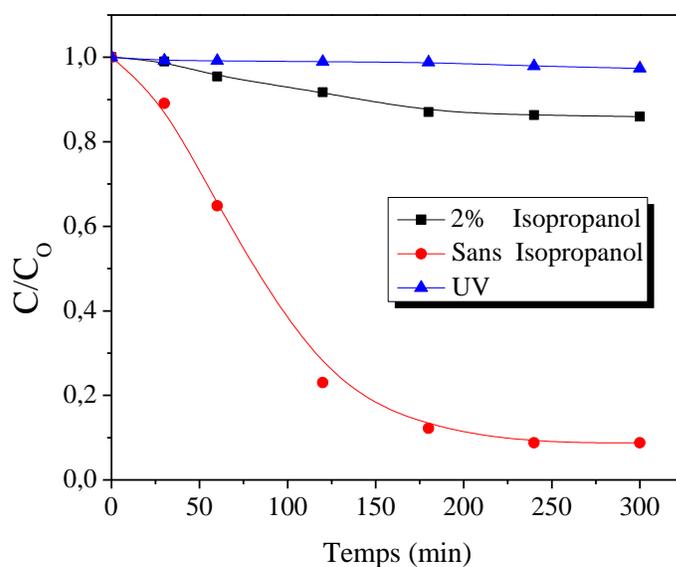


Figure III.26 : Effet de l'isopropanol sur la photodisparition de la bande 476 nm de l'OG en présence de NIO ($1\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$) et l'AO ($2\times 10^{-3}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$).

Pour mieux comprendre le mécanisme de la dégradation, 2 % d'isopropanol (i-PrOH) a été ajouté lors de l'irradiation d'une solution de l'OG $10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ à 365 nm et en présence de NIO, le milieu a été acidifié avec $2\cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de l'AO. L'isopropanol conduit à une diminution notable de la dégradation de l'OG, donc l'inhibition de la dégradation de l'OG

est 90%, cela montre bien l'implication des radicaux $\cdot\text{OH}$ dans le mécanisme de dégradation.

Une diminution partielle de la concentration de l'OG de l'ordre de 10 % provenant de l'attaque à la fois des radicaux $\cdot\text{OH}$ et des trous, ou autres espèces réactives[37].

III.3.2.3.1.7. Effet de l'oxygène

Nous avons travaillé en sa présence et en son absence pour observer son efficacité sur la dégradation photocatalytique de l'OG. Pour cela, dans un premier temps, nous avons effectué la photodégradation de l'OG sous barbotage de l'oxygène dans la solution (milieu oxygéné), 91,98% de l'OG ont disparu au bout de 300 minutes. La photodégradation en milieu désoxygéné a été réalisée en faisant barboter de l'azote dans la solution pendant 20 minutes avant de fermer le réacteur, afin d'éviter tout échange avec le milieu extérieur, 60% de l'OG ont disparu au bout de 300 minute. Les résultats obtenus sont illustrés sur la figure III.27. D'après ces résultats, on remarque que l'oxygène a un effet positif sur le taux de décoloration. En effet, la vitesse de dégradation de l'OG en présence de l'oxygène est beaucoup plus importante que dans le milieu désoxygéné. Nous constatons pour le même temps d'irradiation 5 h, que le rendement est de 92 % pour le milieu oxygéné alors qu'il n'est que de 60 % pour le milieu désoxygéné . Cela peut expliquer par la génération des espèces réactives ($\text{O}_2^{\cdot-}$, H_2O_2 et $\cdot\text{OH}$) dans les solutions aqueuses en présence d'oxygène. Ce résultat est en accord avec nos prévisions puisque lors du processus d'oxydation photochimique, les irradiations émises peuvent directement conduire à une transformation du polluant cible. Un polluant organique (R) est d'abord photo-excité (Équation (III.16)), il pourra par la suite réagir avec l'oxygène dissous dans l'eau (Équation (III.17)) et conduire à la formation de sous-produits (Équation (III.18))[38].

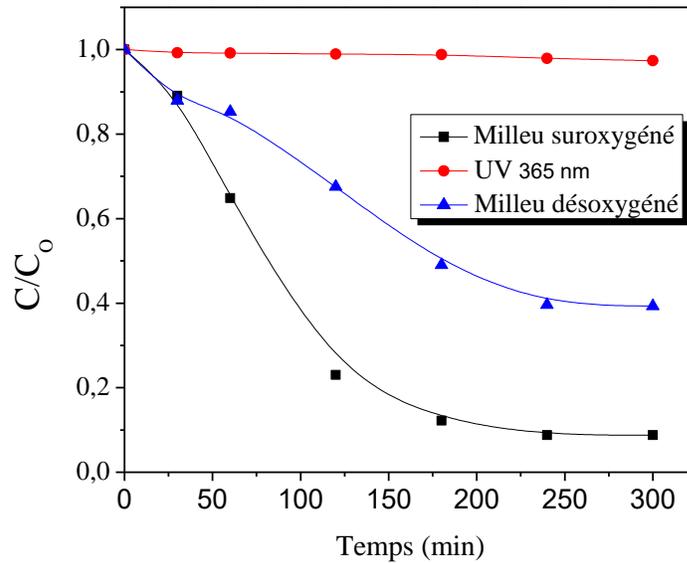


Figure III.27 : Effet de l'oxygène sur le rendement de disparition de la bande 476 nm de l'OG en fonction du temps d'irradiation dans le système optimisé.



III.3.2.3.2.8. Effet des ions inorganiques

Plusieurs ions inorganiques sont susceptibles d'être présents dans les eaux naturelles et les eaux à traiter. De ce fait, ils peuvent participer dans le processus de décontamination, ils agissent soit comme accélérateurs ou inhibiteurs de la vitesse de dégradation des composés organiques.

La présence des ions inorganiques peut réduire la répulsion électrostatique entre les molécules de colorant qui conduit à l'agrégation et les rendent susceptibles à l'attaque des radicaux hydroxyle[39], ces ions organiques et inorganiques, principalement des cations et des anions tels que les nitrates, les chlorures, les sulfates et les carbonates, etc.

[40],[10]. Ainsi dans le but de mieux comprendre l'influence de ces ions sur le processus de décoloration, des expériences ont été effectuées en ajoutant à chaque solution 10^{-4} mol.L⁻¹ de colorant des concentrations des sels d'anion de 10^{-1} mol.L⁻¹, 10^{-2} mol.L⁻¹ et 10^{-3} mol.L⁻¹ à étudier.

➤ **Effet des ions chlorures**

La figure montre que les ions chlorures ont un effet légèrement inhibiteur sur la cinétique de dégradation de l'OG. On peut remarquer que, cet effet est important pour une concentration de 10^{-2} mol.L⁻¹.

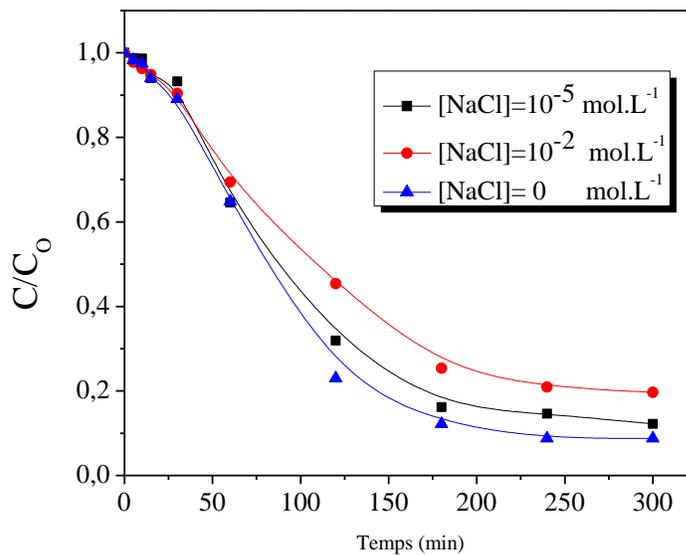


Figure III.28 : Influence des ions chlorures sur la dégradation photocatalytique de l'OG (la bande 476nm) avec une concentration égale à 10^{-4} mol.L⁻¹ dans le système NIO/oxalate ($1 \text{ g.L}^{-1} - 2 \times 10^{-3} \text{ ml.L}^{-1}$).

L'effet d'inhibition des ions chlorures est souvent expliqué par une compétition d'adsorption d'une part, et d'autres par, par le fait que les ions chlorures agissent en tant que pièges à radicaux $\cdot\text{OH}$ (Équations (III.19) et (III.20)), et conduisant à la formation des espèces oxydantes ($E_0(\text{Cl}^{\cdot} / \text{Cl}^-) = 2,5 \text{ V}$) moins performantes que les radicaux $\cdot\text{OH}$ ($E_0 = 2,80 \text{ V}$)[31].

Les anions chlorure peuvent également régir avec les cations de Fe^{2+} (possibilité de former le sel $FeCl_2$ qui précipite selon l'équation III.21, ce qui va empêcher le processus de dégradation de fonctionner à cause de l'absence de l'un de ces constituants en solution.



➤ **Effet des ions sulfates**

L'effet d'ions sulfates sur la dégradation de l'OG a été étudié sous irradiation et en présence de Na_2SO_4 .

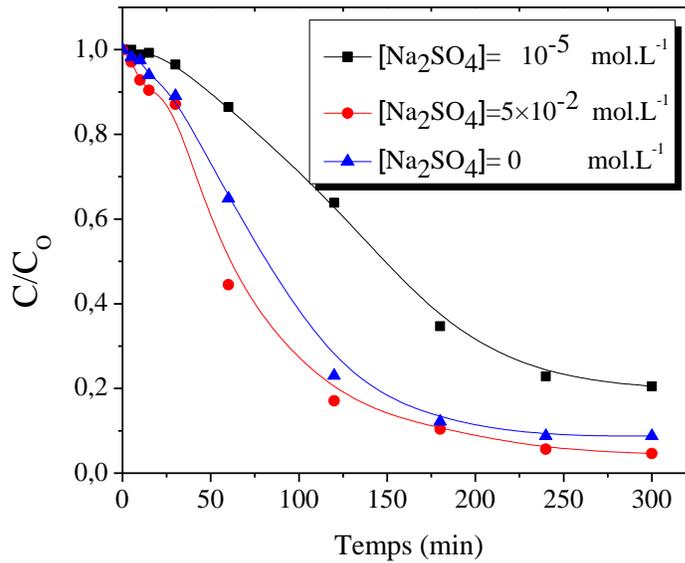


Figure III.29 : Effet des sulfates sur la disparition de la bande 476 nm de l'OG ($10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$) dans le système NIO – oxalate ($1 \text{ g.L}^{-1} - 2 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$), sous UV365nm.

On peut noter que la présence des ions SO_4^{2-} en concentration élevée de $5 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ accélère la vitesse de la réaction photocatalytique de l'OG. Les ions sulfates sont

adsorbés à la surface de NIO et conduisent à la formation des radicaux $\text{SO}_4^{\bullet -}$ (voir les équations) , ce dernier est un oxydant fort ($E_0(\text{SO}_4^{\bullet -} / \text{SO}_4^- = 2,6 \text{ V})$).



La diminution de la concentration en sels ($10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$) engendre une diminution de cet effet accélérateur.

➤ Effet d'ions bicarbonates

L'effet de différentes concentrations en ions bicarbonates sur la dégradation de l'OG est illustré dans la figure III.30.

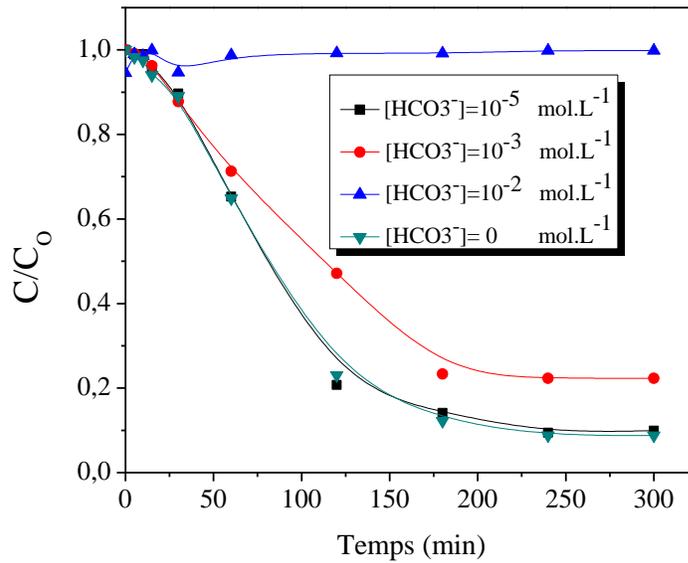


Figure III.30 : Influence des ions bicarbonates sur la dégradation photocatalytique de l'OG (10^{-4} mol.L⁻¹) dans le système NIO– oxalate (1 g.L⁻¹ – 2×10^{-3} mol.L⁻¹). Bande suivie 476nm.

Les résultats obtenus ont montré que les bicarbonates ont un effet inhibiteur pour les concentrations 10^{-3} mol.L⁻¹ et au de là de cette concentration, par contre l'ajout des concentrations 10^{-5} mol.L⁻¹ et 10^{-4} mol.L⁻¹ ne joue aucun rôle dans la dégradation de l'OG.

L'effet inhibiteur pour des fortes concentrations en ions HCO₃⁻, peut être expliqué par :

- Une compétition d'adsorption avec le colorant à la surface de Fe₂O₃.
- Capture des radicaux [•]OH pour produire des radicaux moins réactifs.



Certains auteurs expliquent cet effet d'inhibition par un blocage des sites actifs du catalyseur[41]. Les anions bicarbonates n'ont pas une tendance à former des complexes avec les ions fer dans la solution[42].

➤ **Conclusion**

La taille de l'ion chlorure étant inférieure à celles des groupements sulfates ; pourrait faciliter la diffusion des ions Cl⁻ dans le mélange réactionnel et donc augmenter la probabilité de réagir avec les radicaux hydroxyle et avec les cations de Fe⁺². Donc les ions Cl⁻ ont une très grande affinité avec les radicaux hydroxyle par comparaison avec les ions sulfates et bicarbonates.

III.3.2.3.2.9. Ajout des acides carboxyliques

Afin de voir l'influence des acides carboxyliques : malonique, citrique, tartrique et oxalique dans la dissolution du fer. Des expériences photocatalytiques de l'OG (10⁻⁴ mol.L⁻¹) en présence de 1 g.L⁻¹ de NIO ont été réalisées sous irradiation monochromatique à 365 nm. La phototransformation de l'OG peut être décrite par une cinétique de pseudo premier ordre et les valeurs de la constante de vitesse apparente (k) sont représentées dans le tableau III.8.

Tableau III.8 : Constantes de vitesses apparentes et taux d'élimination de l'OG en présence de 1 g.L⁻¹ NIO et les acides carboxyliques.

| | Taux d'élimination (%) | k (min⁻¹) | R² |
|-------------------------|-----------------------------------|-----------------------------|----------------------|
| Acide oxalique | 92,52 | 9,52×10 ⁻⁴ | 0,98889 |
| Acide citrique | 13,48 | 5,00×10 ⁻⁴ | 0,88547 |
| Acide tartrique | 10,59 | 3,04 ×10 ⁻⁴ | 0,97025 |
| Acide malonique | 20,05 | 7,40×10 ⁻⁴ | 0,97981 |
| Acide succinique | 6,00 | 2,72×10 ⁻⁴ | 0,93996 |

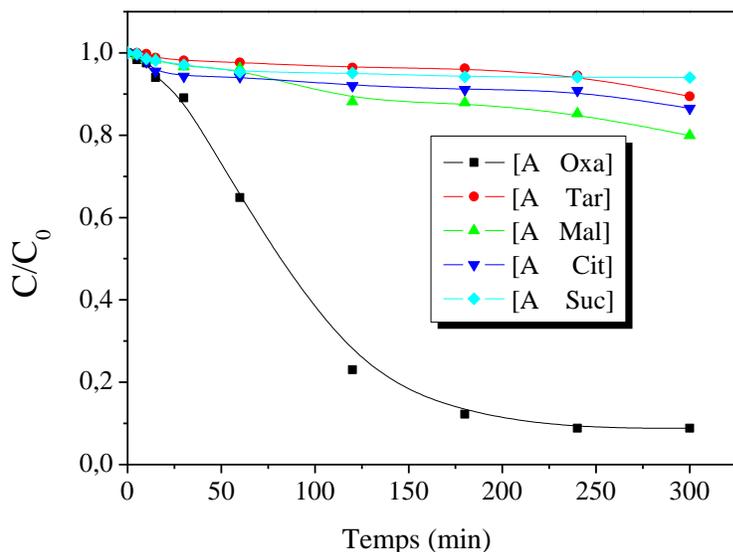
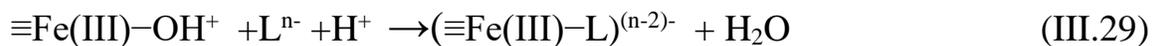


Figure III.31 : Influence des acides carboxyliques sur la dégradation de l'OG (10^{-4} mol.L $^{-1}$), [Acides]= 2×10^{-3} mol.L $^{-1}$ en présence de NIO (1g.L $^{-1}$), $\lambda_{\text{irr}} = 365$ nm. Bande suivie est 476nm.

Il apparaît à partir de la figure III.31 et le tableau III.8 que l'acide oxalique donne la meilleure dégradation, cela est dû à des quantités plus élevées de fer lessivé dans le milieu, par rapport à d'autres acides carboxyliques utilisés, la capacité de dégradation de l'OG des différents acides carboxyliques testés suit l'ordre suivant:

Acide oxalique > Acide malonique > Acide citrique > Acide tartrique > Acide succinique.

L'effet des différents acides carboxyliques peut être expliqué en tenant compte de leur acidité et leur capacité de formation Fe (III) -complexes. Ainsi, selon la littérature, l'agent idéal pour le fer (III), est un ligand favorisant la dissolution qui doit être un acide fort, d'un anion qui est un bon ligand pour le Fe (III). Un composé qui se rapproche de ces exigences est l'acide oxalique qui présente une résistance à l'acide modérée ($pK_{a1} = 1,25$; $pK_{a2} = 4,27$) et forme Fe (III) - complexes de grande stabilité[43],[44]. Dans ces cas, la réaction de dissolution peut être écrite comme suit avec le ligand[45],[17].



III.3.2.3.1.10. Dégradation de l'OG /Lumière solaire/NIO

Afin de réduire le coût de l'énergie lumineuse et la disponibilité d'une plate forme dans notre laboratoire LSTE. Un pilote fonctionnant uniquement à l'énergie solaire, entièrement autonome, a été développé (Figure III.32). La solution synthétique de colorant ($10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$) est pompée vers les tubes en pyrex. La surface totale du catalyseur exposé à la lumière est $1,540 \text{ mw.cm}^{-2}$. La circulation de la solution est assurée par une pompe centrifuge. Le volume total de la solution traitée est de 5 litres (contient 1 g.L^{-1} de NIO et $2 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ AO).



Figure III.32 : Plate forme solaire de LSTE.

Le tableau III.9 regroupe, les constantes apparentes de dégradation photocatalytique ainsi que le rendement de colorant dégradé, dans les conditions naturelles et artificielles.

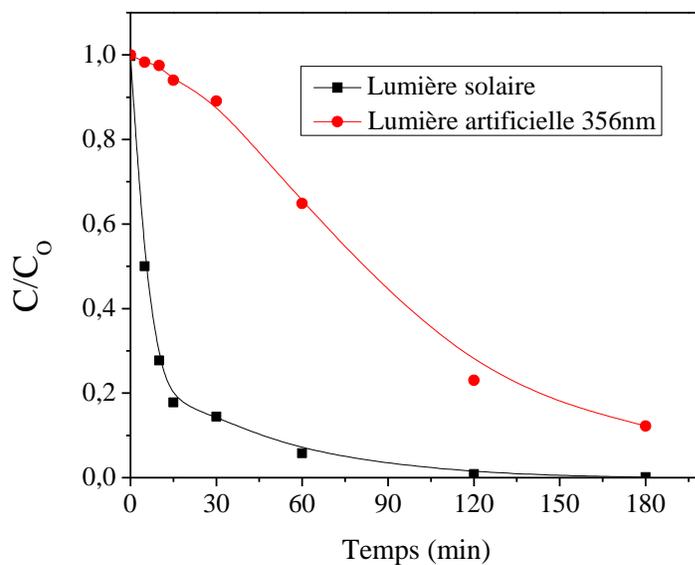


Figure III.33 : Dégradation de l'OG (10^{-4} mol.L⁻¹) en présence d'une suspension de NIO (1 g.L⁻¹) dans un milieu acide (pH =2,78) sous exposition de lumière solaire. Bande suivie est 476 nm.

Ces valeurs montrent que l'efficacité du processus photocatalytique à l'échelle pilote est importante. De point de vue énergétique, le pilote est très intéressant. Le pilote est un réacteur à circulation fermée. La nature des sources d'irradiation est différente entre les deux cas. Le rayonnement solaire possède un très large spectre, regroupant les rayons UV-visibles, infrarouges et autres. Cette accélération de dégradation en lumière solaire est due à la forte absorption de la lumière par l'oxyde de fer naturel.

Tableau III.9 : Constantes apparentes et l'efficacité de traitement d'élimination dans le cas du réacteur de laboratoire et de pilote (solaire).

| Réacteurs | K(min ⁻¹) | R ² | Taux d'élimination |
|----------------------|-------------------------|----------------|--------------------|
| Réacteur laboratoire | 9,52 × 10 ⁻⁴ | 0,9888 | 92,15 |
| Pilote solaire | 4,03 × 10 ⁻² | 0,9762 | 100 |

III.3.2.3.2.11. Étude de la minéralisation

Afin de déterminer la matière oxydable contenue dans un échantillon OG (10⁻⁴ mol.L⁻¹) par chauffage en milieu fortement acide avec une quantité connue de bichromate de potassium dans une éprouvette fermée. Le calcul de la DCO théorique est basé sur la réaction d'oxydation de l'OG qui s'écrit comme suit :



La demande chimique en oxygène théorique (DCO th) peut se calculer par la formule suivante :

$$DCO_{th} = 32000 \times \alpha \times C_{OG}$$

C_{OG} (mol.L⁻¹) : concentration initiale de l'OG est égale à 10⁻⁴ mol.L⁻¹.

α : coefficient stœchiométrique de O₂.

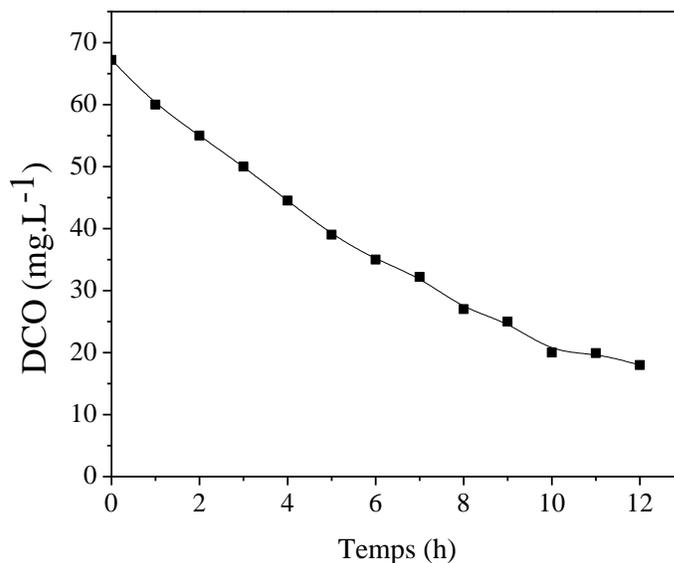


Figure III.34 : Évolution de la DCO en fonction du temps dans le système OG – NIO–AO (10^{-4} mol.L⁻¹, 1g L⁻¹, 2×10^{-3} mol.L⁻¹) à 365 nm, T = 20 ± 1 °C.

Avec une concentration initiale de 10^{-4} mol.L⁻¹, on a une DCO th égale à 67,2 mg (O₂). L⁻¹ qui se rapproche de celle obtenue expérimentalement qui égale à 65,34 mg (O₂) L⁻¹). Après le traitement photochimique, nous avons obtenu les DCO à différents temps de traitement. Les expériences ont été effectuées dans le système OG – oxyde de fer naturel (10^{-4} mol.L⁻¹ – 1 g.L⁻¹) en présence de l'acide oxalique (2×10^{-3} mol.L⁻¹) et sous irradiation à 365 nm. La valeur initiale de la DCO contient à la fois l'OG et l'acide oxalique. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure III.34. Le taux de minéralisation est de l'ordre de 80 % pour l'OG au bout de 12 heures d'irradiation.

III.3.2.3.2.12. Comparaison des procédés étudiés en milieu hétérogène

Afin de voir le processus photocatalytique hétérogène le plus efficace pour cette étude, un histogramme est présenté ci-dessous. Nous avons pris les conditions optimales, la concentration en acide oxalique est de 2×10^{-3} mol.L⁻¹, et de 1 g.L⁻¹ pour le NIO et les taux de dégradation sont pris après 5 heures de réaction.

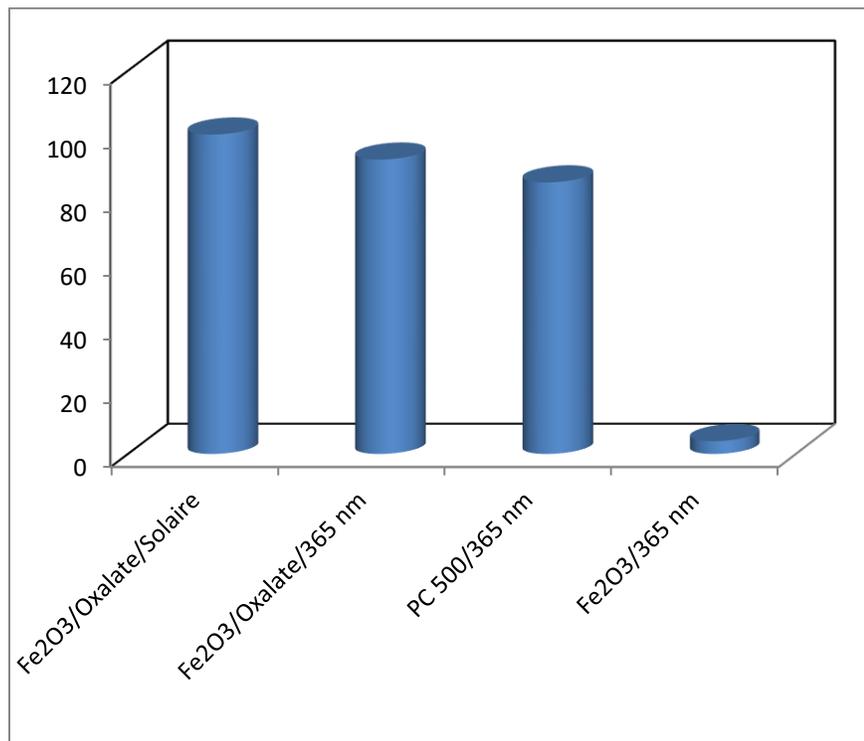


Figure III.35 : Comparaison des différents procédés en milieu hétérogène
[OG] = 10^{-4} mol.L⁻¹ ; [AO]= 10^{-3} mol.L⁻¹ ; [NIO] = 1 g. L⁻¹.

D'après les résultats présentés sur la figure III.35, la meilleure dégradation de l'OG a été réalisée dans le système NIO/AO/lumière solaire. Ce résultat montre l'efficacité du système utilisant directement des matières naturelles, l'oxyde de fer et l'acide oxalique ainsi que l'énergie solaire pour décomposer les polluants organiques.

III.3.2.3.2.13. Conclusion

Sur la base de cette étude, nous concluons que : L'oxyde de fer naturel (NIO) a une activité photocatalytique importante. Les essais effectués dans un réacteur au laboratoire montrent l'efficacité du processus like -photo fenton OG/Fe₂O₃/Oxalate/UV à dégrader le colorant OG. Différents paramètres ont été étudiés afin d'évaluer leur influence sur la décoloration des solutions. Le rendement de décoloration dépend de la masse du

catalyseur, de la concentration initiale en colorant, du temps d'irradiation et de la présence de l'oxygène et le pH du milieu, mais reste peu affecté par la variation de la température des solutions photocatalysées. En effet : l'irradiation naturelle améliore davantage le rendement et la vitesse de décoloration ; le taux de décoloration augmente en fonction du temps et peut atteindre 100% au bout de 3 h d'irradiation. L'augmentation de la concentration initiale du colorant diminue le rendement de décoloration. La présence de l'oxygène dans le milieu favorise la dégradation du colorant OG. Les essais photocatalytiques en présence des acides carboxyliques montrent bien l'efficacité de l'oxalate en tant que bon ligand pour les ions ferriques. L'effet des autres paramètres sur le rendement de décoloration tels que les sels, présents dans les rejets de textile, ont été également évalué.

Références bibliographiques

- [1] Merouani, D.R., *Traitement de colorants azoïque et anthraquinonique par procédés d'oxydation avancée (POA)*. 2011, Lille 1.
- [2] Chenini, H., *Etude de la dégradation par voie photochimique de Polluant organique «orange G» en milieu aqueux homogène et hétérogène*. 2012.
- [3] Chu, W. and S. Tsui, *Modeling of photodecoloration of azo dye in a cocktail photolysis system*. Water research, 2002. **36**(13): p. 3350-3358.
- [4] Behnajady, M., N. Modirshahla, and M. Shokri, *Photodestruction of Acid Orange 7 (AO7) in aqueous solutions by UV/H₂O₂: influence of operational parameters*. Chemosphere, 2004. **55**(1): p. 129-134.
- [5] Malato, S., Fernandez, P., Maldonado, M., Blanco, J. and Gernjak, W., *Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: recent overview and trends*. Catalysis Today, 2009. **147**(1): p. 1-59.
- [6] Robert, D., Parra, S., Pulgarin, C., Krzton, A. and Weber, J.V., *Chemisorption of phenols and acids on TiO₂ surface*. Applied Surface Science, 2000. **167**(1-2): p. 51-58.
- [7] Guillard, C., Lachheb, H., Houas, A., Ksibi, M., Elaloui, E. and Herrmann, J., *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*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2003. **158**(1): p. 27-36.
- [8] Amalric, L., Guillard, C., Blanc, B. and Pichat, Pierre, *Correlation between the photocatalytic degradability over TiO₂ in water of meta and para substituted methoxybenzenes and their electron density, hydrophobicity and polarizability properties*. Water Research, 1996. **30**(5): p. 1137-1142.
- [9] Chu, W., W. Choy, and T. So, *The effect of solution pH and peroxide in the TiO₂-induced photocatalysis of chlorinated aniline*. Journal of hazardous materials, 2007. **141**(1): p. 86-91.
- [10] Salhi, A., Aarfane, A., Tahiri, S., Khamliche, L., Bensitel, M., Bentiss, F. and El Krati, M., *Study of the photocatalytic effect of the Ti-doped hydroxyapatite in the degradation of methylene blue solution*. Mediterranean Journal of Chemistry, 2015. **4**(1): p. 59-67.
- [11] El Krati, M., *Etat de l'environnement de la ville d'El Jadida. Etude de la traitabilité des rejets liquides de textiles*. 2000, Thèse de doctorat d'état, Université Abou Chouaib Eddoukkali, Maroc.

- [12] Parsons, S., *Advanced oxidation processes for water and wastewater treatment*. 2004: IWA publishing.
- [13] Carrier, M., Perol, N., Herrmann, J.M., Bordes, C., Horikoshi, S., Paise, J.O., Baudot, R and Guillard, C, *Kinetics and reactional pathway of Imazapyr photocatalytic degradation Influence of pH and metallic ions*. Applied Catalysis B: Environmental, 2006. **65**(1-2): p. 11-20.
- [14] Sulzberger, B. and H. Laubscher, *Reactivity of various types of iron (III)(hydr) oxides towards light-induced dissolution*. Marine Chemistry, 1995. **50**(1-4): p. 103-115.
- [15] Torres, R., M.A. Blesa, and E. Matijević, *Interactions of metal hydrous oxides with chelating agents: VIII. Dissolution of hematite*. Journal of colloid and interface science, 1989. **131**(2): p. 567-579.
- [16] Cornell, R. and P. Schindler, *Photochemical dissolution of goethite in acid/oxalate solution*. Clays Clay Miner, 1987. **35**(5): p. 347-352.
- [17] Blesa, M.A., Marinovich, H., Baumgartner Erwin C and Maroto, Alberto JG , *Mechanism of dissolution of magnetite by oxalic acid-ferrous ion solutions*. Inorganic Chemistry, 1987. **26**(22): p. 3713-3717.
- [18] Taxiarchou, M., Panias, D ., Douni, I., Paspaliaris, I .and Kontopoulos ,A, *Dissolution of hematite in acidic oxalate solutions*. Hydrometallurgy, 1997. **44**(3): p. 287-299.
- [19] Panias, D., Taxiarchou, M., Paspaliaris, I .and Kontopoulos ,A, *Mechanisms of dissolution of iron oxides in aqueous oxalic acid solutions*. Hydrometallurgy, 1996. **42**(2): p. 257-265.
- [20] Mammeri, L., *Degradation photocatalytique du 1-naphtol en presence d'oxyde de fer naturel chromophore et de tio2 en solution aqueuse*. These en Doctorat en Science 2016: p. 217.
- [21] Waite, T.D. and F.M. Morel, *Photoreductive dissolution of colloidal iron oxide: Effect of citrate*. Journal of Colloid and Interface Science, 1984. **102**(1): p. 121-137.
- [22] Balmer, M.E. and B. Sulzberger, *Atrazine degradation in irradiated iron/oxalate systems: effects of pH and oxalate*. Environmental Science & Technology, 1999. **33**(14): p. 2418-2424.
- [23] Sedlak, D.L. and J. Hoigné, *The role of copper and oxalate in the redox cycling of iron in atmospheric waters*. Atmospheric Environment. Part A. General Topics, 1993. **27**(14): p. 2173-2185.
- [24] Safarzadeh-Amiri, A., J.R. Bolton, and S.R. Cater, *Ferrioxalate-mediated photodegradation of organic pollutants in contaminated water*. Water Research, 1997. **31**(4): p. 787-798.

- [25] Litter, M.I., Baumgartner, E.C., Urrutia, G.A. and Blesa, M , *Photodissolution of iron oxides. 3. Interplay of photochemical and thermal processes in maghemite/carboxylic acid systems*. Environmental science & technology, 1991. **25**(11): p. 1907-1913.
- [26] Siffert, C. and B. Sulzberger, *Light-induced dissolution of hematite in the presence of oxalate. A case study*. Langmuir, 1991. **7**(8): p. 1627-1634.
- [27] Mazellier, P. and B. Sulzberger, *Diuron degradation in irradiated, heterogeneous iron/oxalate systems: the rate-determining step*. Environmental science & technology, 2001. **35**(16): p. 3314-3320.
- [28] Li, F., Li, X.Z., Li, X.M., Liu, T.X and Dong, J , *Heterogeneous photodegradation of bisphenol A with iron oxides and oxalate in aqueous solution*. Journal of colloid and interface science, 2007. **311**(2): p. 481-490.
- [29] Lunar, L., Sicilia, D., Rubio, S., Perez, B.D., and Nickel, U , *Degradation of photographic developers by Fenton's reagent: condition optimization and kinetics for metol oxidation*. Water Research, 2000. **34**(6): p. 1791-1802.
- [30] Salhi, A., Aarfane ,A., Tahiri, S., Khamliche ., Bensitel, M., Rafqah, S ., Benzidia, N and El Krati, M , *Préparation et évaluation de l'efficacité photocatalytique du Hydroxyapatite-Titane vis-à-vis du colorant Acide Orange 7 en milieu aqueux (Preparation and photocatalytic efficiency evaluation of Hydroxyapatite-Titanium toward Orange Acid 7 dye in aqueous medium)*.
- [31] Lan, Q., Liu, H., Li, F., Zeng, F and Liu, C , *Effect of pH on pentachlorophenol degradation in irradiated iron/oxalate systems*. Chemical engineering journal, 2011. **168**(3): p. 1209-1216.
- [32] Belaidi, S., Sehili, T ., Mammeri, L. and Djebbar, K., *Photodegradation kinetics of 2, 6-dimethylphenol by natural iron oxide and oxalate in aqueous solution*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2012. **237**: p. 31-37.
- [33] Atheba, G.P., *Traitement des eaux par action combinée de la photocatalyse solaire et de l'adsorption sur charbon actif: conception et réalisation du procédé*. 2009, Metz.
- [34] Qourzal, S., Tamimi , M ., Assabbane, A. and Ait-Ichou, Y, *Influence de certains ions inorganiques, de l'éthanol et du peroxyde d'hydrogène sur la photominéralisation du β -naphthol en présence de TiO_2* . Comptes Rendus Chimie, 2007. **10**(12): p. 1187-1194.
- [35] Nie, M., Q. Wang, and G. Qiu, *Enhancement of ultrasonically initiated emulsion polymerization rate using aliphatic alcohols as hydroxyl radical scavengers*. Ultrasonics sonochemistry, 2008. **15**(3): p. 222-226.
- [36] Buxton, G.V., Greenstock, C., Helman, W.P and Ross, A , *Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl*

- radicals ($\cdot OH/\cdot O^-$ in aqueous solution. Journal of physical and chemical reference data, 1988. **17**(2): p. 513-886.
37. Yang, S., Lou, L., Wang, K and Chen, Y, *Shift of initial mechanism in TiO₂-assisted photocatalytic process*. Applied Catalysis A: General, 2006. **301**(2): p. 152-157.
- [38] Richard, C., *Regioselectivity of oxidation by positive holes (h⁺) in photocatalytic aqueous transformations*. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 1993. **72**(2): p. 179-182.
- [39] Zaviska, F., Drogui, P., Mercier G. and Blais, JF, *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/Journal of Water Science, 2009. **22**(4): p. 535-564.
- [40] Dong, Y., Chen, J., Li, C and Zhu, H, *Decoloration of three azo dyes in water by photocatalysis of Fe (III)-oxalate complexes/H₂O₂ in the presence of inorganic salts*. Dyes and Pigments, 2007. **73**(2): p. 261-268.
- [41] Calvet, R., *Le sol: propriétés et fonctions*. Vol. 2. 2003: France Agricole Editions.
- [42] Ohno, T., et al., *Morphology of a TiO₂ photocatalyst (Degussa, P-25) consisting of anatase and rutile crystalline phases*. Journal of Catalysis, 2001. **203**(1): p. 82-86.
- [43] Riga, A., Soutsas, K., Ntampeglitis, K., Karayannis, V., Papapolymerou, G, *Effect of system parameters and of inorganic salts on the decolorization and degradation of Procion H-exl dyes. Comparison of H₂O₂/UV, Fenton, UV/Fenton, TiO₂/UV and TiO₂/UV/H₂O₂ processes*. Desalination, 2007. **211**(1-3): p. 72-86.
- [44] Chiarizia, R. and E. Horwitz, *New formulations for iron oxides dissolution*. Hydrometallurgy, 1991. **27**(3): p. 339-360.
- [45] Ambikadevi, V. and M. Lalithambika, *Effect of organic acids on ferric iron removal from iron-stained kaolinite*. Applied Clay Science, 2000. **16**(3-4): p. 133-145.

IV.1. Effet de l'ozone sur une solution aqueuse de l'OG

L'ozonation de l' OG a montré que les effluents chargés réagissent différemment selon leur composition[1-3]. Les rejets contenant des colorants dispersés et soufrés sont particulièrement difficiles à décolorer[4]. Pour avoir une idée sur l'efficacité de l'ozonation, une solution aqueuse de l'OG $[10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}]$ est mise en contact avec un débit d'ozone égal à 600 mg/h pendant 30 minutes (Figure IV.1).

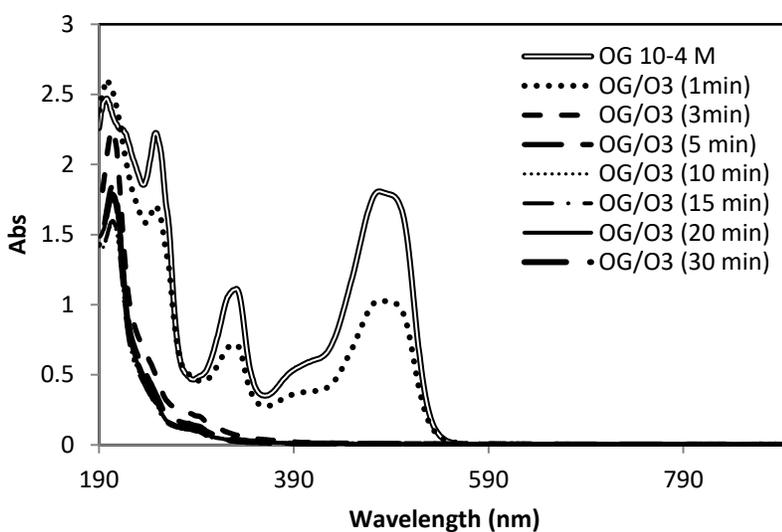


Figure IV.1: Variation de l'absorbance de l'OG en fonction de la longueur d'onde à différent temps d'ozonation. Débit d'ozone=600 mg/h ; $[\text{OG}]=10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$; $V = 20\text{mL}$; $\text{pHi} = 7,7$.

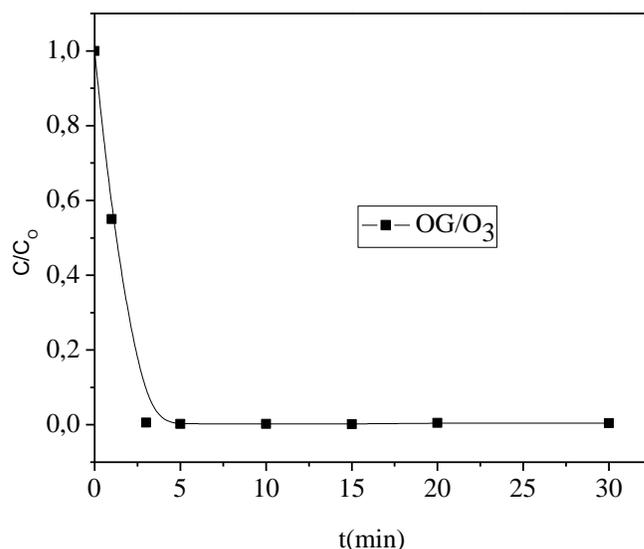


Figure IV.2: Cinétique d'ozonation sans catalyseur au pH intrinsèque, concentration de l'OG : 10^{-4} mol.L⁻¹, T=20 °C et débit d'ozone=600 mg/h.

La figure IV.1 montre que le spectre d'absorption de la solution aqueuse de l'OG est caractérisé par une bande dans le domaine du visible, localisée à un maximum égale à 476 nm et par d'autres bandes dans le domaine ultraviolet situées à 421 nm, 350 nm, 259 nm respectivement.

On constate après 3 minutes d'ozonation, une disparition totale de la bande visible, ce qui nous laisse penser à une attaque rapide et directe par l'ozone sur le groupement azoïque (-N=N-) de cette molécule ce qui conduit à une disparition rapide des chromophores dans la structure du colorant. D'autre part, cette figure montre une bande résistante à 259 nm ce qui confirme bien la formation du fragment aromatique de la molécule mère et des intermédiaires qui absorbe à cette longueur d'onde. Par ailleurs, et comme le présente la figure IV.2, une décoloration de 99% est atteinte après seulement 3 minutes d'ozonation de la bande intense. Ceci peut être expliqué par l'attaque électrophile de l'ozone moléculaire sur le groupement chromophore (-N=N-) de cette molécule et responsable de la couleur de la molécule[2]. Mais l'ozonation seule conduite à une minéralisation limitée de l'OG avec des traces de l'acide oxalique moins de 1% en poids de la quantité initiale de l'OG persistaient même après 180 minutes d'ozonation[5].

IV.1.1. Evolution du pH dans l'ozonation de l'OG

Tableau IV.1: Le pH final mesuré après ozonation d'une solution de l'OG (10^{-4} mol.L⁻¹) au bout de 25 minutes.

| Temps d'ozonation (min) | pH final |
|----------------------------|----------|
| 0 | 7,73 |
| 1 | 5,44 |
| 3 | 4,02 |
| 5 | 3,95 |
| 15 | 3,08 |
| 25 | 3,20 |

Nous remarquons d'après le tableau IV.1, une diminution remarquable du pH dès la première minute du traitement, pour se stabiliser pendant le reste de l'expérience à une valeur voisine de 3. Ces résultats confirment bien que les premières attaques de l'ozone étaient sur le groupement azo pour donner naissance à l'azote ammoniacal (NH_4^+), ainsi que des sous produits à caractères acides formés suite à l'ouverture des cycles aromatiques. **Guandao et al. [6]** ont expliqué la diminution progressive du pH lors de la dégradation photocatalytique du vert de malachite par la formation des intermédiaires à caractères acides. D'autre part, la stabilisation du pH pendant le reste du temps de traitement prouve la persistance des intermédiaires à l'ozone (Tableau IV.2).

Tableau IV.2: Liste des intermédiaires de l'ozonation de l'OG en absence de catalyseurs.

| Le nom chimique | Formule Moleculaire | [M-H] ⁻ | Masse observée | PPM erreur | TR |
|---------------------------------|---|--------------------|----------------|------------|---------|
| Orange G | C ₁₆ H ₁₀ N ₂ O ₇ S ₂ | 407.0013 | 407.0008 | 1.3 | 5.9 |
| Orange G + O | C ₁₆ H ₁₀ N ₂ O ₈ S ₂ | 422.9962 | 422.9967 | 1.1 | 5.8 |
| Orange G + 2O | C ₁₆ H ₁₀ N ₂ O ₉ S ₂ | 438.9911 | 438.9925 | 3.1 | 5.8 |
| Orange G + 3O | C ₁₆ H ₁₀ N ₂ O ₁₀ S ₂ | 454.9861 | 454.9874 | 3,1 | 5.4-5.5 |
| Link to article | C ₁₆ H ₁₀ SO ₄ N ₂ | 325.0289 | 325.0283 | 1.7 | 6.9 |
| Acide phetalique | C ₈ H ₆ O ₄ | 165.0193 | 165.0197 | 2.2 | 4.1 |
| Catechol | C ₆ H ₆ O ₂ | 109.0295 | 109.0295 | 0 | 5.1 |
| Hydroquinone | C ₆ H ₆ O ₂ | 109.0295 | - | - | - |

IV.2. Ozonation catalytique de l'Orange G

Malgré sa faible solubilité dans les milieux aqueux, l'ozone a un potentiel d'oxydation et de désinfection important, plus particulièrement en présence de catalyseurs solides. Ces derniers ont rapidement gagné en intérêt au détriment des catalyseurs dissous, connus pour être des sources additionnelles de contamination de l'eau[7,8]. On sait que les catalyseurs solides favorisent les deux phénomènes de surface, où l'adsorption devrait jouer un rôle clé[9,10]. par conséquent, des surfaces spécifiques élevées et de grandes tailles de pores pour une diffusion facile des réactifs et des produits sont sans aucun doute des exigences essentielles pour des catalyseurs solides efficaces[11].

Parmi la grande variété de catalyseurs solides étudiés jusqu'ici, les zéolithes et des minéraux argileux échangés par ions avec des cations métalliques de transition[12], [13], et du charbon actif[14-16] en ozonation. Les silices pures n'ont guère été étudiées[5], en raison de leur activité catalytique limitée due à l'absence de charge de surface permanente et de capacité d'échange cationique (CEC). Lorsqu'il est très cristallin

comme le SBA-16 qui appartient à la famille Santa Barbara amorphe, l'absence de défauts de réseau peut également contribuer à l'activité catalytique limitée[17]. Cependant, la structure 3-D bien ordonnée[18- 22] mesoporosité élevée et uniforme qui peut compenser ces lacunes en permettant une diffusion aisée de l'ozone et des espèces biologiques.

La combinaison SBA-16 avec NIO comme source de cation Fe^{3+} serait une voie intéressante à explorer[7]. L'étude préliminaire du système OG/ catalyseur (NIO,SBA-16) à été faite, les résultats montrent que l'adsorption de l'OG sur la surface des deux catalyseurs est inférieure à 5%, cela confirme que il y a pas d'adsorption. Les 5% rentrent dans l'intervalle d'erreur des manipulations.

L'étude de l'ozonation de l'OG a été réalisée en présence de catalyseurs, le SBA-16 purement silicique et le NIO, ses structures cristallines cubiques et rhomboédriques respectivement.

En présence d'une gramme du catalyseur, 20 ml de la solution de l'OG est attaquée par l'ozone pendant une durée de temps fixe de 30 minutes. Les substrats après ozonation sont analysés par spectrométrie UV-Vis. Les spectres UV-Vis des résultats d'ozonation du substrat OG en à $pH < 4$ illustrés dans les figures IV.3 et IV.4 .

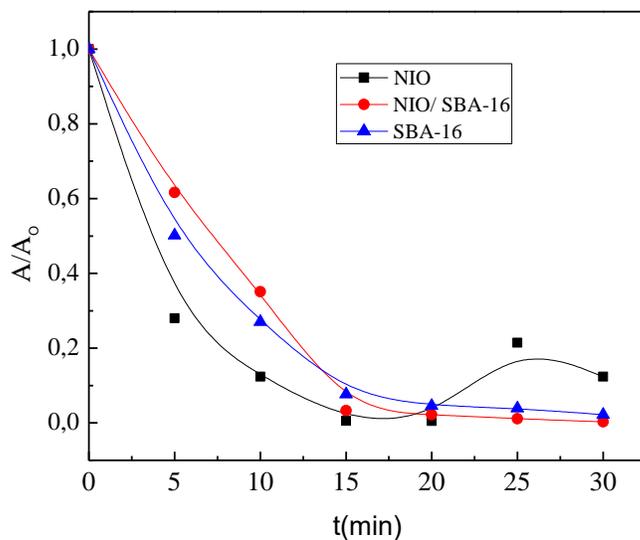


Figure IV.3: Ozonation de l'OG (10^{-4}mol.L^{-1}) en utilisant 1g.L^{-1} le NIO, SBA-16 à 476 nm. pH=3,80.

En présence des catalyseurs, le procédé d'ozonation semble se déclencher par une décomposition significative de l'OG. Pendant les 30 minutes, toutes les absorbances UV-Vis de l'OG s'appauvrissent considérablement dépendamment du catalyseur utilisé (Figure IV. 3 et IV.4). Au cours de cette période d'ozonation en utilisant les catalyseurs NIO/SBA-16, les rendements de conversion de l'OG est presque total par rapport à d'autres systèmes tel que NIO/O₃ et SBA-16/O₃ (Figure IV.4).

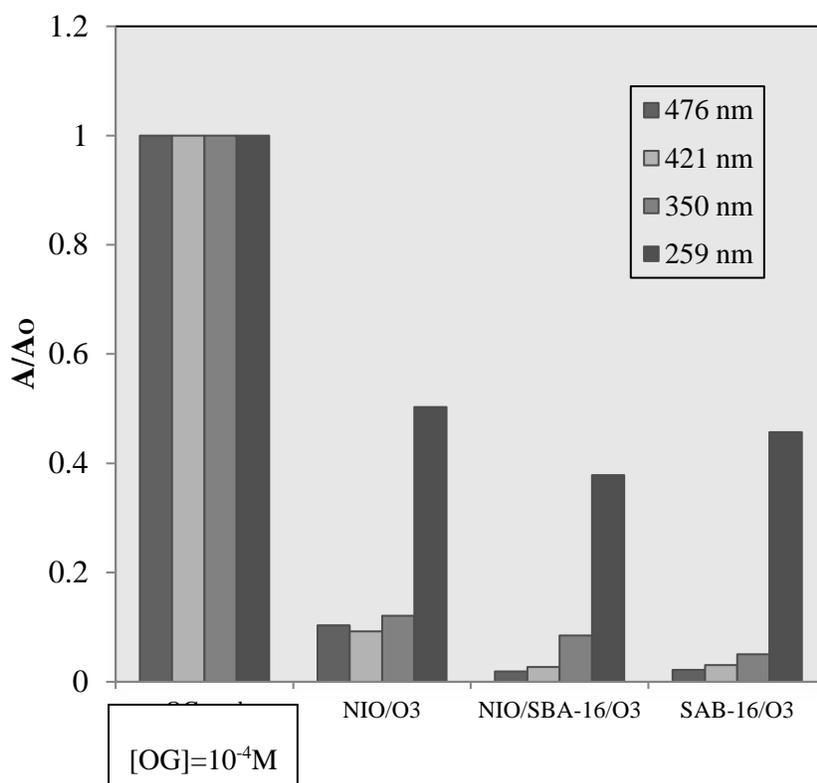


Figure IV.4 : Absorbance relative des bandes UV -Vis de l'OG après ozonation avec et sans catalyseur. Temps d'ozonation : 30 min ; quantité de catalyseur calciné : 1 g.L⁻¹, volume de la solution : 20 ml, pH=3,80 ; concentration de l'OG=10⁻⁴ mol.L⁻¹.

Le système NIO/SBA-16/O₃ montre une efficacité notable dans l'élimination des bandes de l'OG. Ceci a été attribué aux changements autour de la liaison azoïque et à la dégradation complète des groupes chromophores communs de l'OG et de ses premiers dérivés[23,24]. Le NIO ou le SBA-16 seul produisait un rapport A/A₀ supérieur à celui du mélange (NIO/SBA), suggérant une forte interaction entre ces deux catalyseurs. Cette interaction est influencée par le pH du milieu.

IV.3. Evolution du pH sur la dégradation de l'OG en présence d'ozone

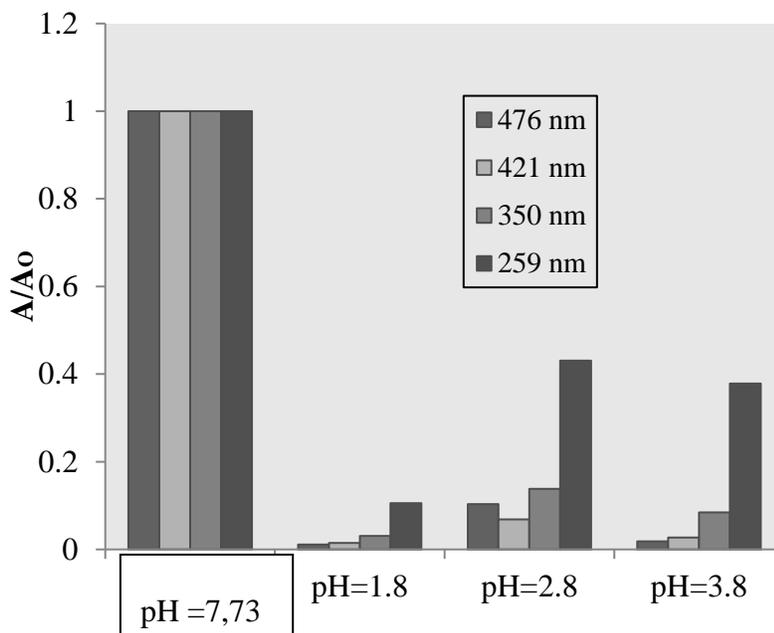


Figure I. 5: Absorbance relative en fonction de la quantité de NIO/SBA-16 .Temps d'ozonation : 30 min ; concentration initiale d'OG : 10^{-4} mol.L⁻¹; le volume de la solution: 20 ml, pH varie de 1,80 à 3,80.

Le suivi du pH au cours du temps d'ozonation a été aussi enregistré (Figure IV.5). L'augmentation du pH au-delà de 2-3 s'est révélée préjudiciable, probablement en empêchant la dissolution du NIO. La quantité de Fe³⁺ à pH= 2,0 s'est révélée beaucoup plus élevée que celle des pH plus élevés, en accord avec d'autres données[25-27]. Cela prédit un effet bénéfique du mélange NIO-SBA-16 dans des milieux suffisamment acides, qui sont censés générer une quantité élevée de complexe Fe³⁺ -oxalate en dessous du pH ~ 2,5. Cependant, l'augmentation inévitable du pH pendant l'ozonation devrait contribuer à l'atténuation de l'ozonation dans le temps. Des ajustements continus du pH pendant l'ozonisation sont nécessaires, mais cela n'est pas envisageable pour des raisons technologiques et économiques.

IV.4. Effet de la masse du catalyseurs

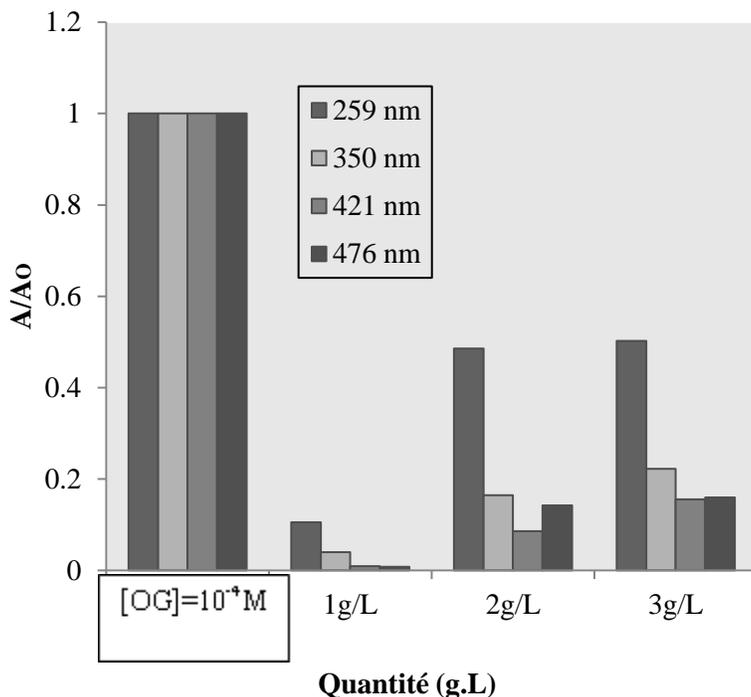


Figure IV. 6: Absorbance relative en fonction de la quantité de NIO/SBA-16 .Temps d'ozonation : 30 min ; concentration initiale d'OG : 10^{-4} mol.L⁻¹; volume de la solution: 20 ml, pH= 1,80.

Dans le but d'étudier l'effet de la masse de mélange du catalyseur (NIO/SBA-16) sur la cinétique de dégradation de l'OG, des masses variant de 1 à 3 g/L ont été utilisées. L'effet de la masse du catalyseur sur l'efficacité de la décoloration est présenté sur la figure IV.6. L'addition de 1g.L⁻¹ de NIO/SBA-16 induit une amélioration significative du rendement de conversion. Cet effet bénéfique de faible concentration de catalyseur en corrélation avec le pH acide (1,8) a déjà été rapporté pour les catalyseurs argileux [14,28,29]. Une combinaison de dissolution de NIO et de protonation au silanol doit être impliquée. Ceci peut être expliqué par l'apparition de la valeur optimale de ces deux paramètres et par le comportement spécifique des groupes silanol de SBA-16 autour de pH =2 en raison de leur point de charge nulle (PCZ) de 2,0. À pH > PZC, la surface a une charge négative nette, et se comporte comme un polyanion qui attire des cations tels que

Fe^{3+} . À $\text{pH} < \text{ZPC}$, la surface a une charge positive nette qui attire les anions tels que les alkylates (oxalate).

Une concentration élevée de SBA favorise une interaction silanol-silanol nuisible et une coagulation par des ponts H dépendant du pH, tandis qu'une faible concentration de SBA réduit les interactions Fe^{3+} -silanol et oxalate, comme rapporté précédemment [17,28, 29]. Afin de confirmer les influences entre les paramètres, une modélisation a été faite.

IV.5. Modélisation de l'ozonation pour l'évaluation des interactions

L'ozonation dans l'eau à température ambiante a été comparativement étudiée en présence de NIO, SBA-16, et leur mélange comme catalyseurs. Le rendement de dégradation de OG a été évalué par des mesures UV-Vis et LC-MS. En outre, l'ozonation catalysée par l'aluminosilicate a révélé des effets individuels forts du pH et de la concentration du catalyseur[30], mais les interactions des paramètres ont rarement été évaluées à ce jour. Un objectif judicieux pour atteindre cet objectif réside dans une modélisation utilisant une conception factorielle 3^k des tentatives d'ozonation. Les interactions du pH initial, du temps d'ozonation et de la concentration du catalyseur ont été corrélées avec les données cinétiques et discutées en termes de contributions de la réaction d'ozonation et de l'adsorption.

Les résultats des interactions de paramètres ont été obtenus à travers trois 3^3 conceptions factorielles d'expériences en utilisant NIO, SBA-16 seuls et 1:1 en poids/poids NIO/SBA-16. Ainsi, 27 essais d'ozonation ont été effectués à 25 °C pour chaque catalyseur en faisant varier le pH initial de la solution OG (X_1), du temps d'ozonation (X_2) et de la concentration du catalyseur (X_3) autour des valeurs optimales précédemment évaluées pour la minéralisation totale de l'acide oxalique, considérée comme une référence[13] (Tableau IV.3).

Autour de $\text{pH}=2,8$, SBA-16 devrait afficher une grande stabilité, tandis que le NIO devrait se dissoudre partiellement en cation Fe^{3+} . En dépit de son activité catalytique plus faible par rapport au cation Fe^{2+} , Fe^{3+} est censé générer des complexes

Fe^{3+} -alkylates avec une forte réactivité envers l'ozone dans des conditions acides[31].

Tableau IV.3 : Gammes de variation paramétrique pour la conception factorielle 3^3 à

$T = 20\text{ }^\circ\text{C}$

| Paramètre | Symbole (variable codée) | Niveaux de variation ^a | | |
|---|--------------------------------|-----------------------------------|------------|--------------|
| | | Minimum (-1) | Centre (0) | Maximum (+1) |
| pH initial | X_1 | 1.8 | 2.8 | 3.8 |
| Temps d'ozonation (min) | X_2 | 5 | 15 | 25 |
| ^b Concentration du catalyseur (g/L) | X_3 | 1 | 2 | 3 |

(^a): la valeur codée du niveau de variation pour exprimer la valeur réduite (Non dimensionnelle).

(^b): La concentration du mélange NIO/SBA-16 1: 1 en poids dans 20 ml d'une solution de $10^{-4}\text{ mol.L}^{-1}$ OG. Dose d'ozone: 600 mg h^{-1} à $20\text{ }^\circ\text{C}$.

Les données fournies par les 27 expériences (Tableau IV.2) ont permis de modéliser séparément les variations de A/A_0 pour chaque bande UV-Vis de OG (Y1, 2, 3, 4, 5) et de pH final (Y6) séparément pour les trois catalyseurs en utilisant un le polynôme du second ordre de Taylor[32]. Trois tentatives supplémentaires au point central (0,0,0) ont permis d'estimer l'erreur moyenne dans la valeur de chaque coefficient, sur la base de la variance aléatoire. La précision du modèle a été estimée à l'aide du test t de Student classique et des tests de Fisher [13].

Tableau IV.4 : Relative absorbance ($Y_{1, 2, 3, 4, 5}$) de l'OG for 259, 270,331,421,476nm respectivement et le pH final mesuré (Y_6) pour les catalyseurs du système NIO, SBA-16 C et NIO-SBA-16.

| Facteur | Fonctions de réponse pour l'ozonation d'Orange-G avec différents catalyseurs * | | | | | | | | | | | | | | | | |
|---------|--|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| | NIO | | | | | | SBA-16 | | | | | | NIO- SBA-16 | | | | |
| | Y_1 | Y_2 | Y_3 | Y_4 | Y_5 | Y_6 | Y_1 | Y_2 | Y_3 | Y_4 | Y_5 | Y_6 | Y_1 | Y_2 | Y_3 | Y_4 | Y_5 |
| -1 | 0.43 | 0.61 | 0.09 | 0.06 | 0.01 | 1.80 | 0.34 | 0.83 | 0.27 | 0.28 | 0.17 | 1.85 | 0.90 | 1.11 | 0.27 | 0.30 | 0.10 |
| 0 | 0.45 | 0.66 | 0.10 | 0.06 | 0.01 | 1.81 | 0.57 | 0.75 | 0.18 | 0.20 | 0.08 | 1.93 | 0.86 | 1.07 | 0.32 | 0.31 | 0.20 |
| 1 | 0.65 | 0.87 | 0.33 | 0.45 | 0.21 | 1.76 | 0.34 | 0.91 | 0.26 | 0.31 | 0.14 | 1.87 | 0.96 | 1.14 | 0.45 | 0.43 | 0.30 |
| -1 | 0.20 | 0.33 | 0.05 | 0.02 | 0.01 | 1.79 | 0.15 | 0.27 | 0.07 | 0.06 | 0.02 | 1.89 | 0.38 | 0.62 | 0.13 | 0.10 | 0.00 |
| 0 | 0.18 | 0.32 | 0.08 | 0.12 | 0.04 | 1.89 | 0.17 | 0.31 | 0.07 | 0.06 | 0.01 | 1.88 | 0.70 | 0.98 | 0.16 | 0.09 | 0.00 |
| 1 | 0.20 | 0.36 | 0.08 | 0.12 | 0.04 | 1.85 | 0.22 | 0.42 | 0.12 | 0.14 | 0.04 | 1.88 | 0.60 | 0.93 | 0.15 | 0.10 | 0.00 |
| -1 | 0.20 | 0.37 | 0.08 | 0.09 | 0.03 | 1.90 | 0.26 | 0.48 | 0.12 | 0.09 | 0.03 | 1.92 | 0.40 | 0.69 | 0.14 | 0.08 | 0.00 |
| 0 | 0.38 | 0.60 | 0.13 | 0.08 | 0.02 | 1.84 | 0.28 | 0.53 | 0.15 | 0.15 | 0.04 | 1.87 | 0.26 | 0.47 | 0.09 | 0.03 | 0.00 |
| 1 | 0.25 | 0.44 | 0.14 | 0.17 | 0.06 | 1.70 | 0.34 | 0.72 | 0.74 | 1.17 | 0.40 | 1.92 | 0.30 | 0.51 | 0.11 | 0.08 | 0.00 |
| -1 | 0.34 | 0.56 | 0.16 | 0.16 | 0.06 | 2.80 | 0.57 | 0.75 | 0.18 | 0.20 | 0.08 | 2.99 | 0.80 | 0.99 | 0.50 | 0.52 | 0.40 |
| 0 | 0.59 | 0.90 | 0.38 | 0.45 | 0.19 | 2.70 | 0.27 | 0.49 | 0.14 | 0.13 | 0.04 | 2.96 | 0.89 | 1.04 | 0.61 | 0.62 | 0.50 |
| 1 | 1.36 | 2.08 | 1.38 | 1.97 | 1.05 | 1.81 | 0.34 | 0.98 | 0.47 | 0.49 | 0.32 | 2.76 | 0.95 | 1.23 | 0.64 | 0.76 | 0.40 |
| -1 | 0.21 | 0.38 | 0.08 | 0.09 | 0.03 | 2.34 | 0.27 | 0.48 | 0.13 | 0.10 | 0.03 | 2.93 | 0.51 | 0.79 | 0.21 | 0.19 | 0.00 |
| | 0.42 | 0.73 | 0.21 | 0.16 | 0.07 | 3.50 | 0.34 | 0.88 | 0.48 | 0.49 | 0.38 | 2.94 | 0.42 | 0.77 | 0.24 | 0.24 | 0.10 |
| | 0.41 | 0.73 | 0.19 | 0.16 | 0.06 | 3.20 | 0.33 | 0.87 | 0.47 | 0.48 | 0.37 | 2.95 | 0.40 | 0.75 | 0.52 | 0.21 | 0.00 |
| | 0.42 | 0.74 | 0.21 | 0.16 | 0.07 | 3.30 | 0.32 | 0.87 | 0.46 | 0.48 | 0.36 | 2.85 | 0.41 | 0.74 | 0.53 | 0.19 | 0.00 |
| 1 | 0.69 | 1.22 | 0.53 | 0.69 | 0.26 | 2.76 | 0.28 | 0.54 | 0.16 | 0.18 | 0.05 | 2.32 | 0.63 | 1.00 | 0.31 | 0.27 | 0.10 |
| -1 | 0.58 | 0.88 | 0.33 | 0.32 | 0.21 | 2.79 | 0.21 | 0.39 | 0.09 | 0.08 | 0.02 | 2.55 | 0.45 | 0.80 | 0.22 | 0.19 | 0.10 |
| 0 | 0.16 | 0.28 | 0.05 | 0.03 | 0.01 | 2.35 | 0.27 | 0.51 | 0.15 | 0.17 | 0.05 | 2.36 | 0.36 | 0.67 | 0.15 | 0.11 | 0.00 |
| 1 | 0.77 | 1.13 | 0.49 | 0.50 | 0.27 | 2.69 | 0.29 | 1.22 | 0.60 | 0.94 | 0.32 | 2.54 | 0.76 | 1.09 | 0.45 | 0.47 | 0.30 |
| -1 | 0.53 | 0.86 | 0.31 | 0.33 | 0.14 | 3.85 | 0.32 | 0.92 | 0.45 | 0.45 | 0.30 | 3.05 | 0.73 | 0.91 | 0.50 | 0.50 | 0.40 |
| 0 | 0.48 | 0.67 | 0.15 | 0.13 | 0.06 | 2.43 | 0.34 | 0.88 | 0.48 | 0.49 | 0.38 | 2.73 | 0.92 | 1.07 | 0.76 | 0.77 | 0.60 |
| 1 | 0.96 | 1.43 | 0.80 | 0.98 | 0.56 | 2.50 | 0.33 | 0.99 | 0.46 | 0.49 | 0.29 | 2.93 | 1.07 | 1.25 | 0.88 | 0.92 | 0.70 |
| -1 | 0.14 | 0.25 | 0.04 | 0.02 | 0.01 | 2.32 | 0.32 | 0.53 | 0.16 | 0.11 | 0.06 | 2.87 | 0.35 | 0.60 | 0.14 | 0.11 | 0.00 |
| 0 | 0.23 | 0.43 | 0.16 | 0.25 | 0.09 | 2.40 | 0.39 | 0.63 | 0.19 | 0.18 | 0.08 | 2.47 | 0.73 | 1.08 | 0.48 | 0.49 | 0.30 |
| 1 | 0.42 | 0.79 | 0.28 | 0.32 | 0.11 | 2.50 | 0.57 | 0.86 | 0.34 | 0.37 | 0.19 | 2.51 | 0.85 | 1.26 | 0.52 | 0.58 | 0.30 |
| -1 | 0.67 | 1.05 | 0.39 | 0.37 | 0.21 | 2.60 | 0.21 | 0.40 | 0.11 | 0.13 | 0.04 | 2.48 | 0.24 | 0.43 | 0.08 | 0.04 | 0.00 |
| 0 | 0.23 | 0.42 | 0.13 | 0.18 | 0.06 | 2.80 | 0.35 | 0.69 | 0.22 | 0.31 | 0.10 | 2.32 | 0.51 | 0.88 | 0.27 | 0.24 | 0.10 |
| 1 | 0.14 | 0.24 | 0.04 | 0.03 | 0.01 | 2.80 | 0.26 | 0.47 | 0.08 | 0.07 | 0.02 | 2.30 | 0.53 | 1.01 | 0.36 | 0.44 | 0.10 |

IV.6. Corrélation structurelle avec les propriétés de surface

SBA-16 apparaît sous forme de cristaux avec un pore bien ordonné 100 Å et les canaux connectés en croix . Un tel diamètre de pore est prévu pour favoriser la libre diffusion des molécules d'orange-G (OG) vers la surface catalytique interne. L'adsorption-désorption d'azote a révélé des isothermes de type IV avec une boucle d'hystérésis H₂ et une distribution de taille de pore étroite pour SBA-16 ,vraisemblablement en raison de l'uniformité de structure[21,22]. Les fragments BET ont une surface spécifique de 721 m² g⁻¹, tandis que les calculs de BJH (de Barrett, Joyner et Halenda) ont donné un volume de pores de 0,622 cm³ g⁻¹ et un diamètre moyen de pores de 104,23 Å, en accord avec les observations TEM (la microscopie électronique en transmission ou MET, en anglais TEM pour Transmission Électron Microscopy)[5].

Les bords de structures aux connexions de canaux portent du silanol hors plan qui présente une acidité plus élevée (pKa 5,6) que leurs homologues dans le plan (pKa 8,5) [33]. Ceci explique le caractère acide supérieur du SBA-16 par rapport au SBA-15 qui a des canaux parallèles et presque aucune activité catalytique dans l'ozonation[5].

IV.7. Surveillance UV-Vis préliminaire

Une décoloration rapide de la solution de l'OG s'est produite en faisant barboter de l'ozone pendant seulement 2 min. L'appauvrissement correspondant de A/A₀ à 421 nm (Figure IV.1) doit être dû à l'ouverture des cycles phényle et naphthyle[5]. Les faibles valeurs A/A₀ enregistrées sans catalyseur indiquent que ce rapport n'est pas nécessairement proportionnel à la quantité OG résiduelle. Les valeurs A/A₀ les plus basses de 0,01 à 0,03 (à 476 nm), de 0,03 à 0,10 (à 421 nm) et de 0,09 à 0,16 (à 350 nm) ont été enregistrées à pH 1,8 après 15-25 minutes d'ozonation (tableau IV.3). Cette absorption UV-Vis persistante contraste avec la disparition totale apparente de l'OG évaluée par analyse de LC-MS. Ici, avant l'ouverture de l'anneau, les premiers intermédiaires de l'OG absorbent également dans la même région UV-Vis,

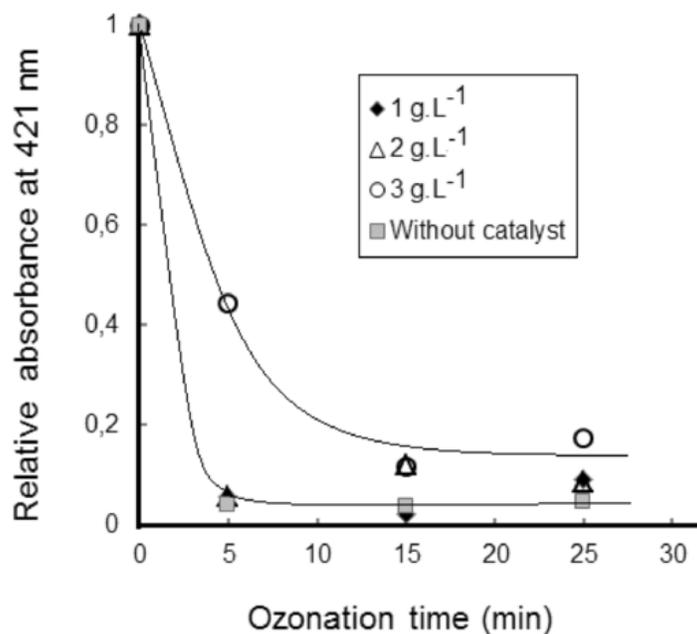


Figure. IV.7. Effet de la masse de NIO sur l'ozonation de l'OG (10^{-4} mol.L⁻¹) de la bande à 421 nm à pH = 1.80 . Ozone (600 mg h⁻¹) à 20 °C.

Après 5 min d'ozonation, des diminutions A/A_0 claires ont été enregistrées à 259 nm et 476 nm jusqu'à disparition totale après 10 min même sans catalyseur. Cela a été attribué à des changements autour de la liaison azoïque et à la dégradation complète des groupes chromophores communs à la fois de OG et de ses premières dérivées[34,23]. Le NIO ou le SBA-16 seul produit un A/A_0 plus élevé que lorsqu'il est mélangé, ce qui suggère une forte interaction entre ces deux catalyseurs. Cette interaction est influencée par le pH du milieu. Comme on a déjà vu que l'intervalle qui favorise l'interaction entre le NIO et le SBA-16 est le pH=2, cela est du à la quantité élevée de Fe^{+3} dissout dans l'eau à ce pH.

Tableau IV.5: Absorption relative (A/A_0) de l'OG et pH final du mélange de NIO-SBA-16 à pH 1,8.

| Temps d'ozonation(min) | m(g.L ⁻¹) | 259 nm | 270nm | 331 nm | 421nm | 476 nm | pH _{final} |
|------------------------|-----------------------|--------|-------|--------|-------|--------|---------------------|
| 15 | 1 | 0,38 | 0,62 | 0,13 | 0,10 | 0,03 | 1,85 |
| 15 | 2 | 0,70 | 0,98 | 0,16 | 0,09 | 0,01 | 1,80 |
| 15 | 3 | 0,60 | 0,93 | 0,15 | 0,10 | 0,02 | 1,84 |
| 25 | 1 | 0,40 | 0,67 | 0,14 | 0,08 | 0,02 | 1,85 |
| 25 | 2 | 0,26 | 0,47 | 0,09 | 0,03 | 0,01 | 1,93 |

Concentration du catalyseur: 1-3 g.L⁻¹. Concentration de l'OG initiale = 10⁻⁴ mol.L⁻¹ dans l'eau. On a injecté de l'ozone (600 mg h⁻¹) à 20° C.

IV.8. Effet de l'addition du catalyseur sur la décomposition OG

L'addition de NIO, de SBA-16 ou de leur mélange a amélioré le rendement de dégradation avec une cadence rapide. L'analyse LC-ToF-MS a montré une disparition complète du pic OG à un temps de rétention de 5,8 à 6,1 min après ozonation 15 min sans catalyseur, mais en seulement 5 min avec du NIO ou SBA-16 (Figure IV.8.a).

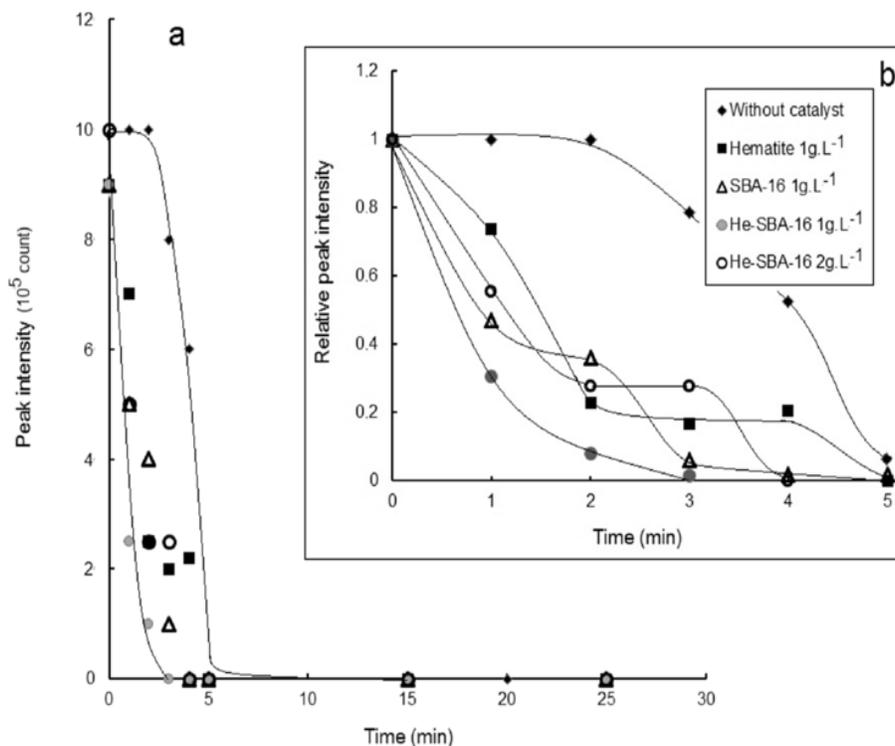


Figure IV.8 : Évolution en temps de la concentration de l'OG par analyse LC-ToF-MS en intensité absolue (a) et en gros plan sur les 5 premières minutes d'ozonation en intensité relative (b). Concentration du catalyseur: 1-2 g.L⁻¹. NIO-SBA-16 a été utilisé dans un rapport 1: 1 en poids. Concentration de l'OG initiale = 10^{-4} mol.L⁻¹, à pH = 1,80.

Le plateau à concentration constante en OG au cours des 2 premières minutes d'ozonation non catalysée (Figure IV.8-b) doit correspondre à une période d'induction due à la faible dissolution de l'ozone dans l'eau. Ce plateau a totalement disparu en présence de NIO, de SBA-16 ou de leur mélange, suggérant un rôle bénéfique d'une surface solide dans la promotion des processus de surface[35,25]. Cela confirme les résultats trouvés précédemment.

IV.9. Effet du catalyseur sur la distribution du produit

L'identification LC-ToF-MS des composés hydroxylés selon le tableau IV.4 a montré que les valeurs A/A_0 supérieures à l'unité, ceci est dû à une hydroxylation de la réaction initiale. L'analyse approfondie de la succession de pics (Figure IV.9) a révélé que, sans

catalyseur, l'intermédiaire 3, l'acide phtalique, le catéchol et l'hydroquinone, les acides fumarique et maléique surviennent après décomposition de l'intermédiaire 1. Les dérivés C16 persistent même après 15 min de non catalysé (Figure IV.9), mais étaient indétectables après 5 min par addition de NIO (Figure IV.10), de SBA-16 (Figure IV.11) ou de leur mélange (Figure IV.12).

Tableau IV.6: Liste des intermédiaires 1,2 et 3.

| Nom chimique | Formule moléculaire | $[M-H]^-$ | TR |
|---------------|----------------------------|-----------|---------|
| Orange G | $C_{16}H_{12}N_2O_7S_2$ | 407.0013 | 5.8-5.9 |
| Orange G + O | $C_{16}H_{12}N_2O_8S_2$ | 422.9962 | 5.9 |
| Orange G + 2O | $C_{16}H_{12}N_2O_9S_2$ | 438.9911 | 5.8 |
| Orange G + O3 | $C_{16}H_{12}N_2O_{10}S_2$ | 454.9861 | 5.4-5.5 |

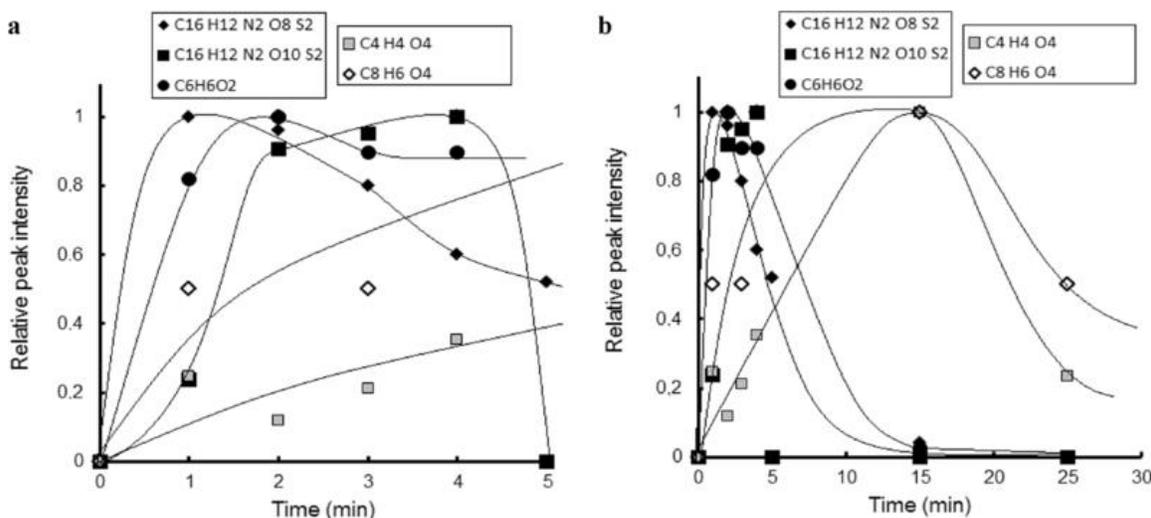


Figure IV.9: Évolution dans le temps de la distribution des produits en intensité relative telle que déterminée par analyse LC-ToF-MS après ozonation sans catalyseur dans l'eau à pH = 1,80 pendant 5 min (a) et 25 min (b). Concentration de l'OG initiale = 10^{-4} mol.L⁻¹. Pour chaque composé identifié par LC-MS, la concentration a été exprimée en termes du

rapport de l'intensité de pic instantanée rapportée au pic le plus élevé enregistré pour ce composé.

L'intermédiaire 1 (OG + O) était le dérivé le plus persistant, détecté même après 25 min d'ozonation sans catalyseur (Figure IV.9.a), mais n'a pas été détecté après 7 min avec SBA-16, 5 min avec du NIO et seulement 4 min avec le mélange NIO- SBA-16. Des aperçus plus profonds à travers des mesures de LC-MS à des temps d'ozonation courts ont révélé deux sous produits de l'intermédiaire 1 avec le procédé NIO avec une intensité plus faible (Figure IV.9b). NIO- SBA-16 a nettement amélioré le processus.

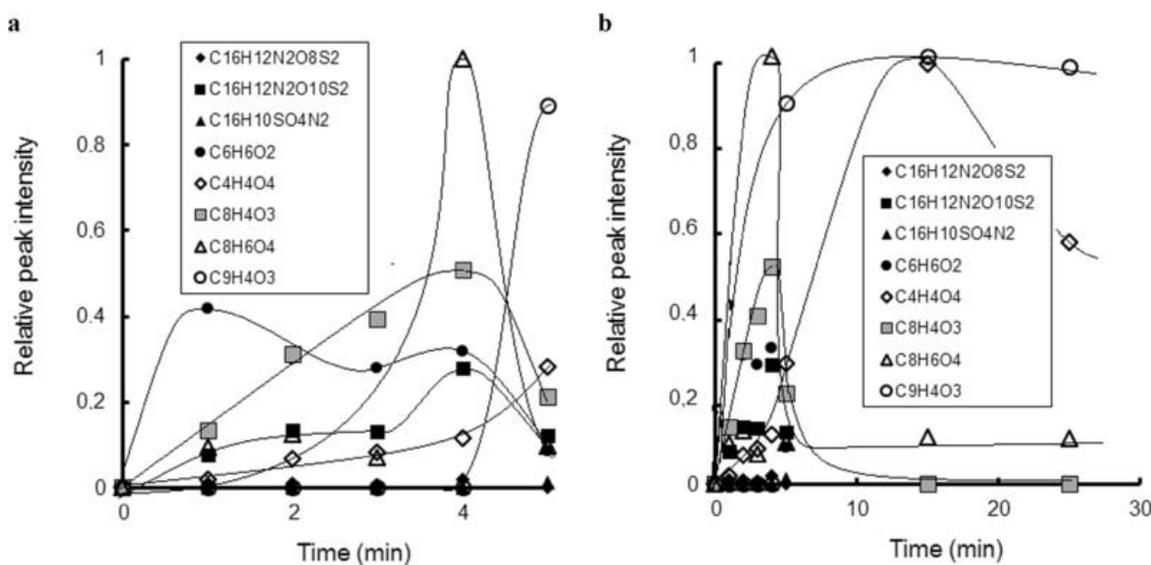


Figure. IV.10. Évolution dans le temps de la distribution des produits après ozonation catalysée par du NIO dans de l'eau à pH = 1,80 pendant 5 min (a) et 25 min (b). Concentration du catalyseur = 1 g.L⁻¹. Concentration d'OG initiale = 10⁻⁴ mol.L⁻¹.

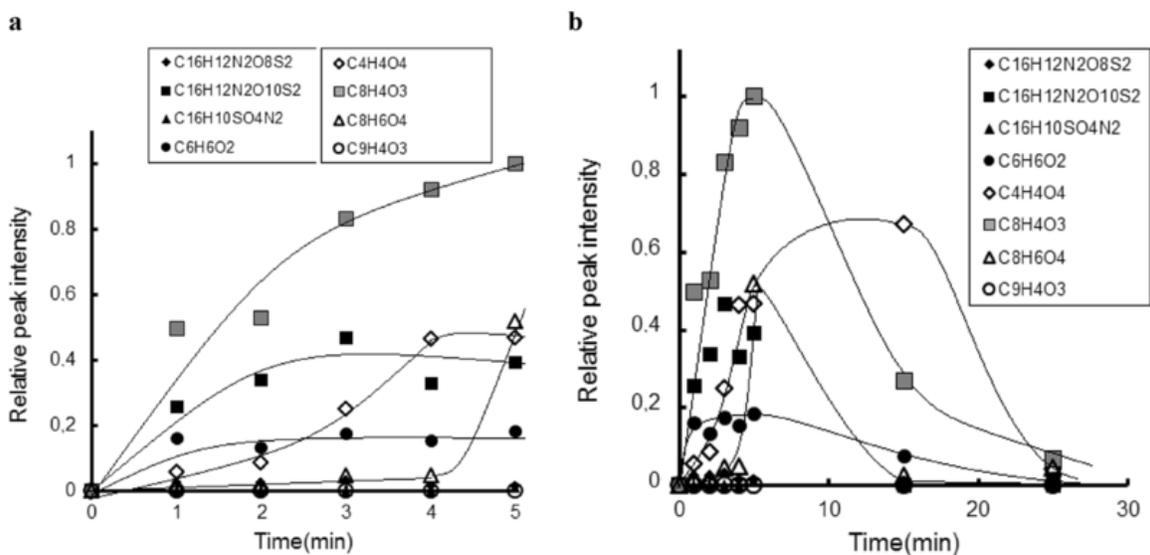


Figure. IV.11: Évolution dans le temps de la distribution des produits après ozonation catalysée par SBA-16 de l'OG dans de l'eau à pH = 1,80 pendant 5 min (a) et 25 min (b). Concentration du catalyseur = 1 g.L⁻¹. Concentration de l'OG initiale = 10⁻⁴ mol.L⁻¹.

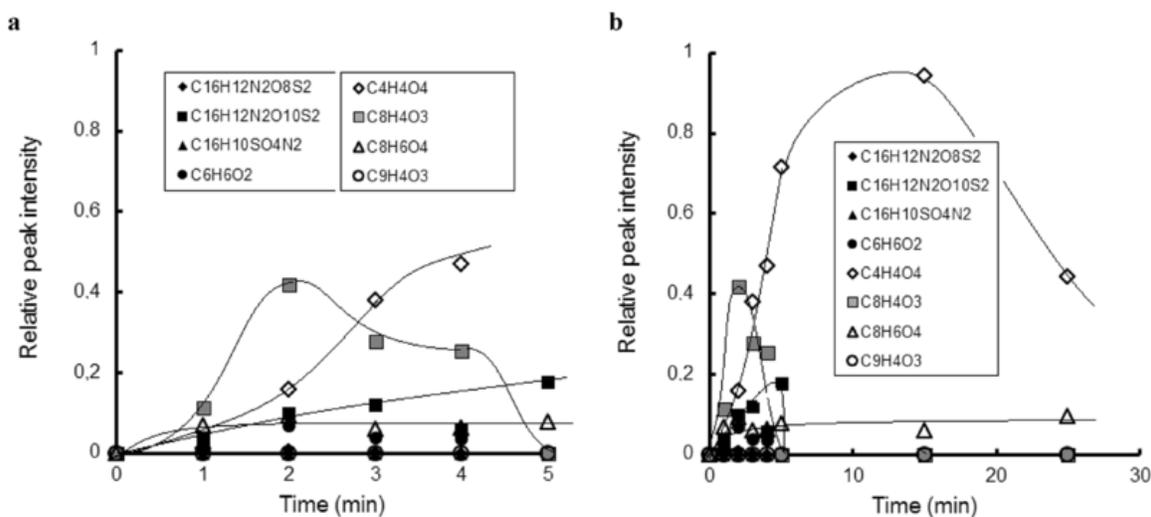


Figure. IV.12: Évolution en temps de la distribution des produits après ozonation de l'OG catalysée par le NIO-SBA dans l'eau à pH = 1,80 pendant 5 min (a) et 25 min (b). Concentration du catalyseur = 1 g.L⁻¹ (mélange de rapport 1: 1 en poids). Concentration de l'OG initiale = 10⁻⁴ mol.L⁻¹.

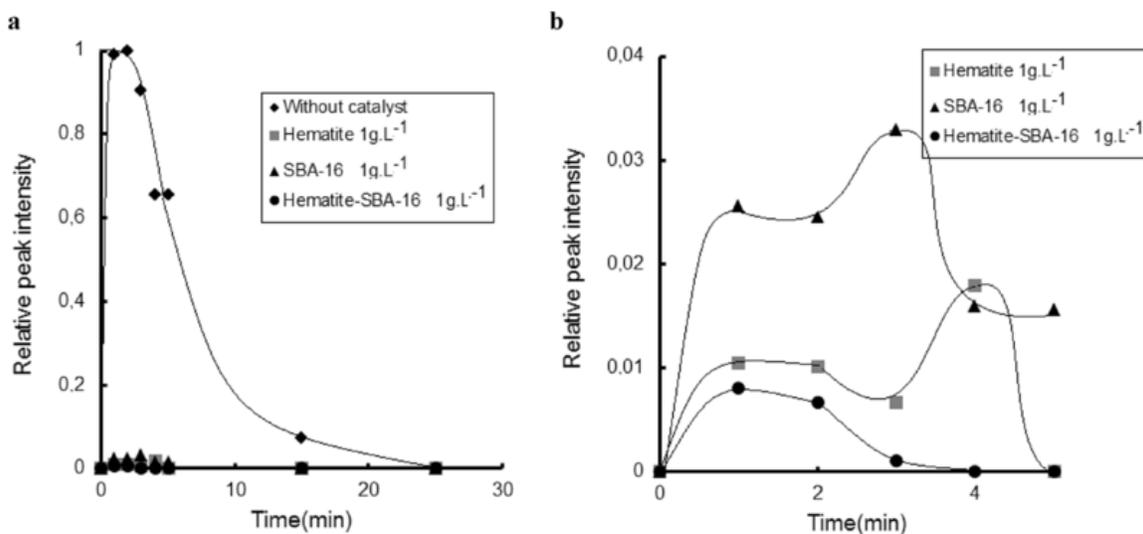
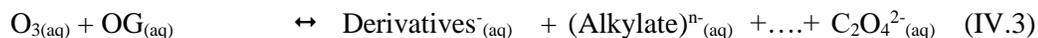
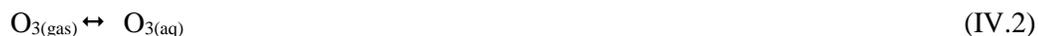


Figure IV.13 : Évolution de l'intensité de pic LC-MS relative de l'OG ($C_{16}H_{12}N_2O_8S_2$) (a) sur les 5 premières minutes (b) d'ozonation de l'OG sans catalyseur dans l'eau à $pH = 1,80$. Concentration du catalyseur: $1g.L^{-1}$. Concentration de l'OG initiale = $10^{-4} mol.L^{-1}$ dans l'eau.

IV.10. Contributions interactives du NIO et du SBA-16

La faible intensité des pics des intermédiaires dans le mélange NIO/SBA-16 (Figure IV.12) suggère une efficacité des interactions entre l'ozone, le cation Fe^{3+} , l'OG et ses dérivés. Ces interactions peuvent être résumées par les réactions (1) - (18). Processus primaires sans catalyseur.

- Processus primaires sans catalyseur

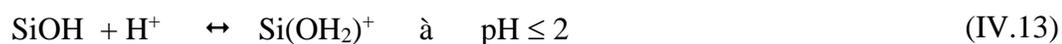
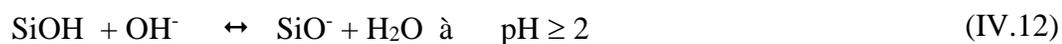
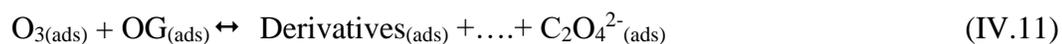
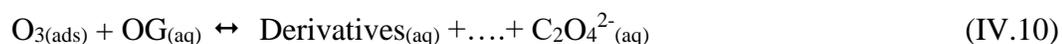
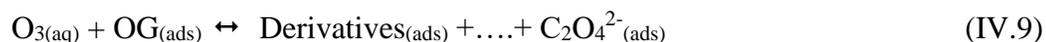


- Procédés secondaires (après addition de NIO, en supposant qu'il n'y ait pas d'adsorption sur le NIO)

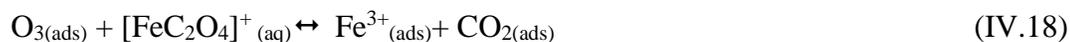
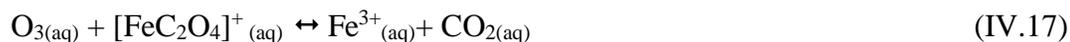




➤ Processus secondaires (après addition de SBA-16)



➤ Processus tertiaires (après addition du NIO et du SBA-16)



L'équation (IV.1) implique une possible ozonation avec OG dissous à l'interface gaz-liquide[36-39]. Cette réaction doit être très rapide, en consommant la première vague de molécules d'ozone, et peut expliquer, au moins en partie, la production rapide et précoce de traces d'alkylates (oxalate). On s'attend à ce que ces derniers jouent un rôle clé dans le

déclenchement du processus d'ozonation à la fois, en solution et à la surface du catalyseur avec la formation de Fe^{3+} . Ces procédés ne peuvent avoir lieu qu'après une dissolution suffisante de l'ozone qui doit être sensiblement atténuée par la réaction (IV.1). En comparaison avec l'ozone seul (Réactions (IV.1) - (IV.3)), l'amélioration de la décomposition OG peut être expliquée par la contribution simultanée du cation Fe^{3+} (Réactions (IV.4) - (IV.6)) et de l'adsorption et de la réaction superficielle sur le SBA-16 (Réactions (IV.7) - (IV.18)). Des réactions similaires avec des intermédiaires d'OG peuvent également se produire. Ici, le nouvel atome d'oxygène introduit dans l'intermédiaire 1 (Orange G + O ($\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_8\text{N}_2\text{S}_2$)) peut conférer une basicité supplémentaire, favorisant l'adsorption sur SBA16, accélérant sa décomposition. L'OG subit des oxydations à son tour pour former des intermédiaires secondaires. Les valeurs d'intensités relatives faibles de l'Orange G + O (0,007-0,034) (Figure IV.12-b) comparées à l'intermédiaire 3: Orange G+3O (0,12-0,47) (Figure IV.12-b) reflète son insabilité [5,28,40]. Le mélange donne des absorbances relatives plus faibles que celles observées pour les deux composantes seuls, cela suggère des contributions consécutives de NIO et SBA-16 et une forte interaction entre les deux.

L'ozonation de l'OG engendre des hydroxylations qui apparaissent qu'après 2 min d'ozonation non catalysée. L'ozonation supplémentaire des composés 3,4 et 5 génère des composés aromatiques C10 et des dérivés monoaromatiques tels que le catechol, l'hydroquinone et l'acide phtalique (Schéma IV.1). Aucune aniline n'a été détectée malgré l'ouverture du pont azo, due à une forte capacité d'oxydation et à une décomposition rapide. Ici, on doit mettre l'accent sur l'absence de quantités détectables de produits résultant d'une hydratation azo-groupe. Les intermédiaires 6,7,12,18 et 26 ont des propriétés biaromatiques pratiquement similaires et devraient se décomposer par des voies presque identiques dans des dérivés phénylés hydroxylés et oxygénés puis dans des acides à chaîne courte. Ce schéma de décomposition doit être différent d'un catalyseur à un autre en raison d'interactions superficielles spécifiques avec l'ozone et les substrats organiques, mais cette spécificité doit être continuellement atténuée par l'apparition progressive d'intermédiaires communs. Différentes techniques d'oxydation aboutissent souvent à des dérivés et des produits finals communs[5,28,40,41].

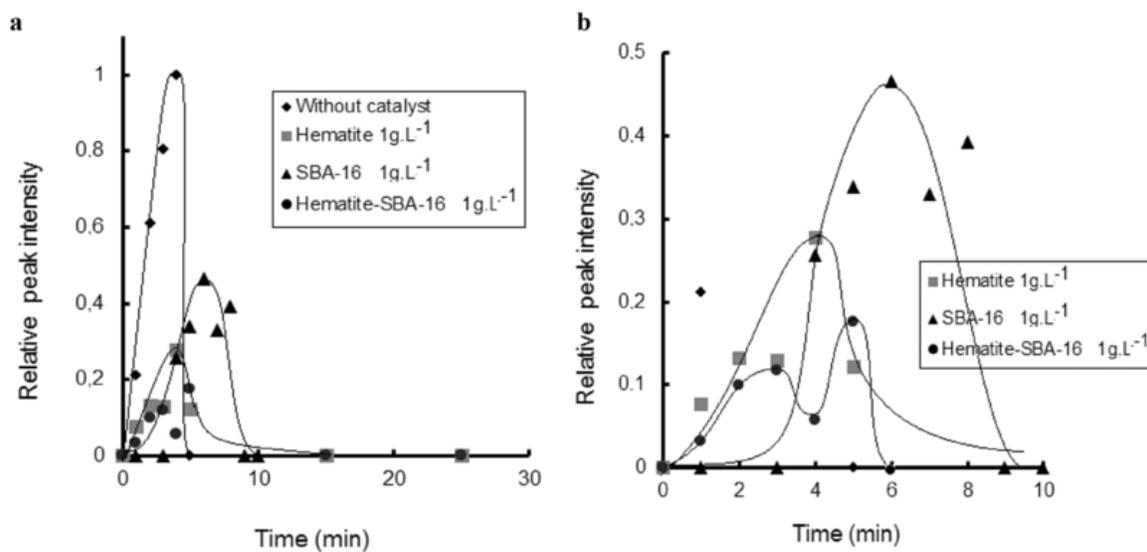


Figure IV.14: Évolution de l'intensité de pic LC-MS relative d'Orange G + 3O ($C_{16}H_{12}N_2O_{10}S_2$) pendant l'ozonation OG à pH 1,80 (a) sur les 10 premières minutes (b). Concentration du catalyseur: 1 g.L^{-1} . Concentration de l'OG initiale = $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$. Dose d'ozone: 600 mg h^{-1} à 20° C .

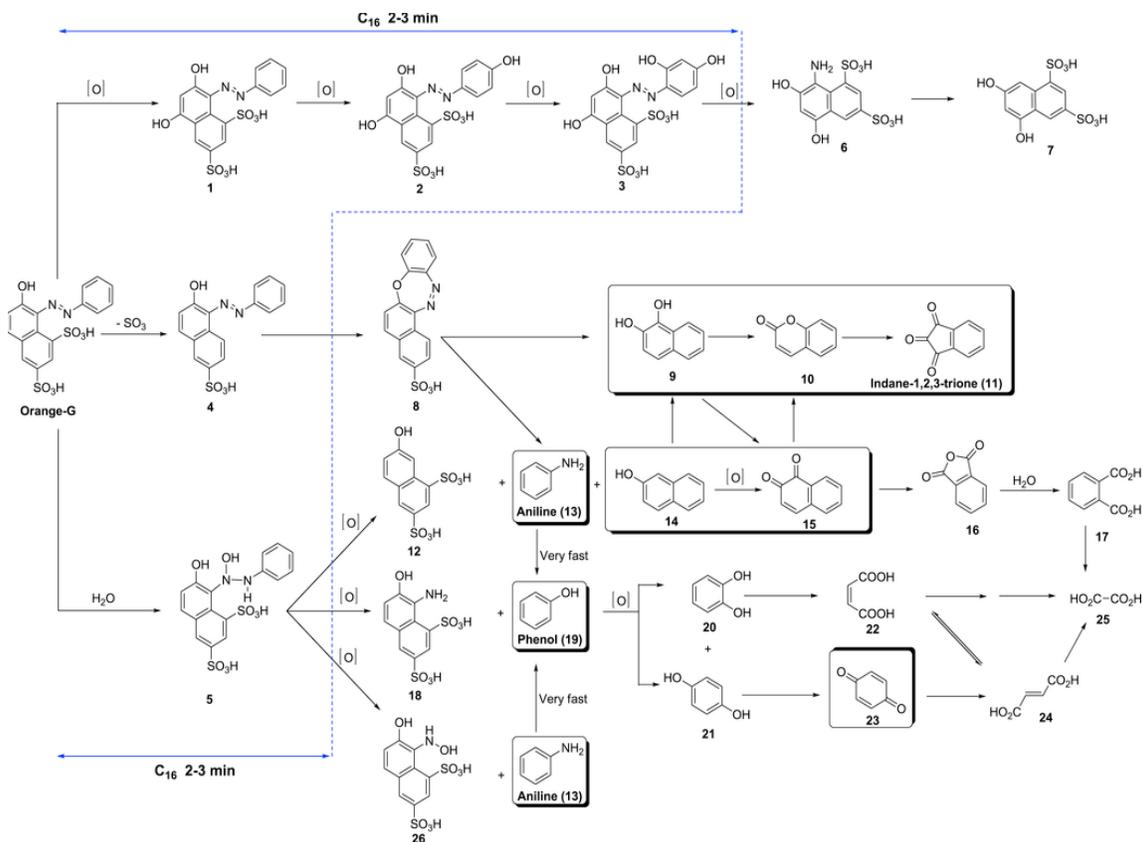


Schéma IV.1. Intermédiaires formés lors de l'ozonation de l' OG à pH 1,8 en présence de de NIO-SBA-16 1: 1, sur la base de la détection chronologique des dérivés de l'OG. À ce niveau de pH, l'OG et ses dérivés se produisent sous leurs formes protonées. Les composés identifiés ont été principalement détectés par la valeur m/z de leur ion moléculaire $[M-H]$ correspondant. Les composés encadrés n'ont pas été détectés.

IV.12. Interaction pH-catalyseur

On s'attend à ce que le SBA-16 et le NIO, seuls ou mélangés, présentent des interactions pH-dépendantes avec l'OG et les dérivés. La corrélation des effets du pH et de la concentration du catalyseur pourrait être une approche judicieuse pour évaluer l'interaction bénéfique de la présence simultanée de silice et de NIO. Un aperçu rapide des 27 tests a révélé un A/A_0 plus faible pour les bandes UV-Vis de l'OG (Y1, 2, 3, 4, 5) et un pH final dans la présence de NIO, ce qui indique une dégradation avancée de l'OG avec des quantités plus élevées de produits acides. Les modèles polynomiaux décrivant la variation de A/A_0 et du pH final (Y6) pour les trois catalyseurs (Tableau IV.2), ont révélé

un optimum accentué autour du pH initial du milieu et de la concentration du catalyseur en présence de NIO seul. La concavité a été atténuée avec SBA-16, mais a totalement disparu avec le mélange (NIO-SBA) comme illustré par quelques exemples. Parmi les dix-huit surfaces de réponse tracées (Figures IV.9- IV.11). Cela témoigne d'une forte interaction entre le NIO et SBA-16. À quelques exceptions près, l'augmentation du pH initial et /ou de la quantité de catalyseur produit un A/A_0 élevé et un pH final élevé, indiquant une décomposition faible de OG avec le mélange SBA-16/NIO ou en présence du SBA-16 seul. Ces effets nuisibles proviennent d'une atténuation de la dissolution de NIO et de l'agrégation des cristallites du SBA-16 via la déprotonation du groupe SiOH_2^+ jusqu'au point de charge zéro (ZPC) autour de 2,0. Ceci devrait favoriser les interactions hydrophobes. Les matériaux de silice de type SBA-16 présentent une stabilité chimique appréciable vis-à-vis des milieux acides et de l'ozone, même en dessous de la plage de pH étudiée ici. Ainsi que les minéraux argileux ont montré la stabilité chimique même après 50 tentatives d'ozonation dans des conditions d'exploitation similaires[28,40]. Ici, contrairement aux aluminosilicates, aucune lixiviation cationique ne doit être et l'activité catalytique est restée constante même après 100 essais d'ozonation à pH 1,8.

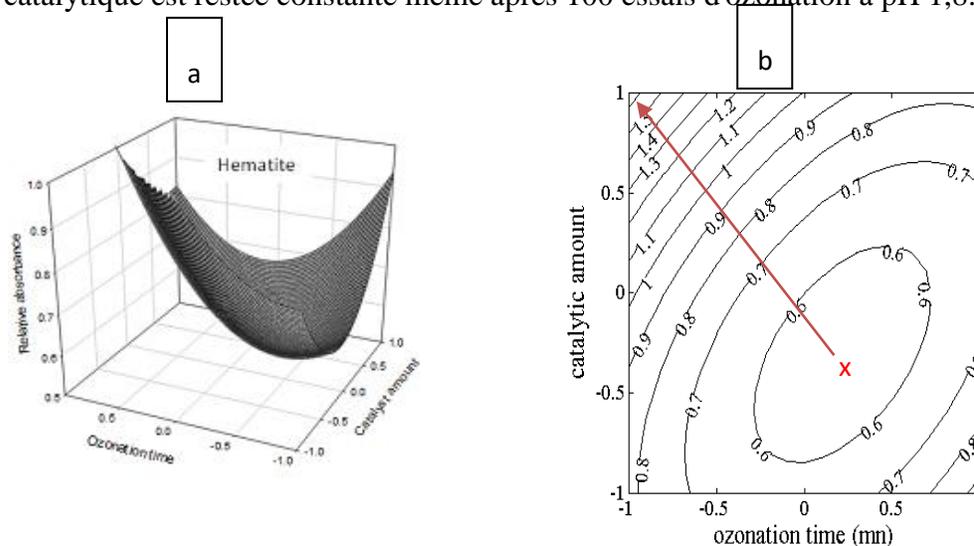


Figure IV.15: (a) Surface de réponse, (b). Réponse de contour de l'absorbance relative pour l'ozonation de l'OG (bande 270 nm) dans le cas de $X_1 = 0$ (pH = 2.8) sur le NIO. Concentration initiale de l'OG = $10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ ($\pm 1\%$); l'ozone ($6 \pm 0,2 \text{ mg / min}$) a été injecté à 20° C . Le temps d'ozonation et la quantité de catalyseur sont exprimés en unités non dimensionnelles dans l'intervalle [-1. 1].

Les deux figures montrent, les interactions entre les facteurs. La figure < b > qui s'appelle l'iso contour est obtenu par projection de la surface de réponse < a > sur le plan 2D: X_1 X_2 . Selon la diagonale le sens d'augmentation de la réponse lorsqu'on diminue le x_1 et augmenter le x_2 . Donc pour avoir la bonne dégradation on prend le niveau bas de x_1 et le haut niveau de x_2 . La valeur minimale est représentée dans le point de stagnation, le minimum de la réponse.

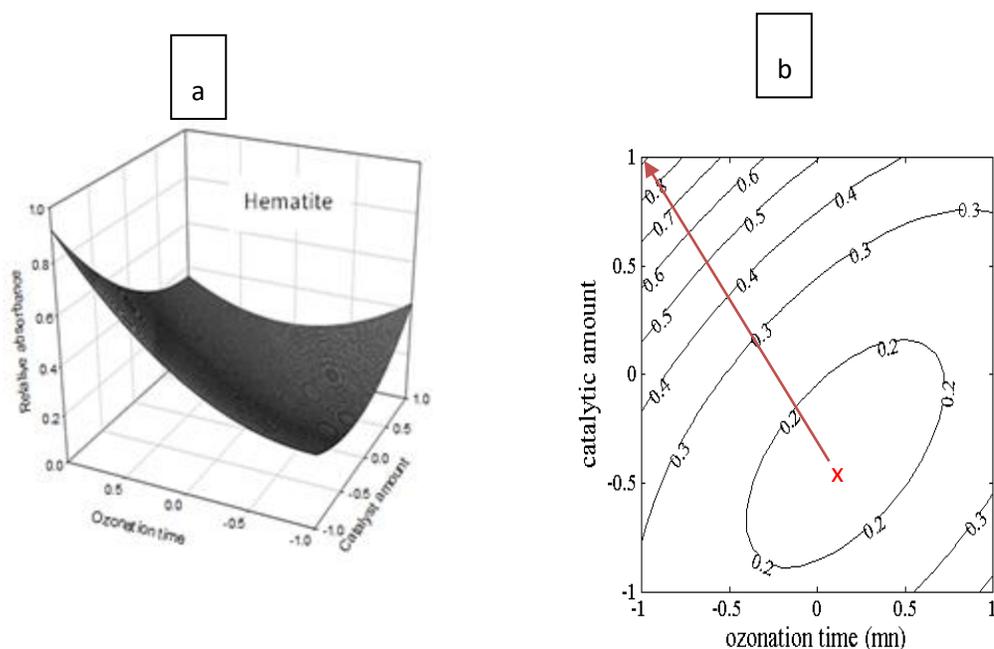


Figure IV.16: (a). Surface de réponse (b). Réponse du contour de l'absorbance relative pour l'ozonation de l'OG (bande 331 nm) dans le cas de $X_1 = 0$ (pH = 2,8) sur le NIO. Concentration initiale de l'OG = 10^{-4} mol.L $^{-1}$ ($\pm 1\%$); l'ozone ($6 \pm 0,2$ mg / min) a été injecté à 20 °C. Le temps d'ozonation et la quantité de catalyseur sont exprimés en unités non dimensionnelles dans l'intervalle [-1. 1].

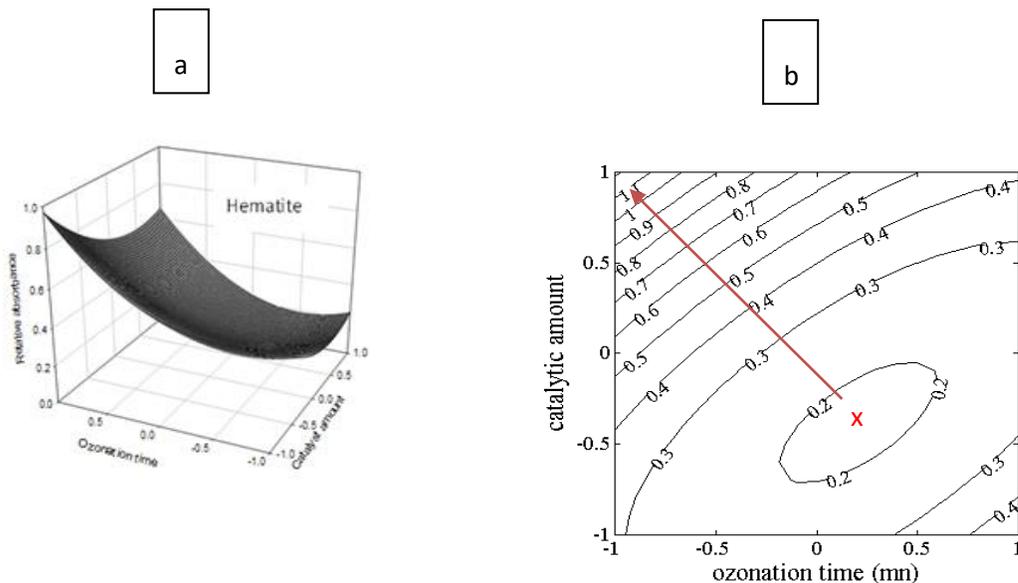


Figure IV.17: (a). Surface de réponse (b). Réponse du contour de l'absorbance relative pour l'ozonation de l'OG (bande 421 nm) dans le cas de $X_1 = 0$ (pH = 2.8) sur le NIO. Concentration initiale d'OG = 10^{-4} mol.L $^{-1}$ ($\pm 1\%$); De l'ozone ($6 \pm 0,2$ mg / min) a été injecté à 20 °C. Le temps d'ozonation et la quantité de catalyseur sont exprimés en unités non dimensionnelles dans l'intervalle [-1. 1].

Les valeurs absolues relativement élevées des termes quadratiques pour le pH initial (a11) et dans une moindre mesure pour la quantité de catalyseur (a33) par rapport au temps d'ozonation (a22) indiquent une convexité et la courbure accentuée pour les surfaces de réponse correspondantes, et prédisent une précision les valeurs optimales du pH initial et de la quantité de catalyseur sont en accord avec notre déclaration précédente. Voir tableau IV.6.

TABLE IV.6: Modèles polynomiaux pour les différentes fonctions de réponse dans l'ozonation catalytique d'Orange-G.

| Polynomial coefficients | | a ₀ | a ₁ | a ₂ | a ₃ | a ₁₁ | a ₂₂ | a ₃₃ | a ₁₂ | a ₁₃ | a ₂₃ |
|-------------------------|---|----------------|----------------|----------------|----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| s | Fonction de Réponse | | | | | | | | | | |
| | Y ₁ (A/Ao) _{259 nm} | 0.34 | 0.05 | -0.13 | 0.12 | -0.19 | 0.21 | 0.14 | -0.02 | -0.01 | -0.16 |
| | Y ₂ (A/Ao) _{270 nm} | 0.60 | 0.08 | -0.18 | 0.18 | -0.31 | 0.24 | 0.21 | -0.04 | -0.005 | -0.24 |
| | Y ₃ (A/Ao) _{331 nm} | 0.20 | 0.07 | -0.11 | 0.10 | -0.21 | 0.1 | 0.10 | -0.04 | 0.004 | -0.17 |
| | Y ₄ (A/Ao) _{421 nm} | 0.24 | 0.08 | -0.15 | 0.20 | -0.27 | 0.15 | 0.21 | -0.05 | 0.003 | -0.24 |
| | Y ₅ (A/Ao) _{476 nm} | 0.09 | 0.05 | -0.08 | 0.10 | -0.15 | 0.10 | 0.12 | -0.03 | 0.005 | -0.14 |
| | Y ₆ Final pH | 2.66 | 0.44 | 0.0005 | -0.10 | -0.38 | 0.012 | 0.05 | -0.05 | -0.066 | 0.19 |
| | Y ₁ (A/Ao) _{259 nm} | 0.31 | 0.02 | -0.053 | 0.017 | 0.004 | 0.026 | -0.02 | 0.016 | 0.013 | 0.03 |
| | Y ₂ (A/Ao) _{270 nm} | 0.55 | 0.06 | -0.116 | 0.114 | -0.05 | 0.170 | 0.04 | -0.04 | 0 | 0.06 |
| | Y ₃ (A/Ao) _{331 nm} | 0.17 | 0.03 | -0.035 | 0.091 | -0.02 | 0.095 | 0.04 | -0.11 | -0.042 | 0.067 |
| | Y ₄ (A/Ao) _{421 nm} | 0.16 | 0.01 | 0.0038 | 0.147 | -0.03 | 0.153 | 0.07 | -0.13 | -0.079 | 0.126 |
| | Y ₅ (A/Ao) _{476 nm} | 0.10 | 0.03 | -0.0433 | 0.056 | -0.01 | 0.061 | 0.01 | -0.07 | -0.022 | 0.037 |
| | Y ₆ Final pH | 2.68 | 0.37 | -0.1561 | -0.08 | -0.45 | -0.003 | 0.03 | -0.14 | -0.056 | 0.012 |
| | Y ₁ (A/Ao) _{259 nm} | 0.58 | 0.03 | -0.24 | 0.115 | -0.01 | 0.086 | 0.006 | 0.026 | 0.08 | -0.01 |
| | Y ₂ (A/Ao) _{270 nm} | 0.91 | 0.05 | -0.1811 | 0.137 | -0.04 | 0.016 | 0.02 | 0.061 | 0.118 | 0.01 |
| | Y ₃ (A/Ao) _{331 nm} | 0.37 | 0.12 | -0.1700 | 0.093 | -0.08 | 0.086 | -0.03 | -0.06 | 0.073 | -0.02 |
| | Y ₄ (A/Ao) _{421 nm} | 0.27 | 0.14 | -0.191 | 0.112 | -0.06 | 0.137 | 0.01 | -0.05 | 0.0966 | -0.01 |
| | Y ₅ (A/Ao) _{476 nm} | 0.16 | 0.12 | -0.1783 | 0.078 | -0.04 | 0.142 | -0.01 | -0.08 | 0.0533 | -0.02 |
| | Y ₆ Final pH | 2.62 | 0.66 | -0.105 | 0.070 | -0.02 | 0.025 | -0.14 | -0.16 | 0.0617 | 0.01 |

IV.13. Interaction NIO/SBA-16

Fait intéressant, le mélange a montré des coefficients a_{13} plus élevés et positifs (0,0533-0,118), ce qui indique une interaction favorable. Les diminutions de la quantité de catalyseur et du pH initial sont liées aux faibles A/A_0 , cela explique une décomposition prononcée de l'OG. Ceci est une affirmation pour une synergie possible, compte tenu des coefficients positifs a_{123} , exception pour la bande de 476 nm (-0.004) et le pH final (-0.154). Ce résultat est d'une grande importance, car l'interaction bénéfique du pH faible et de la concentration de NIO-SBA-16 est corrélée avec des temps d'ozonation courts, mais suffisamment longs pour une dégradation complète de tous les intermédiaires. Ensuite, un effet combiné du NIO agissant comme réservoir de cations Fe^{3+} - l'échange de groupes silanol devrait favoriser l'adsorption et l'ozonation simultanées des particules dispersées et adsorbées[25]. Les premières traces d'acide oxalique sont supposément dissociées en anions $HC_2O_4^-$ à un pH plus élevé que $pK_{a1}=1,27$, générant des anions ferrioxalate ($[Fe(C_2O_4)_3]^{3-}$). Ces derniers et les anions d'autres radicaux alkyle (les Réactions (IV.1) - (IV.6)) présentent une forte réactivité vis-à-vis des substrats organiques [35,28,40]. À ce stade, l'ozonation en phase liquide devrait prévaloir, mais les changements dans la cinétique de processus ont inévitablement eu lieu dans le temps. Les valeurs de R^2 se rapprochent de l'unité (0,9975 pour 1 g.L^{-1} contre 0,9991 pour 2 g.L^{-1}) (Tableau IV.5) indique que l'ozonation en présence du NIO/SBA-16 s'adapte à la cinétique d'ordre 1 pendant les 4 premières min (Figure IV.9), régie par une quantité constante d'ozone dissous.

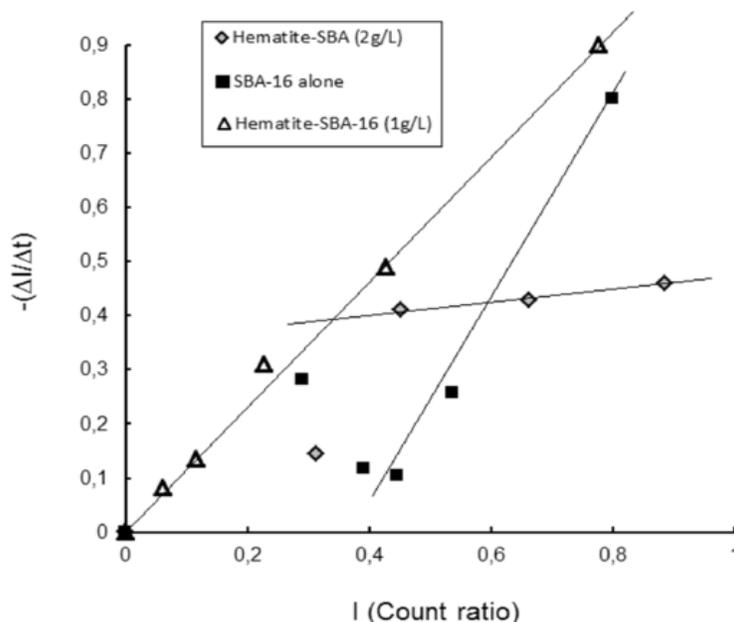


Figure IV. 18: Modèle de premier ordre pour l'intensité relative du pic LC-ToF-MS de l'OG pendant l'ozonation dans l'eau à pH 1,80. La concentration d'OG a été exprimée en termes de l'intensité relative du pic LC-ToF-MS de l'OG, c'est-à-dire le rapport [pic instantané intensité / intensité de pointe initiale]. La concentration de 1: 1 en poids / NIO: le mélange SBA-16 est la somme de quantités égales de NIO et de SBA-16.

Comme prévu, l'augmentation préjudiciable du montant du mélange a diminué la constante de vitesse de 1,15 à 0,95. L'ordre réactionnel de 0,89 enregistré pour 1 g.L⁻¹ du mélange ($R_2 = 0,9835$) indique une légère contribution des phénomènes de surface. Le NIO obéit mieux à presque une cinétique de 2ème ordre (1,94) avec une faible ou aucune contribution de surface de NIO, SBA-16 a montré un ordre fractionnaire (0,16), une particularité de la surface. Leur constante de vitesse étonnamment élevée (5,11 et 4,31 min⁻¹, respectivement) contrastent avec leur A/A_0 élevé et le pH final, probablement à cause de l'apparition rapide des étapes de contrôle cinétique et de l'atténuation du processus après seulement 1,5 min d'ozonation. L'inhibition de la diffusion par rapport à l'adsorption et à la réaction de surface doit être améliorée dans le temps et en doublant la concentration du mélange, puisque l'ordre réactionnel a chuté de façon spectaculaire jusqu'à 0,16.

Table wIV.7. Tests du modèle au point (0,0,0) pour le pH final de OG (10^{-4} mol.L⁻¹) après l'ozonation en présence de différents catalyseurs.

| Fonctionnalité | Symbole / Équation | Valeur des caractéristiques sur différents catalyseurs | | |
|---|---|--|------------------|------------------|
| | | NIO | SBA-16 | NIO – SBA-16 |
| Numéro de paramètre | P | 3 | 3 | 3 |
| Numéro de niveau | L | 3 | 3 | 3 |
| Nombre de tentatives expérimentales | N | 27 | 27 | 27 |
| Nombre de tests au point (0,0,0) | n | 3 | 3 | 3 |
| Variance du modèle | v | 2 | 2 | 2 |
| Enlèvement% au point (0,0,0). | y ₀₁ | 3.5 | 2.94 | 2.8 |
| | y ₀₂ | 3.2 | 2.95 | 2.8 |
| | y ₀₃ | 3.3 | 2.85 | 2.6 |
| pH moyen au point (0,0,0) | $y_0 = \Sigma y_{0i}/3$ | 3.33 | 2.91 | 2.73 |
| Variance aléatoire | $S^2 = \Sigma [y_{0i} - y_0]^2 / v$ | 0.023 | 0.003 | 0.013 |
| Racine carrée de la variance | S | 0.153 | 0.055 | 0.115 |
| Facteur de risque (choisi arbitrairement)* | α^a | 0.05 | 0.05 | 0.05 |
| Facteur de test t de Student ** | $t_{v, 1-\alpha/2}$ | 4.3 ^b | 4.3 ^b | 4.3 ^b |
| Erreur moyenne sur la valeur du coefficient (intervalle de confiance) | $\Delta a_i = \pm t_{v, 1-\alpha/2} \times (S/N)^{0.5}$ | ± 0.126 | ± 0.046 | ± 0.096 |
| Nombre de coefficients restants *** | R | 5 | 8 | 7 |
| Réponse du modèle à (0,0,0) | $y(0,0,0) = a_0$ | 2.662 | 2.684 | 2.621 |
| Écart par rapport au pH moyen | $d = y_0 - y(0,0,0) = y_0 - a_0$ | 0.671 | 0.230 | 0.112 |
| Erreur sur l'écart de pH moyen (N = 27 et n=3) | $\Delta d = \pm t_{v, 1-\alpha/2} S(1/N + 1/n)^{0.5}$ | 0.40 | 0.14 | 0.31 |

Conception factorielle avec 3 paramètres et 3 niveaux de variation pour effectuer 27 expériences (nombre de tests au point (0,0,0) = 3, variance du modèle $v = 3-1 = 2$).

* Facteur de risque (choisi arbitrairement) $\alpha = 0,05$. Dans ce cas, une limite de confiance de 95% a été jugée satisfaisante. L'erreur moyenne sur la valeur du coefficient (intervalle de confiance) a été calculée en utilisant l'équation de variance aléatoire de relation

$$S_2 = \Sigma [y_{0i} - y_0]^2 / v).$$

** t : Test de Student avec 2 degrés de liberté à 95% de confiance; $t_{v, 1-\alpha/2} = 4,3$.

*** Après avoir enlevé les coefficients les moins significatifs.

IV.14. Conclusion

- L'ozonation seule de l'OG semble efficace, l'utilisation de catalyseurs (NIO et SBA-16) active le système ce qui augmentera la durée de vie de l'ozone.
- Les analyses par LC-MS-TOF confirment la formation des sous produits hydroxylés principalement sur les cycles aromatiques. L'acide phtalique, le catéchol et l'hydroquinone ont été observés.
- Le mélange NIO-SBA-16 a montré une activité catalytique plus élevée que les deux catalyseurs seuls, au bout de 25 minutes la minéralisation totale de l'OG a été déterminée.
- La diminution simultanée de la quantité du catalyseur et du pH avec le temps améliore le système de dégradation, cela permet de réduire le temps d'ozonation.
- Ce résultat est d'un grand intérêt, car il fournit des informations fondamentales utiles pour comprendre comment les azo-colorants se décomposent en présence de cations de silice et de Fe^{3+} . Cela ouvre des perspectives prometteuses pour des traitements oxydatifs à faible coût et flexibles d'eaux riches en colorants azoïques sans dérivés dangereux persistants.

Références bibliographiques

- [1] Yediler, A., Lienert, D., Koch, M., Kettrup, A., Germirli, F., Karatas, O., Insel, G. and Orhon, D., *Appropriate technologies for the minimization of environmental impact from industrial wastewaters—textile industry, a case study (AZ: II/72 146)*. Final report, Submitted to Volkswagen-Foundation, Germany, 2000.
- [2] Zhang, F., Yediler, A., Liang, X. and Kettrup, A., *Effects of dye additives on the ozonation process and oxidation by-products: a comparative study using hydrolyzed CI Reactive Red 120*. *Dyes and pigments*, 2004. **60**(1): p. 1-7.
- [3] Neamtu, M., Yediler, A., Siminiceanu, I., Macoveanu, M. and Kettrup, A., *Decolorization of disperse red 354 azo dye in water by several oxidation processes—a comparative study*. *Dyes and pigments*, 2004. **60**(1): p. 61-68.
- [4] Solozhenko, E., N. Soboleva, and V. Goncharuk, *Decolourization of azo dye solutions by Fenton's oxidation*. *Water Research*, 1995. **29**(9): p. 2206-2210.
- [5] Ouargli, R., Larouk, S., Terrab, I., Hamacha, R., Benharrats, N., Bengheddach, A., Azzouz, A., *Intrinsic activity of SBA-like silica in the catalytic ozonation of organic pollutants*. *Ozone: Science & Engineering*, 2016. **38**(1): p. 48-61.
- [6] Guandao, G., Zhang, A., Zhang, M., Jinlong, C. and Zhang, Q., *Photocatalytic degradation mechanism of malachite green under visible light irradiation over novel biomimetic photocatalyst HMS-FePcs*. *Chinese Journal of Catalysis*, 2008. **29**(5): p. 426-430.
- [7] Zhu, X.-f. and X.-h. Xu, *The mechanism of Fe (III)-catalyzed ozonation of phenol*. *Journal of Zhejiang University-SCIENCE A*, 2004. **5**(12): p. 1543-1547.
- [8] Pines, D.S. and D.A. Reckhow, *Effect of dissolved cobalt (II) on the ozonation of oxalic acid*. *Environmental science & technology*, 2002. **36**(19): p. 4046-4051.
- [9] Chatterjee, D., and Rao, N., Dasgupta, S., Dhodapkar, and Rao, N., *Simultaneous degradation of non-emissive and emissive dyes on visible light illuminated TiO₂ surface*. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2006. **260**(1-2): p. 264-268.
- [10] Beltrán, F.J., F.J. Rivas, and R. Montero-de-Espinosa, *Catalytic ozonation of oxalic acid in an aqueous TiO₂ slurry reactor*. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2002. **39**(3): p. 221-231.
- [11] Chaliha, S. and K.G. Bhattacharyya, *Using Mn (II)–MCM41 as an Environment-Friendly Catalyst to Oxidize Phenol, 2-Chlorophenol, and 2-Nitrophenol in Aqueous Solution*. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2008. **47**(5): p. 1370-1379.

12. Park, J.-N., Wang, J., Choi, K., Dong, W., Hong, S. and Lee, C, *Hydroxylation of phenol with H₂O₂ over Fe²⁺ and/or Co²⁺ ion-exchanged NaY catalyst in the fixed-bed flow reactor*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2006. **247**(1-2): p. 73-79.
- [13] Shahidi, D., R. Roy, and A. Azzouz, *Total removal of oxalic acid via synergistic parameter interaction in montmorillonite catalyzed ozonation*. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2014. **2**(1): p. 20-30.
- [14] Beltrán, F.J., Rivas, F., Fernandez, L., Alvarez, P., and Montero, R, *Kinetics of catalytic ozonation of oxalic acid in water with activated carbon*. Industrial & engineering chemistry research, 2002. **41**(25): p. 6510-6517.
- [15] Kaptijn, J.P., *The Ecoclear® process. Results from full-scale installations*. 1997.
- [16] Jans, U. and J. Hoigné, *Activated carbon and carbon black catalyzed transformation of aqueous ozone into OH-radicals*. 1998.
- [17] Gao, F., Zhang, Y., Wan, H., Kong, Y., Wu, X., Dong, L., Li, Baiqin. and Chen, Y, *The states of vanadium species in V-SBA-15 synthesized under different pH values*. Microporous and Mesoporous Materials, 2008. **110**(2-3): p. 508-516.
- [18] Kresge, C., Leonowicz, M.E., Roth, W. J., Vartuli, J.C. and Beck, J, *Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism*. nature, 1992. **359**(6397): p. 710.
- [19] Hao, X.-Y., Zhang, Y., Wang, J., Zhou, W., Zhang, C. and Liu, S, *A novel approach to prepare MCM-41 supported CuO catalyst with high metal loading and dispersion*. Microporous and Mesoporous Materials, 2006. **88**(1-3): p. 38-47.
- [20] Cheng, C.-F., Lin, Y., Cheng, H. and Chen, Y, *The effect and model of silica concentrations on physical properties and particle sizes of three-dimensional SBA-16 nanoporous materials*. Chemical Physics Letters, 2003. **382**(5-6): p. 496-501.
- [21] T.-W. Kim., Ryoo, R., Gierzal, K., Jaroniec, Mietek., Solovyov, L., Sakamoto, Y. and Terasaki, O, « Characterization of mesoporous carbons synthesized with SBA-16 silica template », J. Mater. Chem., vol. **15**, n° 15, p. 1560–1571, 2005.
- [22] Kim, T.-W., Ryoo, R., Kruk, M., Gierszal, k., Jaroniec, M., Kamiya, S. and Terasaki, O, *Tailoring the pore structure of SBA-16 silica molecular sieve through the use of copolymer blends and control of synthesis temperature and time*. The Journal of Physical Chemistry B, 2004. **108**(31): p. 11480-11489.
- [23] Dong, Y., Chen, J., Li, C., and Zhu, H, *Decoloration of three azo dyes in water by photocatalysis of Fe (III)-oxalate complexes/H₂O₂ in the presence of inorganic salts*. Dyes and Pigments, 2007. **73**(2): p. 261-268.

- [24] Xu, N. and Y. Gao, *Characterization of hematite dissolution affected by oxalate coating, kinetics and pH*. Applied Geochemistry, 2008. **23**(4): p. 783-793.
- [25] Azzouz, A., Kotbi, A., Niquette, Patrick., Sajin, T., Ursu, A., Rami, A., Monette, F. and Hausler, R., *Ozonation of oxalic acid catalyzed by ion-exchanged montmorillonite in moderately acidic media*. Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis, 2010. **99**(2): p. 289-302.
- [26] Salhi, A., Aarfane, A., Tahiri, S., Khamliche., Bensitel, M., Rafqah, S., Benzidia, N. and El Krati, M., *Préparation et évaluation de l'efficacité photocatalytique du Hydroxyapatite-Titane vis-à-vis du colorant Acide Orange 7 en milieu aqueux*.
- [27] Deng, J., Jiang, J., Zhang, Yuanyuan., Lin, X., Du, C., and Xiong, Y., *FeVO₄ as a highly active heterogeneous Fenton-like catalyst towards the degradation of Orange II*. Applied Catalysis B: Environmental, 2008. **84**(3-4): p. 468-473.
- [28] Shahidi, D., R. Roy, and A. Azzouz, *Advances in catalytic oxidation of organic pollutants—prospects for thorough mineralization by natural clay catalysts*. Applied Catalysis B: Environmental, 2015. **174**: p. 277-292.
- [29] Araujo, F., Yokoyama, L., Teixeira, L., Campos, J.C., *Heterogeneous Fenton process using the mineral hematite for the discolouration of a reactive dye solution*. Brazilian Journal of Chemical Engineering, 2011. **28**(4): p. 605-616.
- [30] Iurascu, B., Siminiceanu, I., Vione, D., Vicente, M.A. and Gil, A., *Phenol degradation in water through a heterogeneous photo-Fenton process catalyzed by Fe-treated laponite*. Water research, 2009. **43**(5): p. 1313-1322.
- [31] Okawa, K., Tsai, T., Nakano, Y., Nishijima, W. and Okada, M., *Effect of metal ions on decomposition of chlorinated organic substances by ozonation in acetic acid*. Chemosphere, 2005. **58**(4): p. 523-527.
- [32] Bodo, R., Ahmanache, Kamel., Hausler, Robert and Azzouz, A., *Optimized extraction of total proteic mass from water hyacinth dry leaves*. Journal of Environmental Engineering and Science, 2004. **3**(6): p. 529-536.
- [33] Sulpizi, M., M.-P. Gaigeot, and M. Sprik, *The silica–water interface: how the silanols determine the surface acidity and modulate the water properties*. Journal of chemical theory and computation, 2012. **8**(3): p. 1037-1047.
- [34] Xu, X.-R. and X.-Z. Li, *Degradation of azo dye Orange G in aqueous solutions by persulfate with ferrous ion*. Separation and purification technology, 2010. **72**(1): p. 105-111.
- [35] Azzouz, A., *Advances in oxidative decomposition of oxalic acid in aqueous media*. Advances in Chemistry Research, 2012: p. 1-31.
- [36] Summerfelt, S.T., *Ozonation and UV irradiation—an introduction and examples of current applications*. Aquacultural engineering, 2003. **28**(1-2): p. 21-36.

- [37] Bablon, G., Bellamy, W.D., Billen, G., Bourbigot, M-M., Daniel, B., Erb, F., Gomella, C., Gordon, G., Hartemann, P. and Joret, J.C., *Practical application of ozone: principles and case studies*. Ozone in water treatment: Application and engineering, 1991: p. 569.
- [38] Mehta, Y., C. George, and C. Kuo, *Mass transfer and selectivity of ozone reactions*. The Canadian Journal of Chemical Engineering, 1989. **67**(1): p. 118-126.
- [39] Raja, S. and K.T. Valsaraj, *Heterogeneous oxidation by ozone of naphthalene adsorbed at the air-water interface of micron-size water droplets*. Journal of the Air & Waste Management Association, 2005. **55**(9): p. 1345-1355.
- [40] Shahidi, D., Moheb, A., Abbas, R., Larouk, S., Roy, R. and Azzouz, A, *Total mineralization of sulfamethoxazole and aromatic pollutants through Fe²⁺-montmorillonite catalyzed ozonation*. Journal of hazardous materials, 2015. **298**: p. 338-350.
- [41] Madhavan, J., F. Grieser, and M. Ashokkumar, *Degradation of orange-G by advanced oxidation processes*. Ultrasonics sonochemistry, 2010. **17**(2): p. 338-343.

Ce travail s'inscrit dans le cadre de la dépollution des eaux par les procédés d'oxydation avancée (POA). Nous avons étudié la dégradation de l'OG par deux procédés, photochimique et par ozonation catalytique. La concentration de l'OG au cours de travail de thèse est 10^{-4} mol.L⁻¹.

Les catalyseurs mis en jeu dans cette étude sont :

- ✓ L'oxyde de fer naturel (NIO), ce dernier est utilisé dans sa forme brute et native, provenant de Chaabet-El-Ballout (Algérie).
- ✓ L'oxyde de Titanium TiO₂ commercial (PC500).
- ✓ La silice méso poreuse de type SBA- 16 est un matériau synthétisé, appelé SBA par rapport au lieu de découverte (Université de Santa Barbara).

La photolyse de l'OG n'est pas efficace de l'OG pour longueurs d'ondes 254 nm et 365 nm, une diminution de la concentration du substrat est de l'ordre de 2 à 4 %.

La photocatalyse à base de TiO₂ est une technologie viable dans divers domaines d'application tels que la purification de l'eau et de l'air. Au cours de cette étude, nous avons montré que la dégradation de l'OG passe préalablement par l'adsorption à la surface de TiO₂ avec un taux d'élimination faible, inférieur à 20 % dans un temps d'équilibre égal à 10 minutes (à pH libre égal à 5,73 et à température ambiante). La dégradation de l'OG s'effectue par photocatalyse mettant en jeu les radicaux [•]OH. Ensuite, nous avons étudié l'influence de certains paramètres sur la cinétique de dégradation de l'OG tels que la concentration initiale en OG, la quantité du catalyseur et le pH du milieu, pendant 300 minutes de réaction. Une dose de 0,5 g/L de PC 500 est largement suffisante pour l'efficacité du système. La dégradation nécessite un intervalle de pH optimal de 5,90 à 7,0. La disparition de l'OG en présence de TiO₂ suit une cinétique de pseudo premier ordre et l'efficacité du catalyseur augmente avec la diminution de la concentration initiale du colorant.

Nous avons comparé les premiers résultats de la photochimie par l'étude d'un semi-conducteur appelé le NIO (Fe_2O_3) et qui correspond à l'hématite. Le rendement de dégradation de l'OG est nettement amélioré. Par contre, l'adsorption de l'OG est négligeable ($< 3\%$). L'irradiation de la solution à 365 nm donne un rendement de dégradation à environ 2,60 %, donc le système OG/NIO/UV_{365 nm} reste limité.

L'activation du système par l'acide oxalique améliore fortement la dégradation de l'OG. L'acide oxalique est l'acide carboxylique le plus efficace pour la dissolution de la plupart des oxydes de fer, il s'adsorbe facilement à la surface des oxy (hydroxy) des de fer (III) et provoque leur dissolution en présence de la lumière. La capacité de dégradation du substrat en présence d'autres acides carboxyliques suivi l'ordre suivant :

l'acide oxalique > malonique > citrique > tartrique > succinique.

Le milieu acide pour la dégradation de l'OG exige un pH entre 2 et 4 avec une dose de NIO de 1g/L.

La dégradation de l'OG photocatalysée par NIO calciné à des températures, 800 °C, 1000 °C et 1100 °C est négligeable par rapport NIO à l'état brute.

La combinaison de la lumière solaire/OG/NIO/AO est le procédé le plus actif avec un rendement de dégradation de 100 % au bout deux heures.

L'ozonation de l'OG conduit à une minéralisation limitée avec une formation des sous produits qui absorbent dans le même domaine de longueurs. L'ozone combiné aux catalyseurs augmente le taux d'oxydation de l'OG. Différents paramètres influent sur l'efficacité du procédé tel que le pH, la dosage du catalyseur, le temps d'ozonation, qui sont étroitement liés au type de substrats ainsi qu'au mécanisme de réaction prédominant. Il est nécessaire d'étudier la nature du substrat à traiter, ce qui fournira une indication de l'ajustement des paramètres opérationnels. Les catalyseurs hétérogènes utilisés pour ce travail sont le NIO et la silice mésoporeuse de type SBA-16, ce sont des facteurs clés dans l'ozonation catalysée.

Les analyses HPLC confirment que la minéralisation de l'OG est effective avec un rendement notable en présence du mélange NIO-SBA.

La modélisation a confirmé les conditions optimales pour une minéralisation totale. L'évolution dans le temps des bandes UV-Vis de l'OG a révélé une forte interaction binaire entre le pH initial et la concentration du catalyseur. Ceci a été expliqué par la contribution des propriétés catalytiques de NIO et la surface spécifique élevée de SBA-16 pour son caractère adsorbant et sa réaction de surface malgré son faible activité catalytique intrinsèque. La faible basicité de la surface de SBA-16 semble jouer un rôle clé dans l'adsorption.

L'étude analytique primaire de l'ozonation a été confirmée par LC-MS-TOF et a conduit à des sous-produits hydroxylés principalement sur les cycles aromatiques. La formation des sous produits tertiaires tels que : l'acide phtalique, le catéchol et l'hydroquinone ont été observés.

Ces découvertes sont d'un grand intérêt pour envisager des traitements oxydatifs flexibles, où des sols contenant du Fe^{3+} ou des mélanges de sable et de rouille peuvent également jouer le rôle de catalyseur pour la minéralisation totale de divers azo colorants, quelle que soit leur structure. Enfin, ce travail ouvre des perspectives orientées vers le développement du procédé industriel, en envisageant la synthèse des catalyseurs à base de silice et l'amélioration de leurs performances afin de réduire le coût total du procédé.

Analyses LC-TOF-MS pour Ozonation de l'Orange G 5-15-25 min avec NIO et SBA16

Analyses LC-TOF-MS - pour l'ozonation de l' Orange G après 25 min en présence du Fe₂O₃ et SBA16.

Agilent 1200 Series HPLC

Colonne : Agilent Eclipse Plus C18 (3 x 50 mm, 1.8 µm), température ambiante

Mobile phase A: H₂O + 0.1% acide formique

Mobile phase B: ACN + 0.1% acide formique

Volume d'injection: 20 µl

Pente:

| Temps | %B |
|--------------|-----------|
| 0.0 | 5.0 |
| 1.0 | 5.0 |
| 3.0 | 30.0 |
| 10.0 | 60.0 |
| 10.5 | 95.0 |
| 12.0 | 95.0 |
| 12.1 | 5.0 |
| 16.0 | 5.0 |

Agilent TOF-MS 6210

Source d'ionisation: L'ionisation par électronébulisation (électrospray, ESI)

Mode: négatif

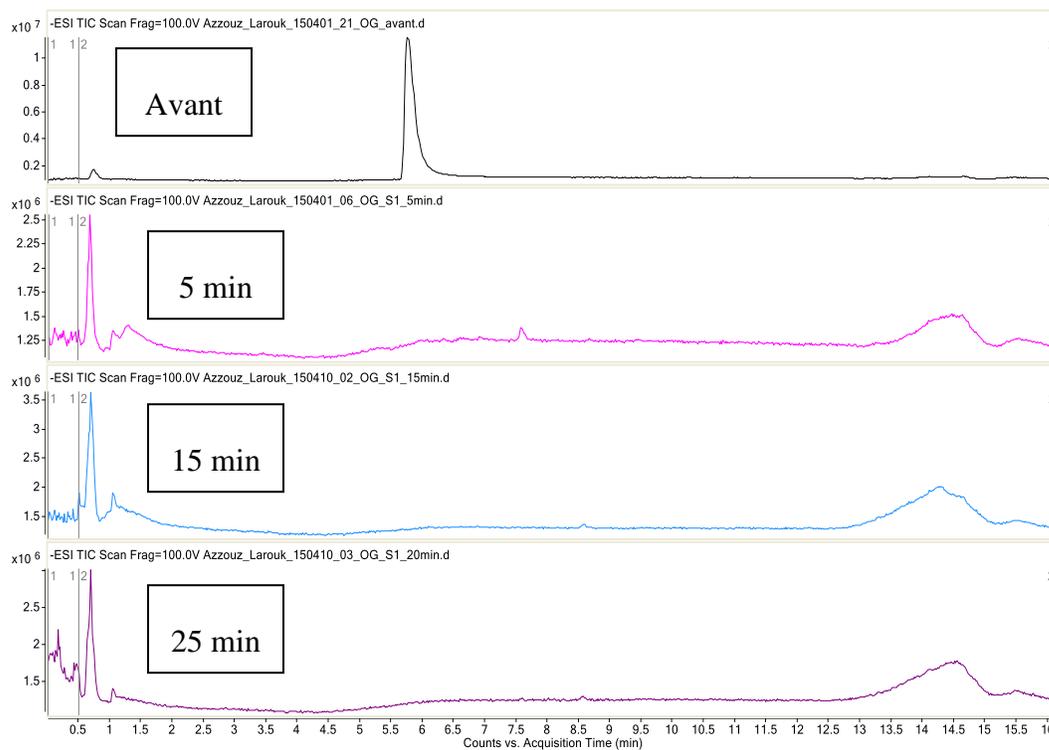
Range de masse: m/z 50-1000

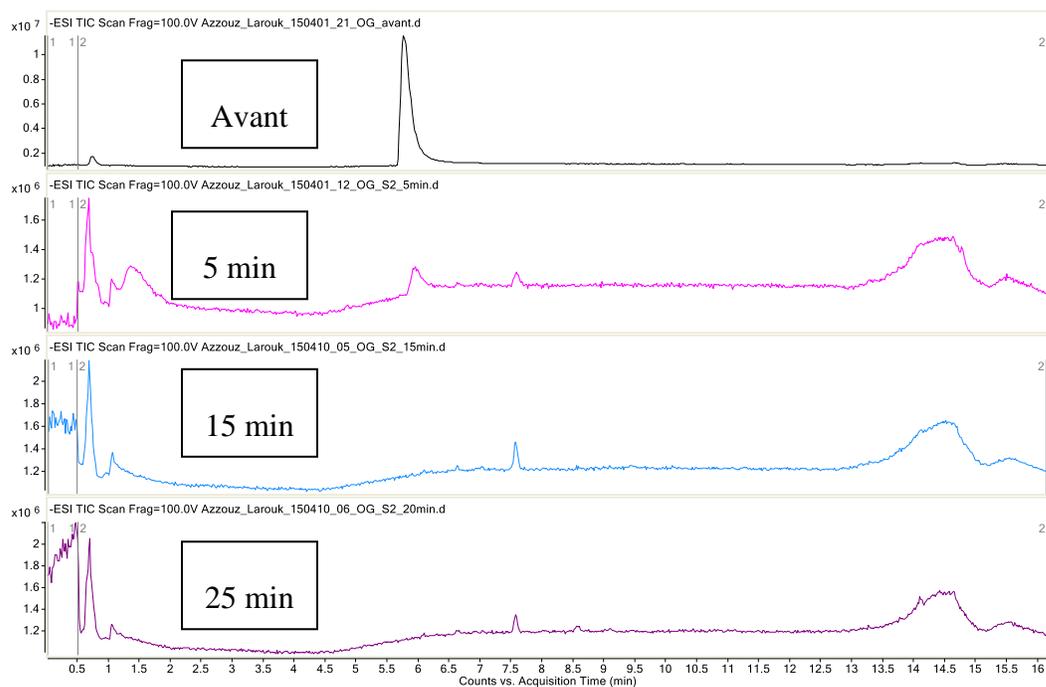
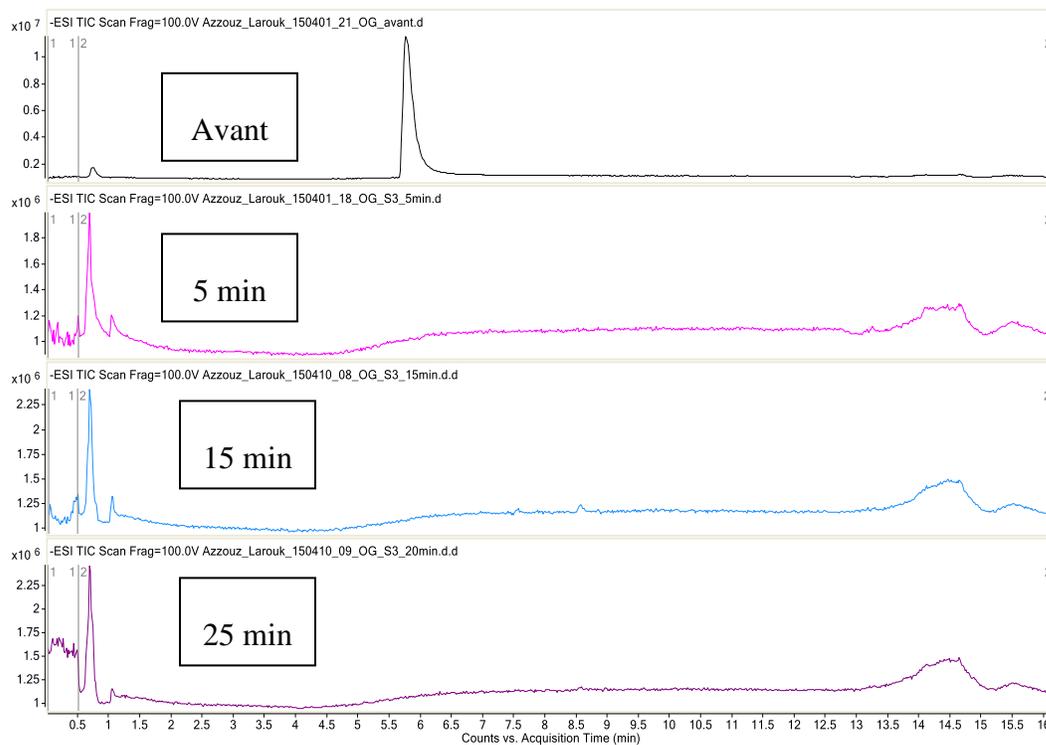
Température de source: 350 °C

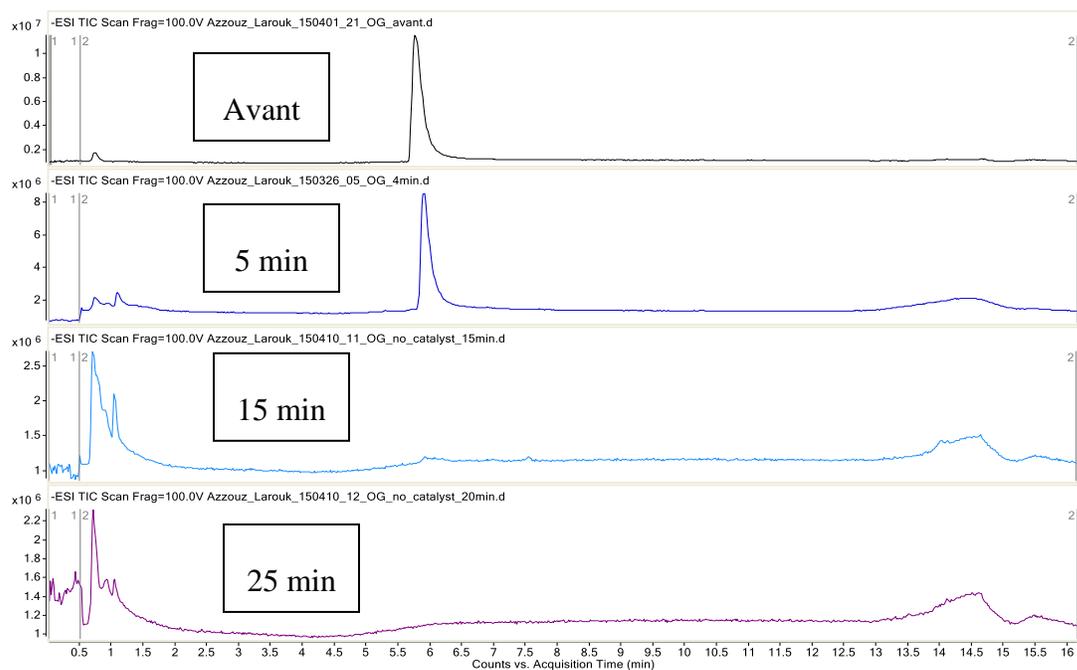
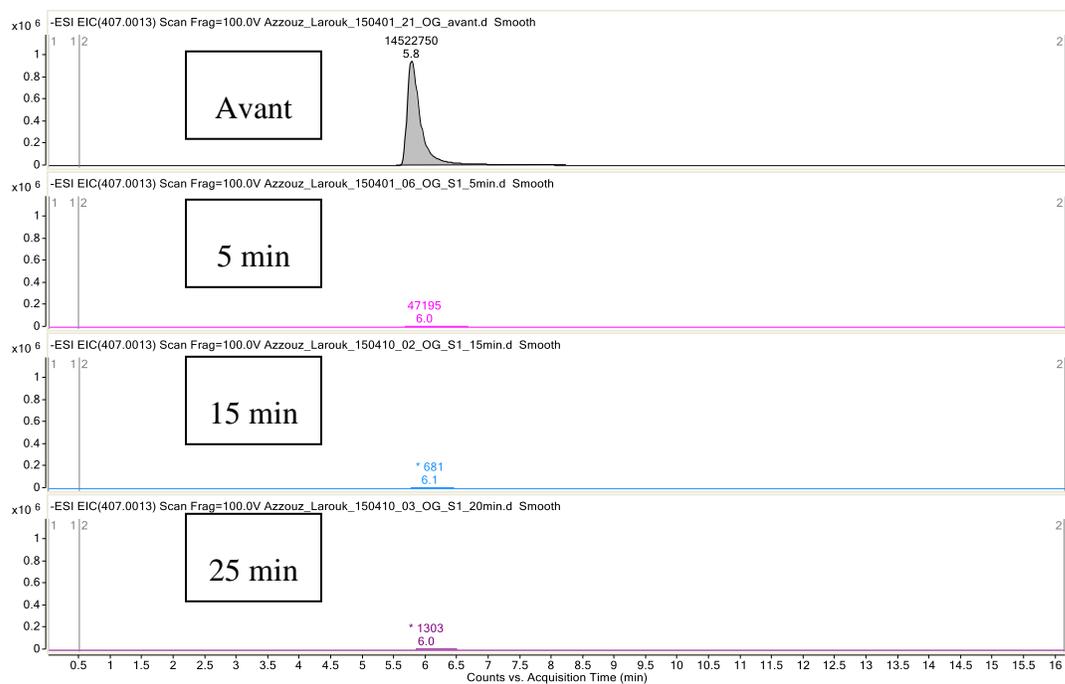
Tension de source: 4000 V

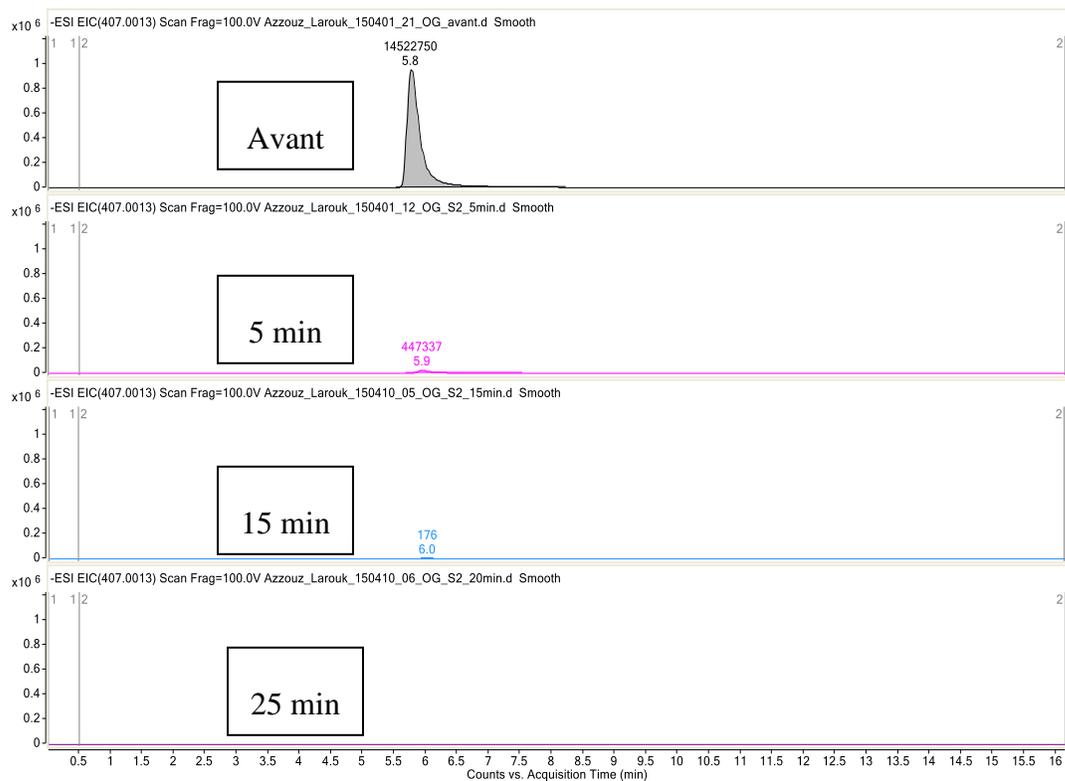
La détection non conventionnelle du courant ionique total (TIC) et le chromatogramme correspondant du courant ionique extrait (EIC) dans les mesures LC-MS.

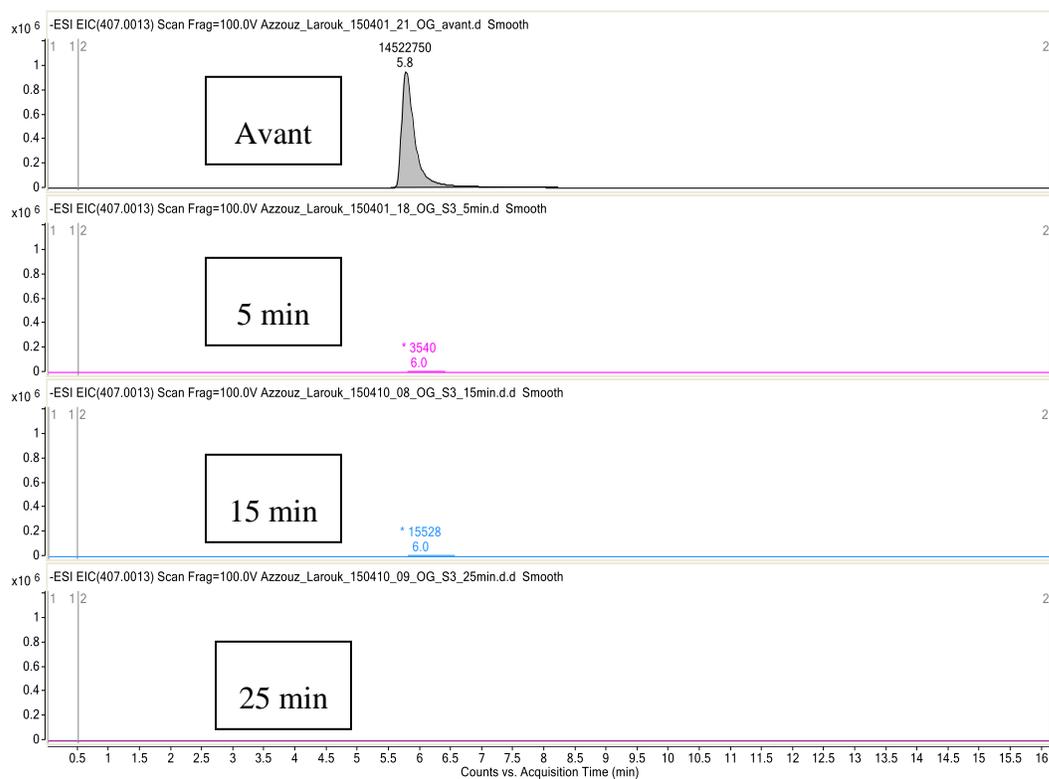
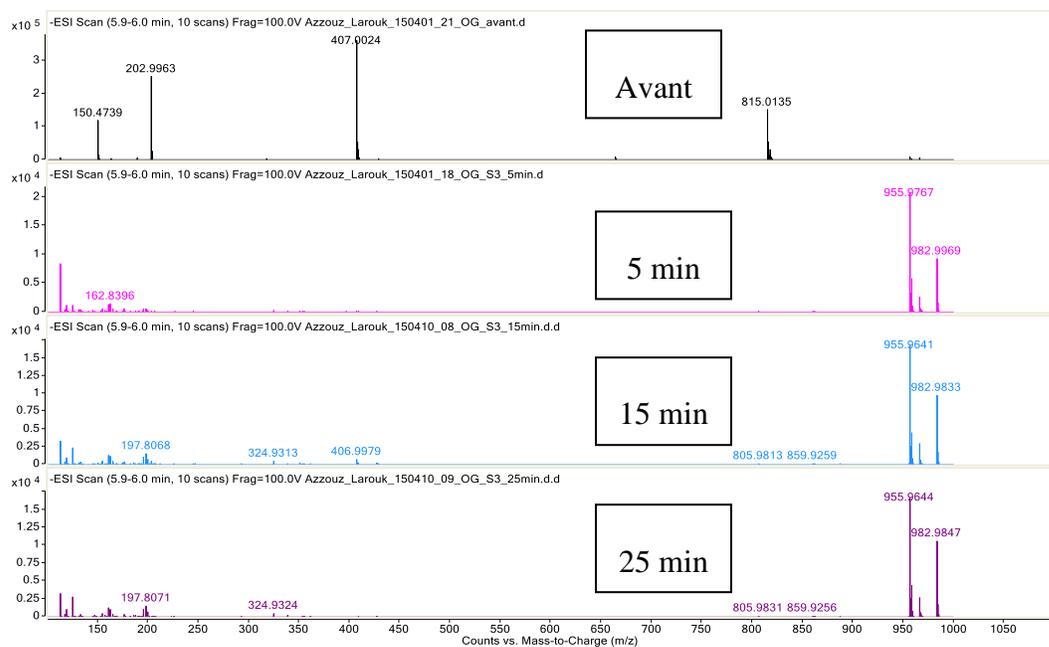
System 1: NIO TIC – Chromatogramme de courant ionique total

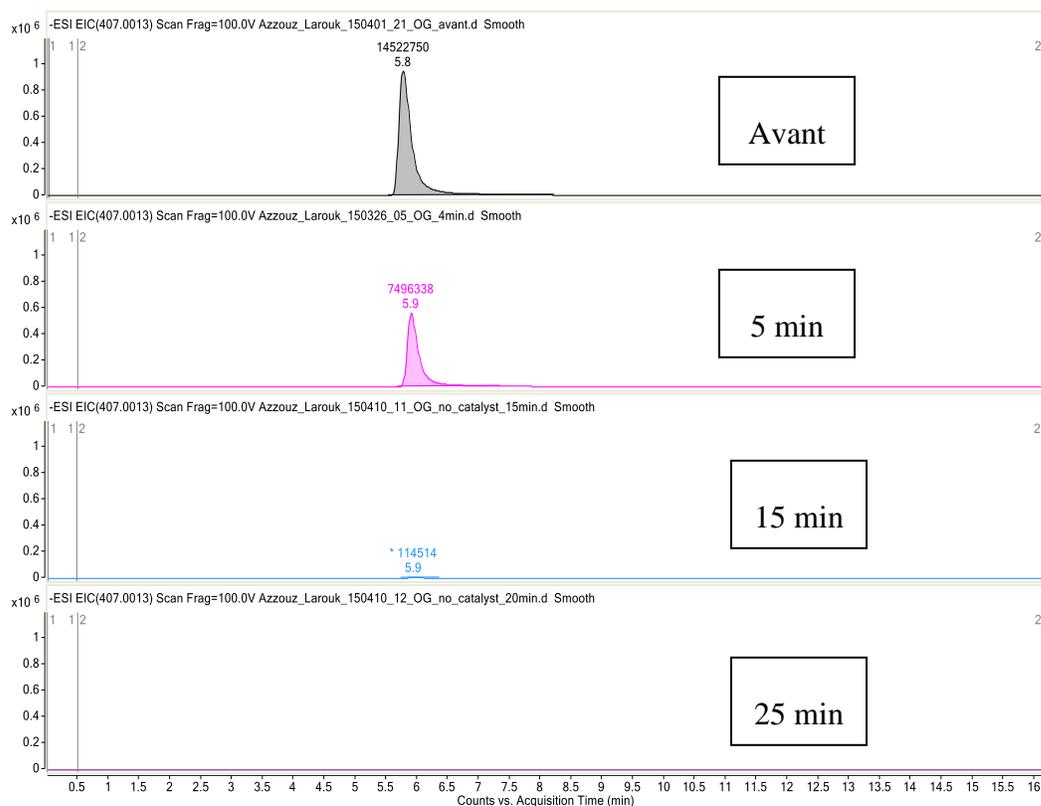
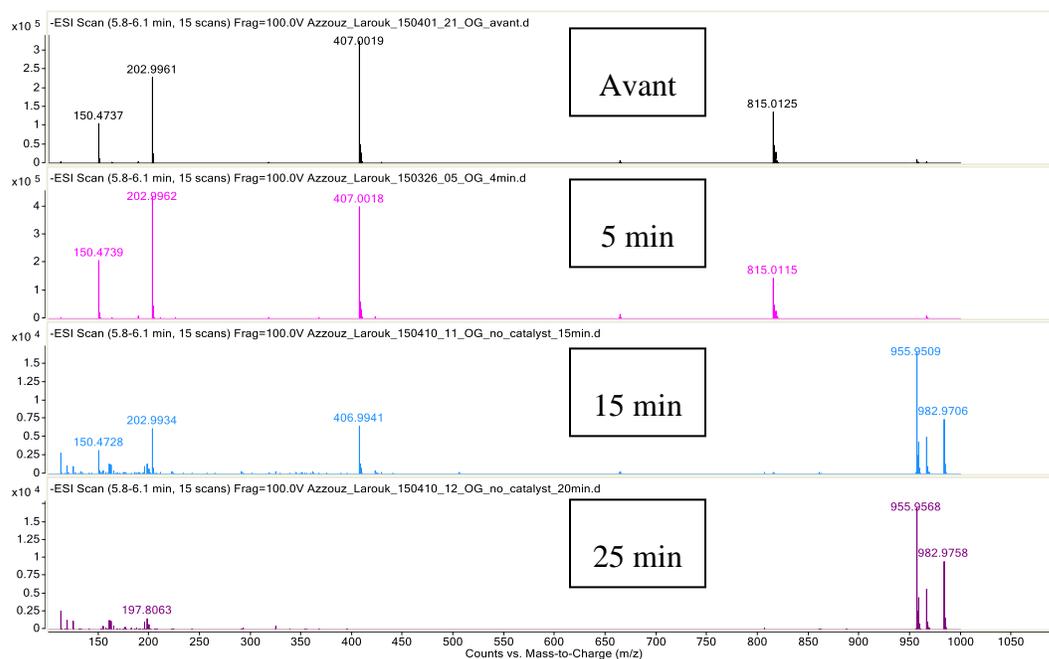


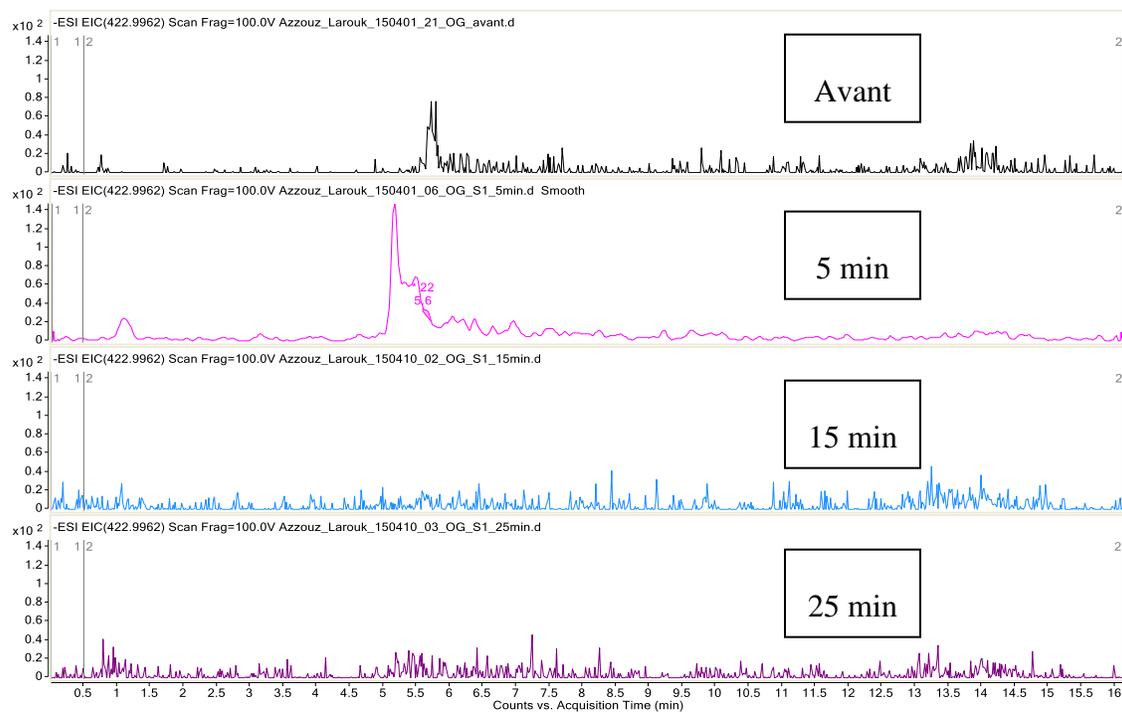
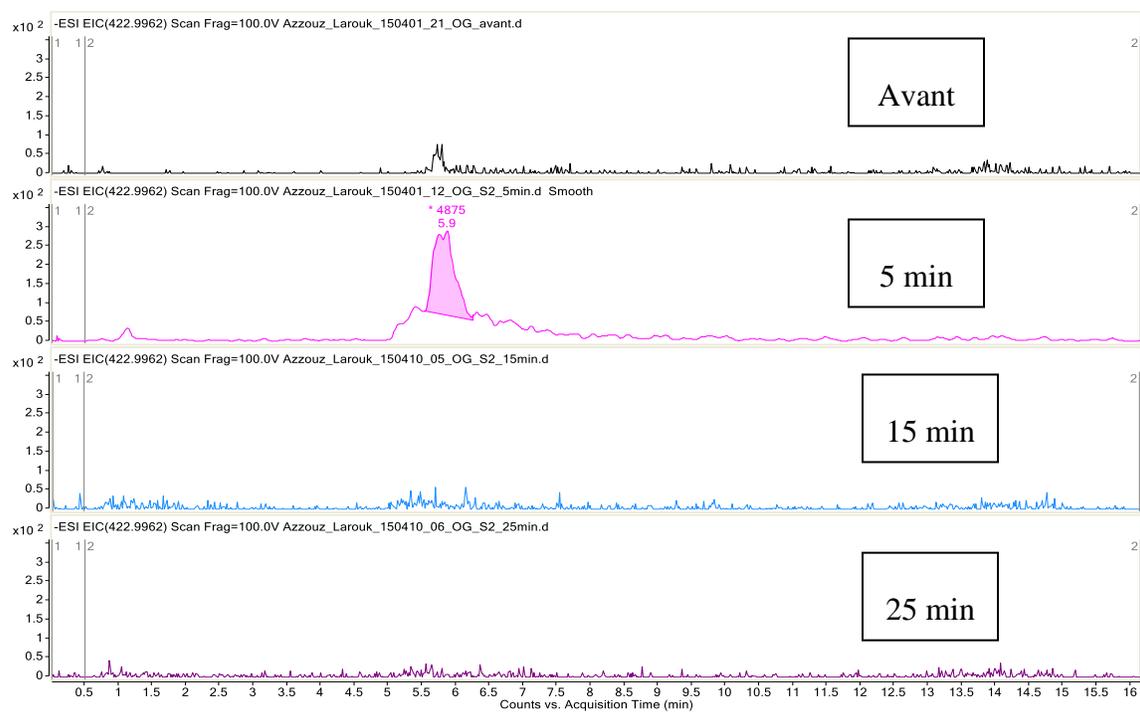
System 2 : SBA16 TIC – Chromatogramme de courant ionique total**System 3: NIO/SBA-16 TIC – Chromatogramme de courant ionique total**

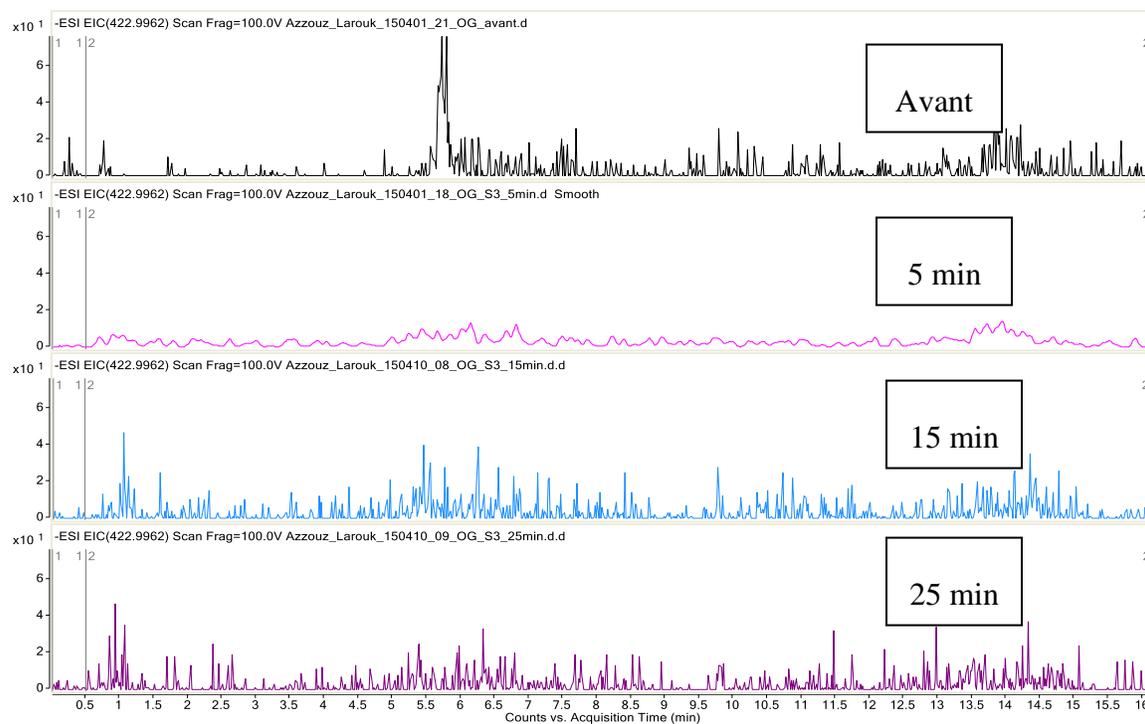
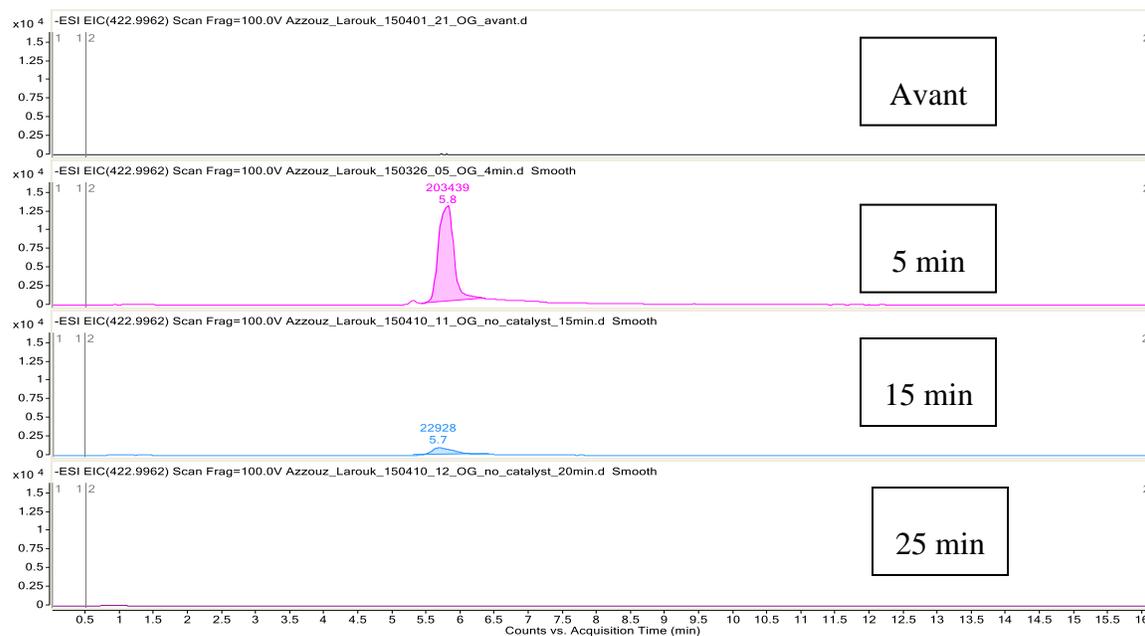
System : Absence du catalyseur TIC - Chromatogramme de courant ionique total**System 1: NIO EIC m / z 407.0013 - Orange G**

System 2: SBA16 EIC m/z 407.0013 - Orange G

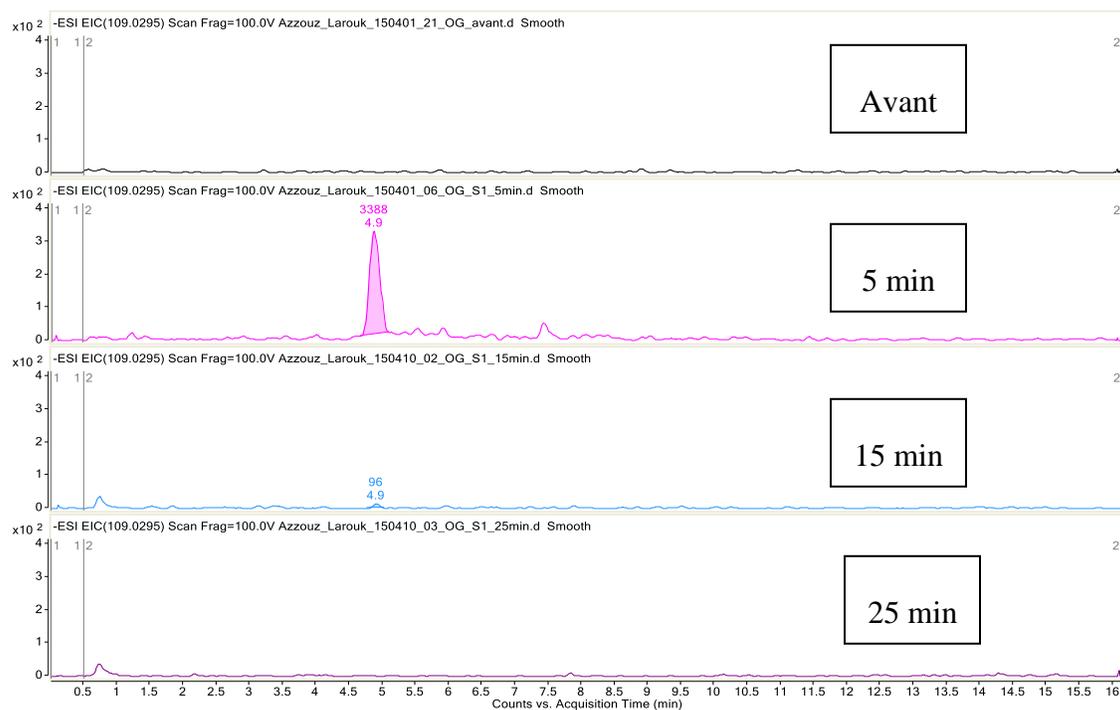
System 3: NIO/ SBA-16 EIC m/z 407.0013 - Orange G**System 3: NIO/SBA-16 spectres de masse 5,9 min - Orange G ($C_{16}H_{12}N_2O_7S_2$)**

System : pas de catalyseur EIC m / z 407.0013 - Orange G**System: Absence du catalyseur, spectre de masse du catalyseur 5.9 min Orange G (C₁₆ H₁₂ N₂ O₇ S₂)**

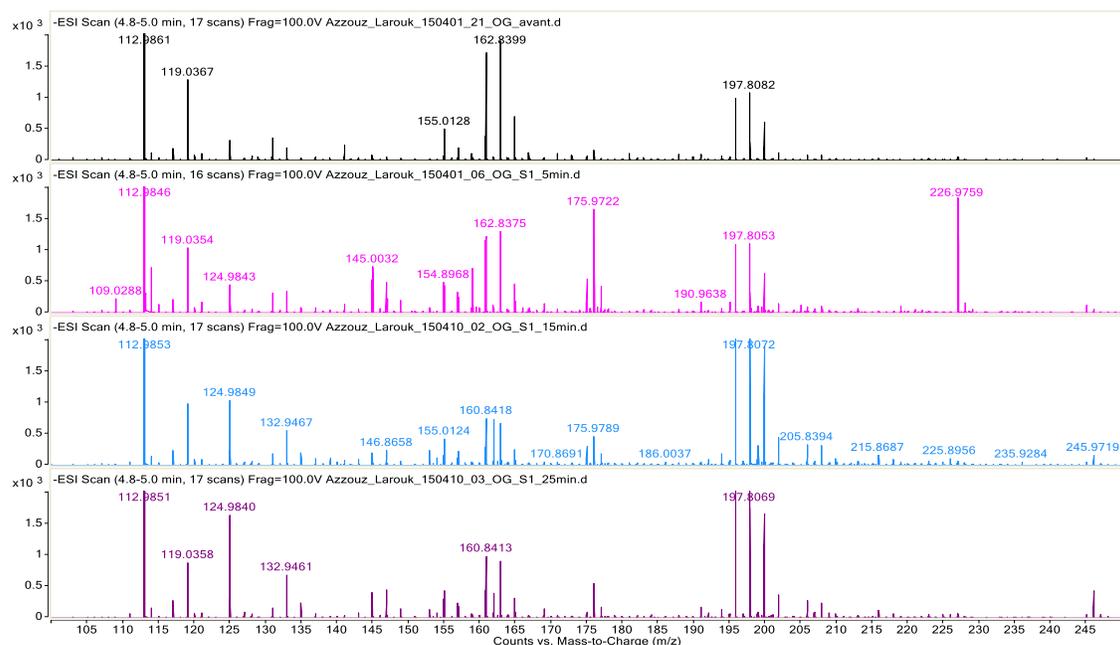
System 1: NIO EIC m / z 422.9962 - Orange G+ O (C₁₆ H₁₂ N₂ O₈ S₂)**System 2: SBA-16 EIC m / z 422.9962 - Orange G + O (C₁₆ H₁₂ N₂ O₈ S₂)**

System 3: NIO/SBA-16 EIC m / z 422.9962 - Orange G + O**(C₁₆H₁₂N₂O₈S₂)****S₂):****System: Absence du catalyseur EIC m / z 422.9962 - Orange G + O (C₁₆H₁₂N₂O₈S₂)**

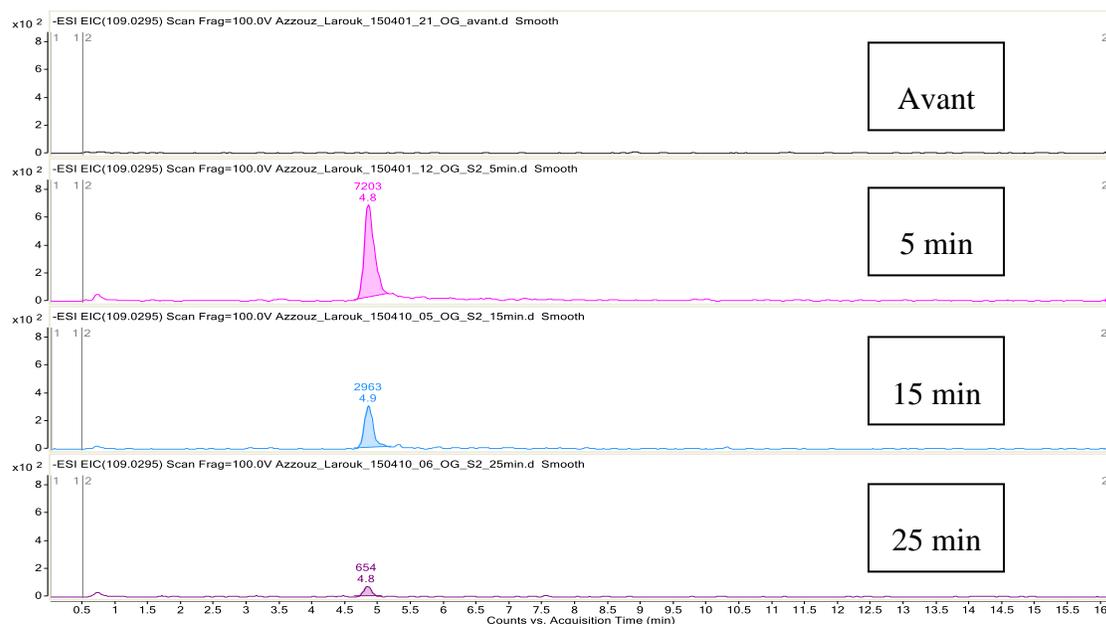
System 1: NIO EIC m / z 109.0295 - Catechol ou Hydroquinone C₆H₆O₂



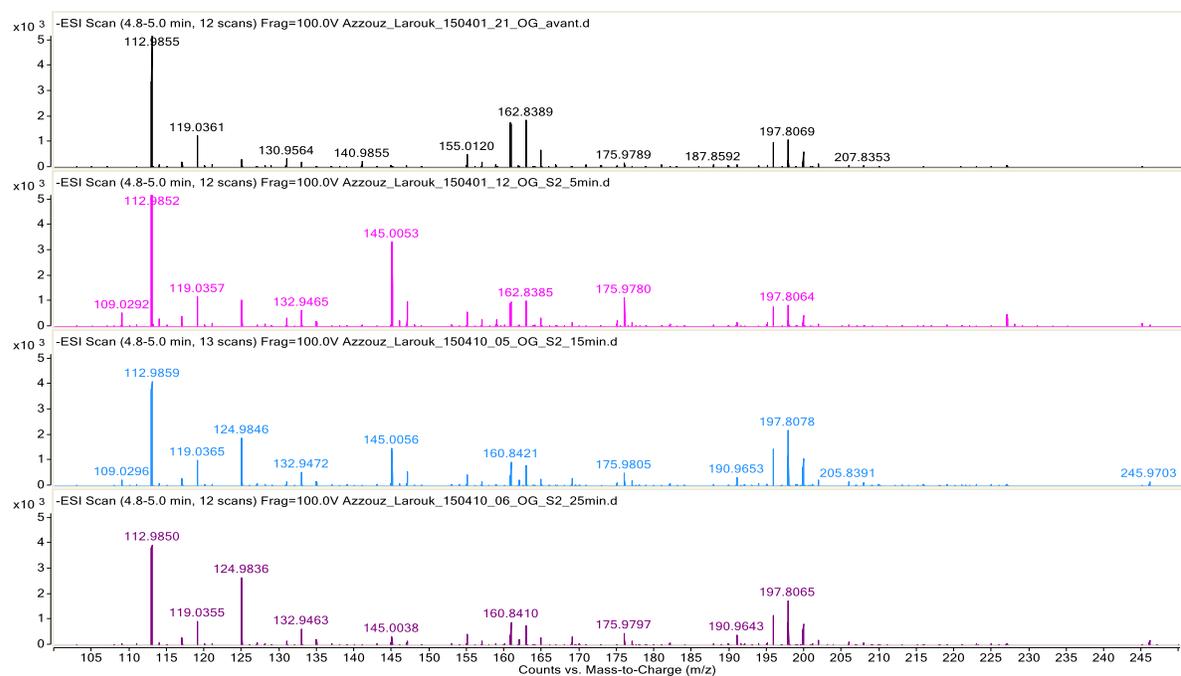
System 1: NIO spectres de masse 4,9 min - Masse exacte de L'hydroquinone ou Catéchol C₆H₆O₂ ,[M-H] - 109,0295, m / z 100-250

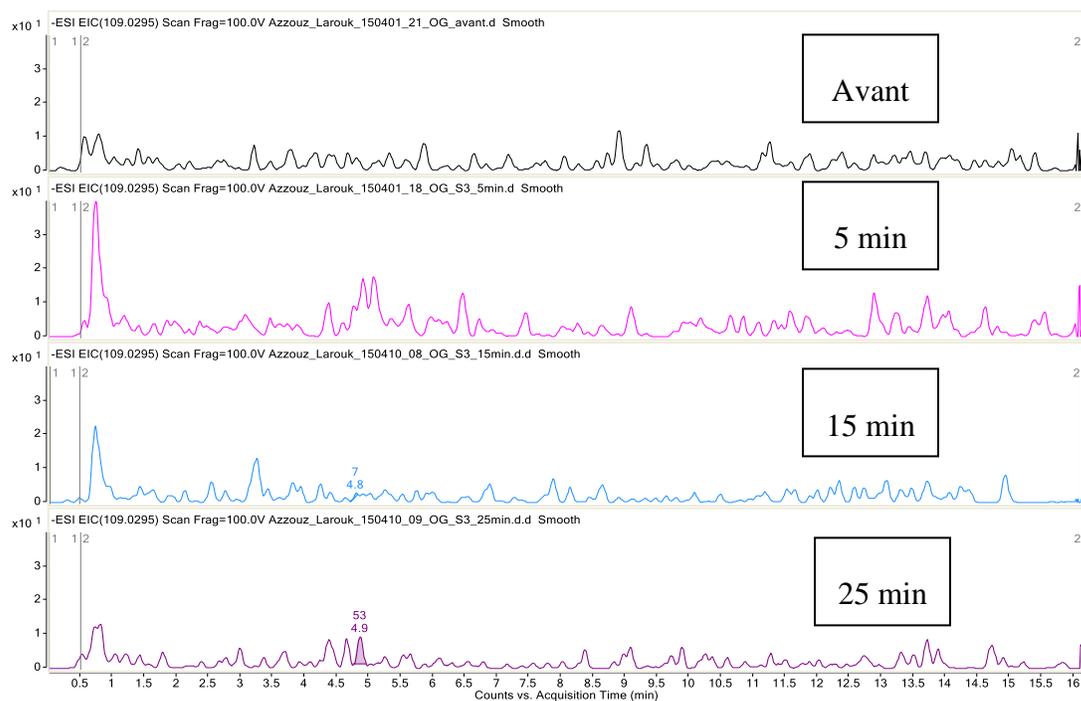
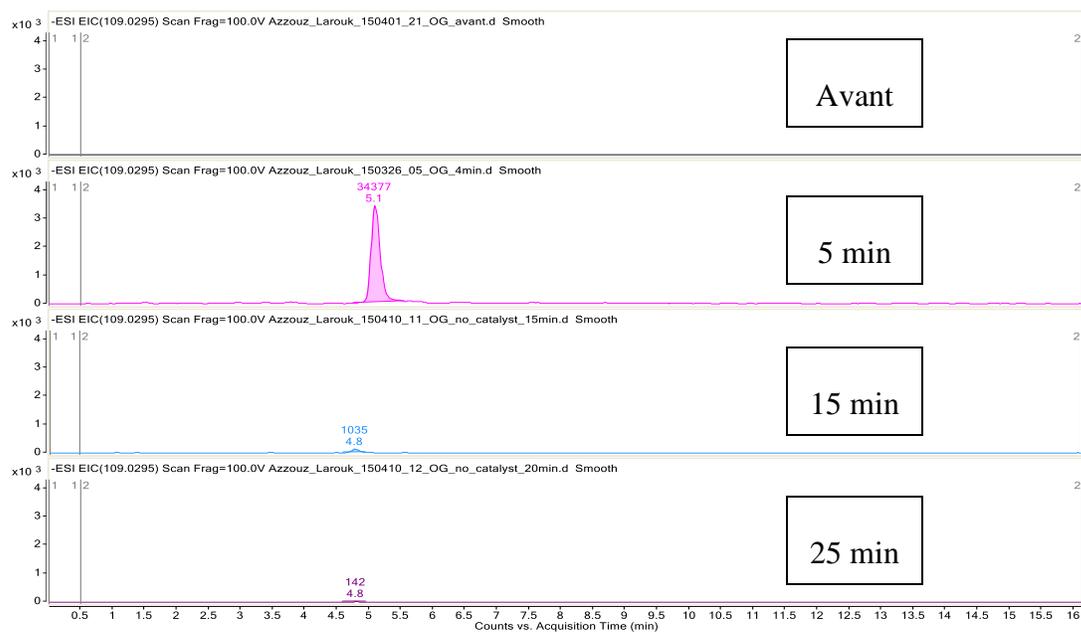


System 2: SBA-16 EIC m / z 109.0295 - Catéchol ou Hydroquinone C₆H₆O₂

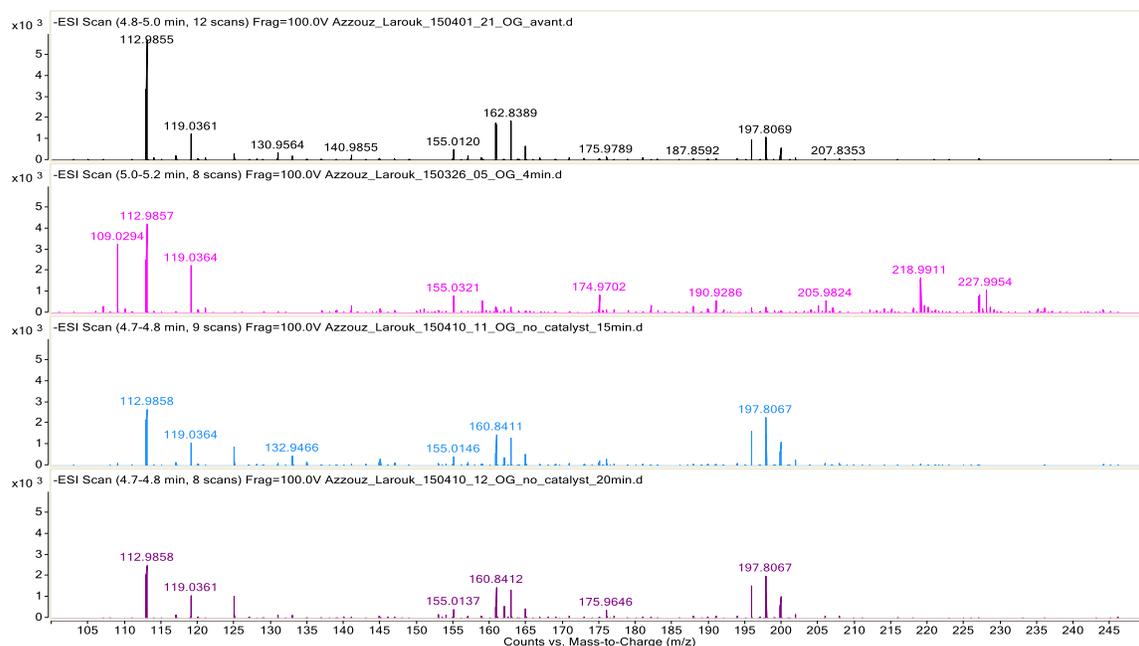


System 2: SBA-16 spectres de masse 4,9 min- Masse exacte d'hydroquinone ou Catéchol C₆H₆O₂ [M-H] - 109,0295 m / z 100-250



Série 3: NIO/SBA-16 EIC m / z 109.0295 - Catechol ou Hydroquinone C₆H₆O₂**System: Absence du catalyseur EIC m / z 109.0295 - Catechol ou Hydroquinone C₆H₆O₂**

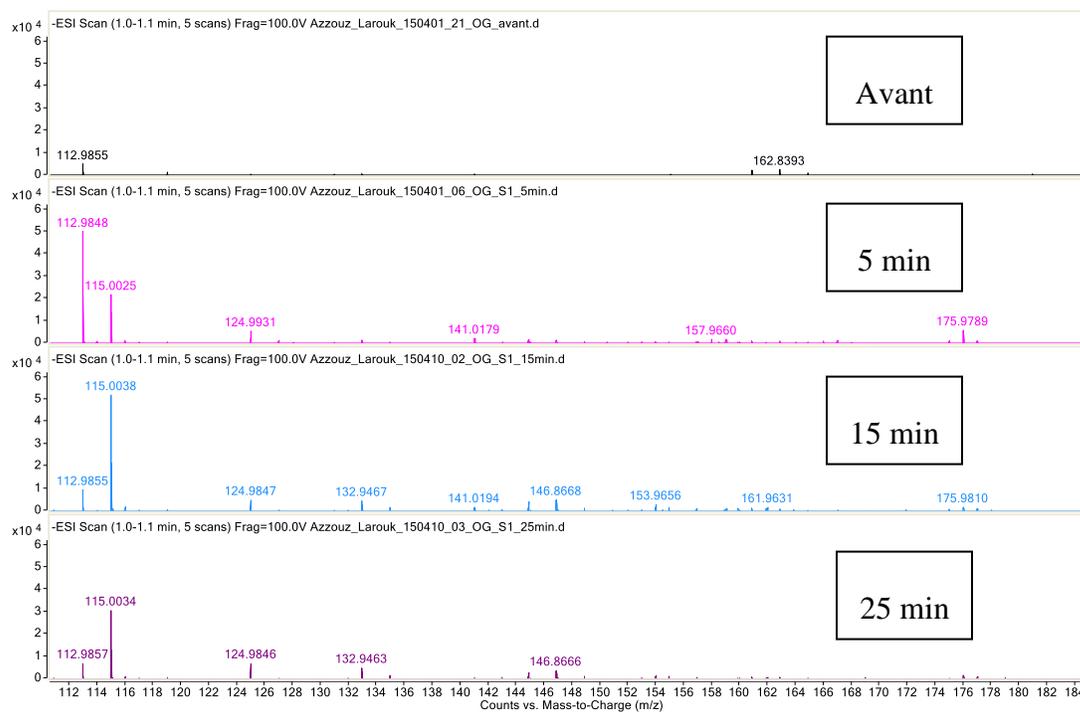
System: Absence du catalyseur spectre de masse 5,1 min - masse exacte de catéchol ou d'hydroquinone C₆H₆O₂ [M-H] - 109,0295 m / z 100-250



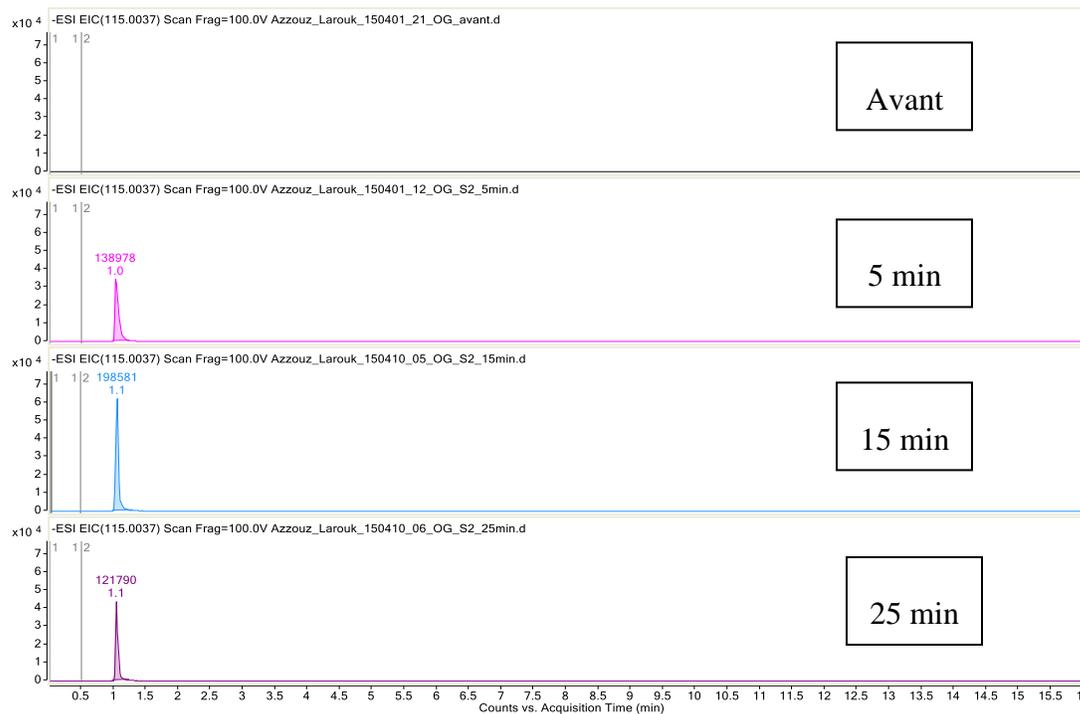
System 1: NIO EIC m / z 115.0037 - Acide maléique C₄H₄O₄



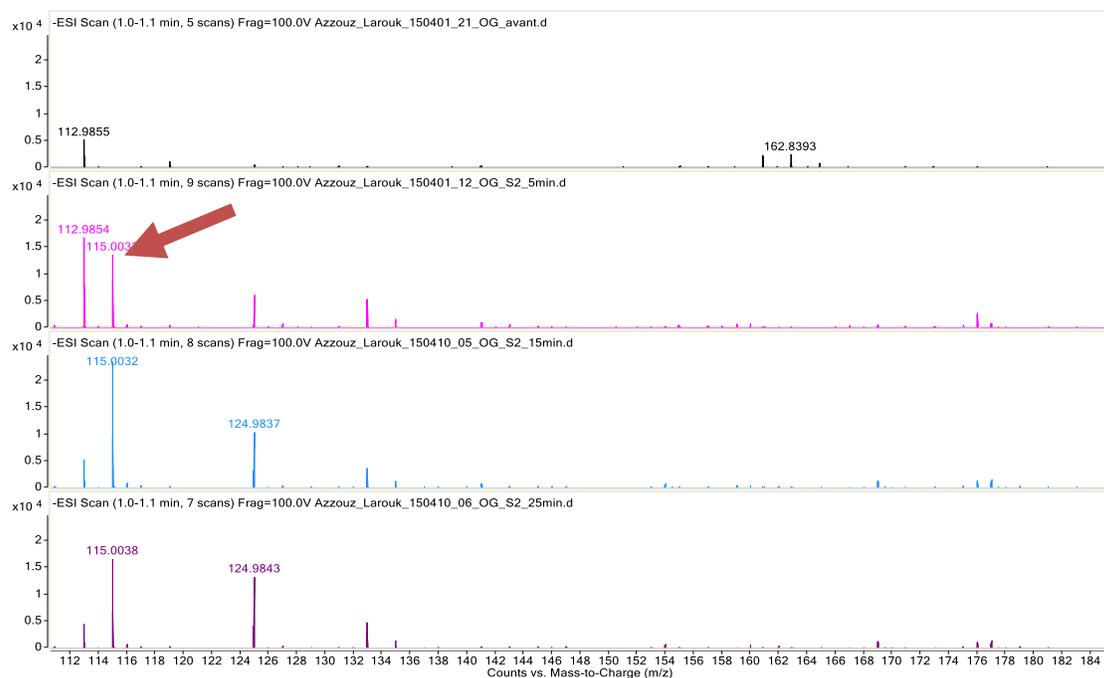
System 1: NIO Spectres de masse - Masse exacte de l'acide maléique C₄H₄O₄ [M-H] - 115.0037 m / z 100-185



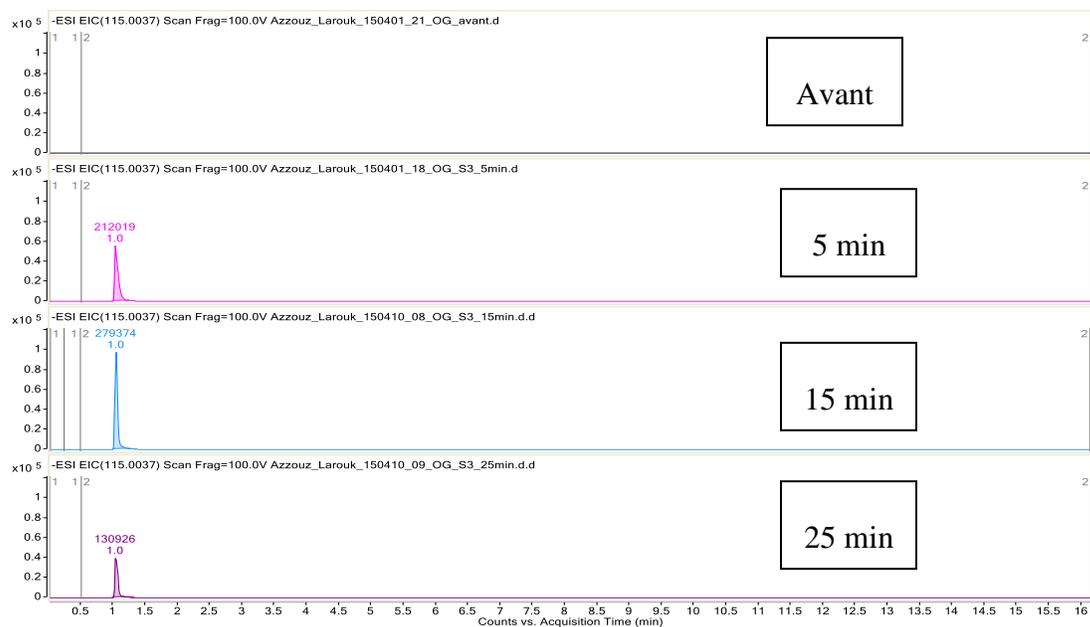
System 2: SBA-16 EIC m / z 115.0037 - Acide maléique C₄H₄O₄

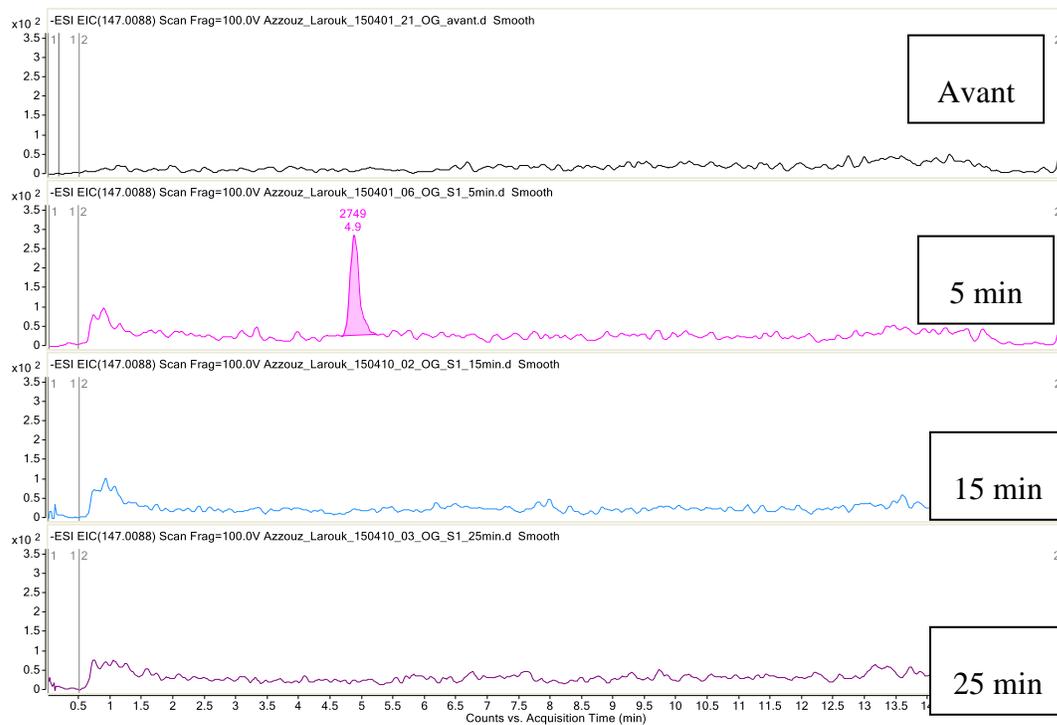


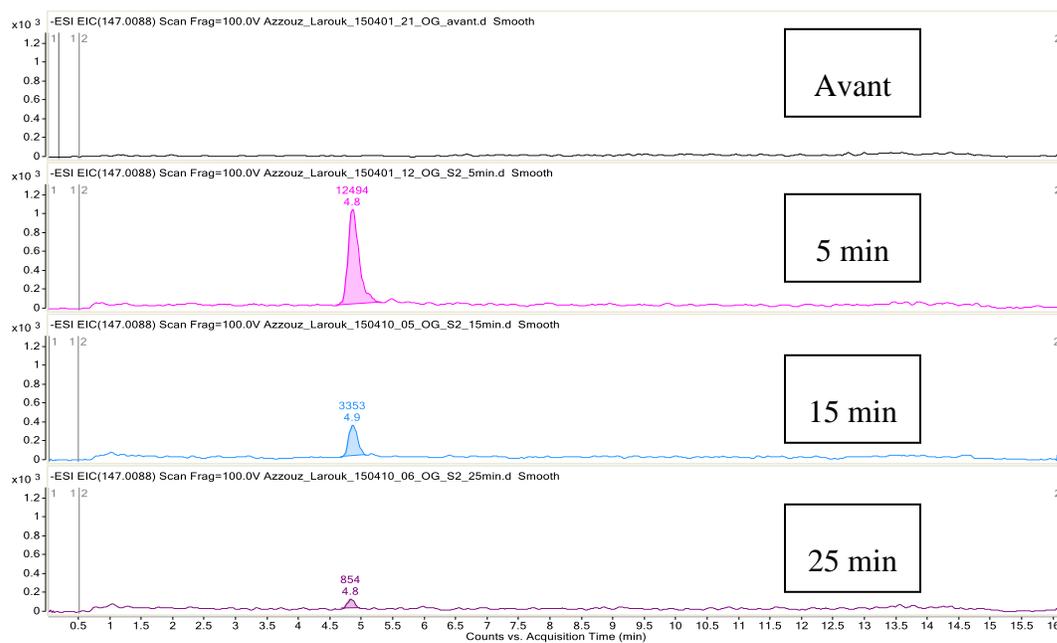
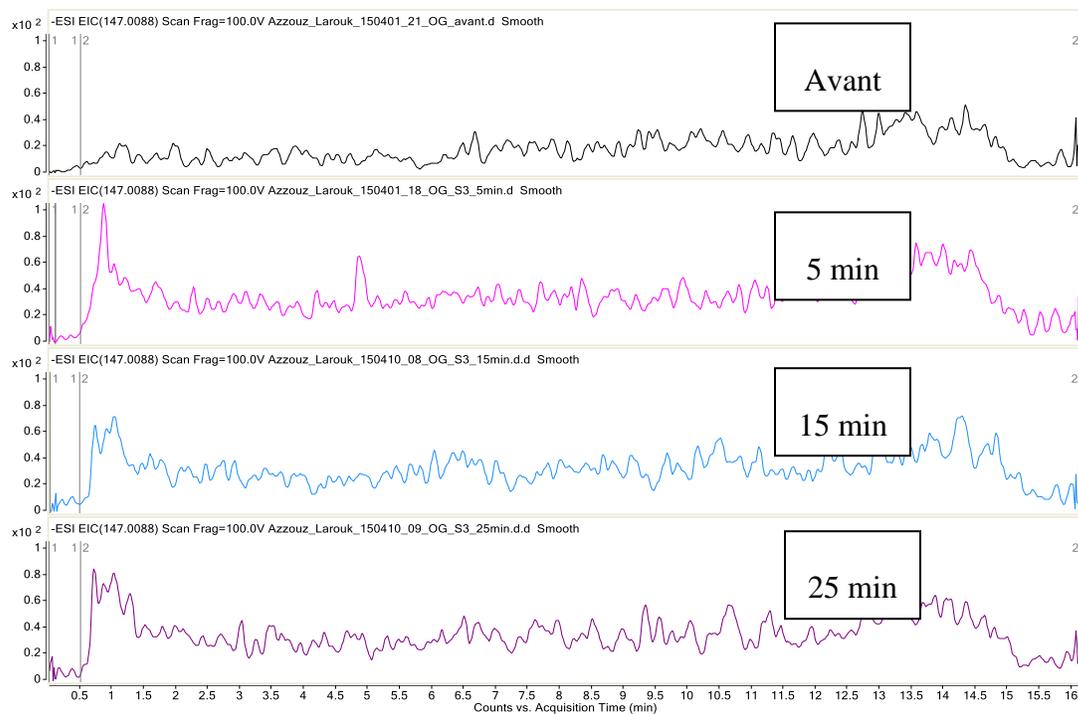
System 2: SBA-16 Spectres de masse - Masse exacte de l'acide maléique C₄H₄O₄ [M-H] - 115.0037 m / z 100-185

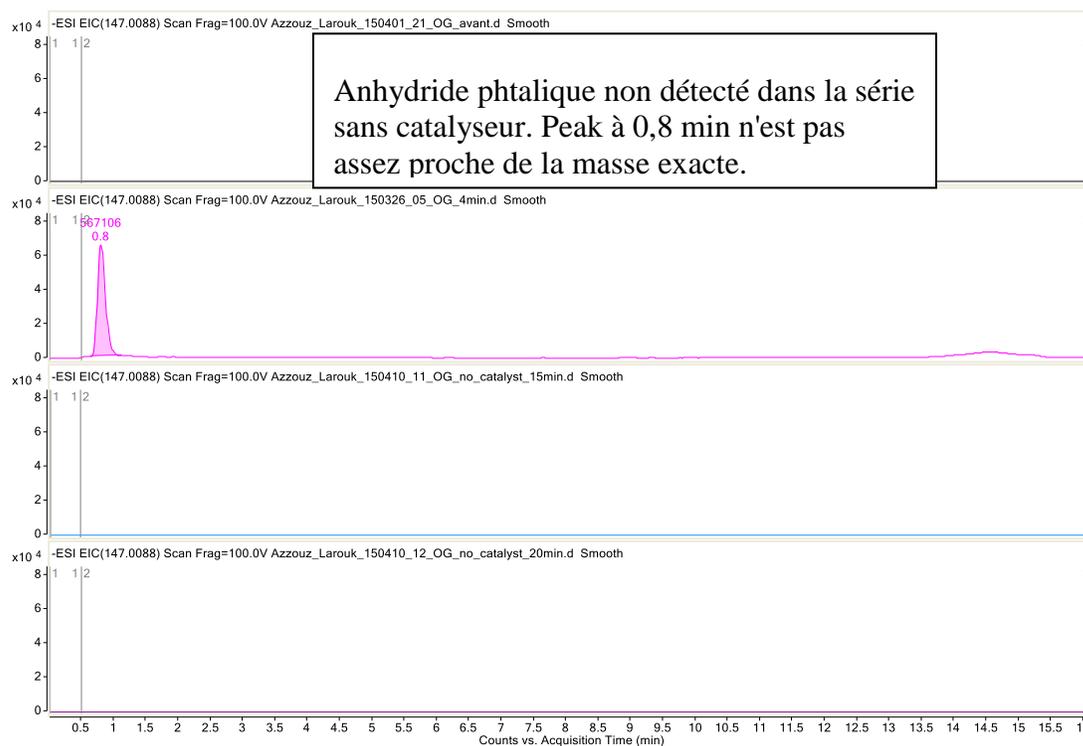
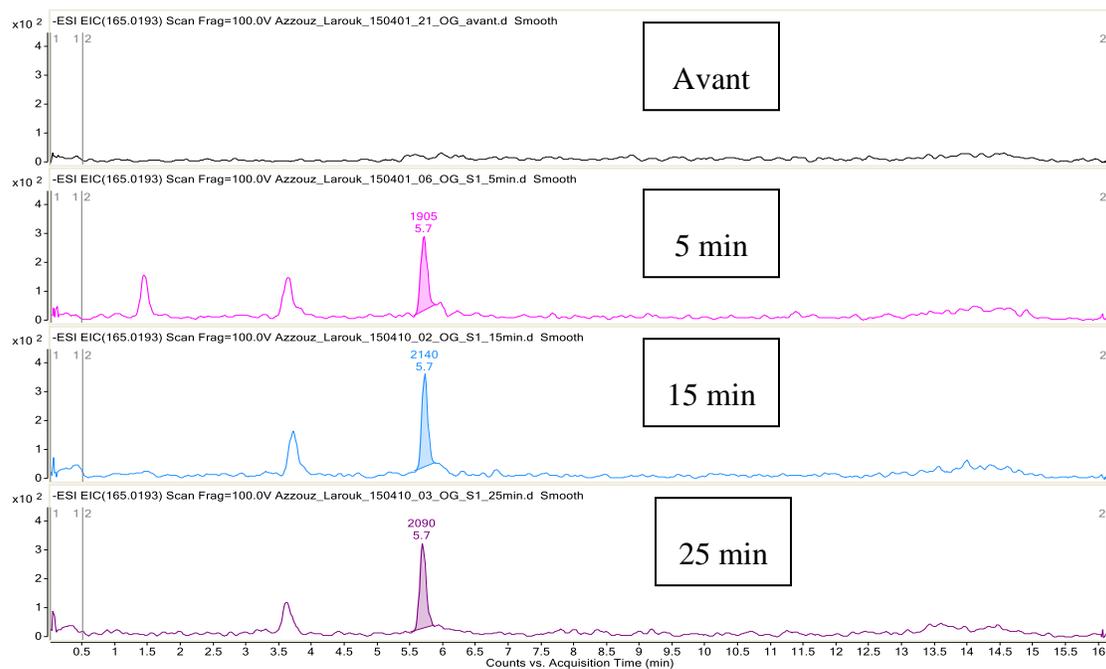


System 3: NIO/SBA-16 EIC m / z 115.0037 - Acide maléique C₄H₄O₄

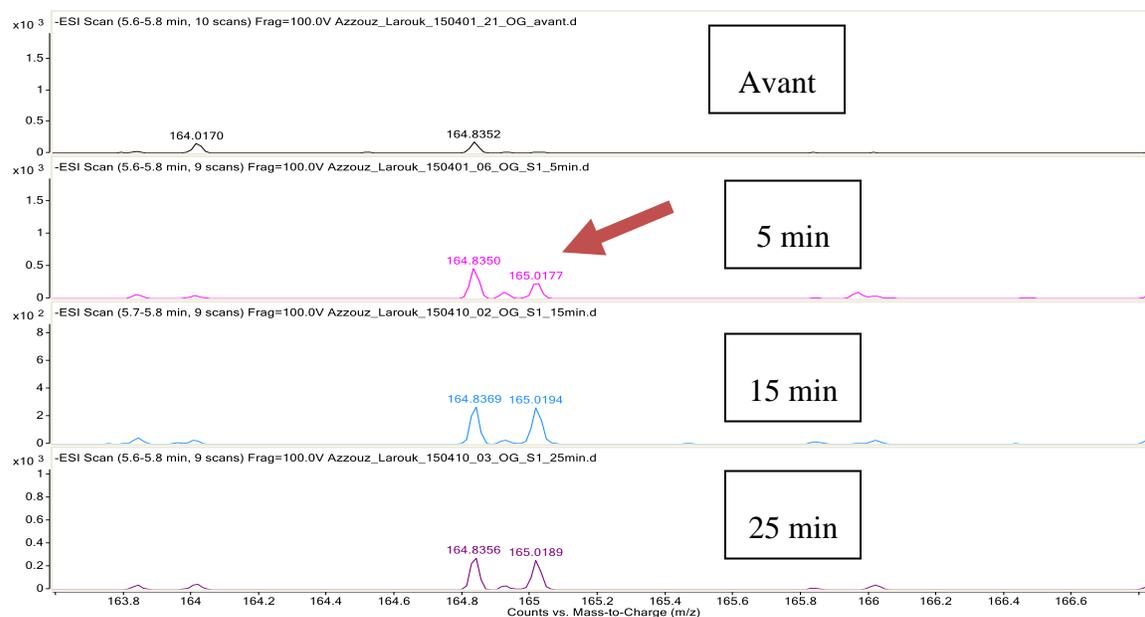


System : Absence du catalyseur EIC m / z 115.0037 - Acide maléique C₄H₄O₄**System 1: EIC m / z 147.0088- Anhydride phtalique C₈H₄O₃**

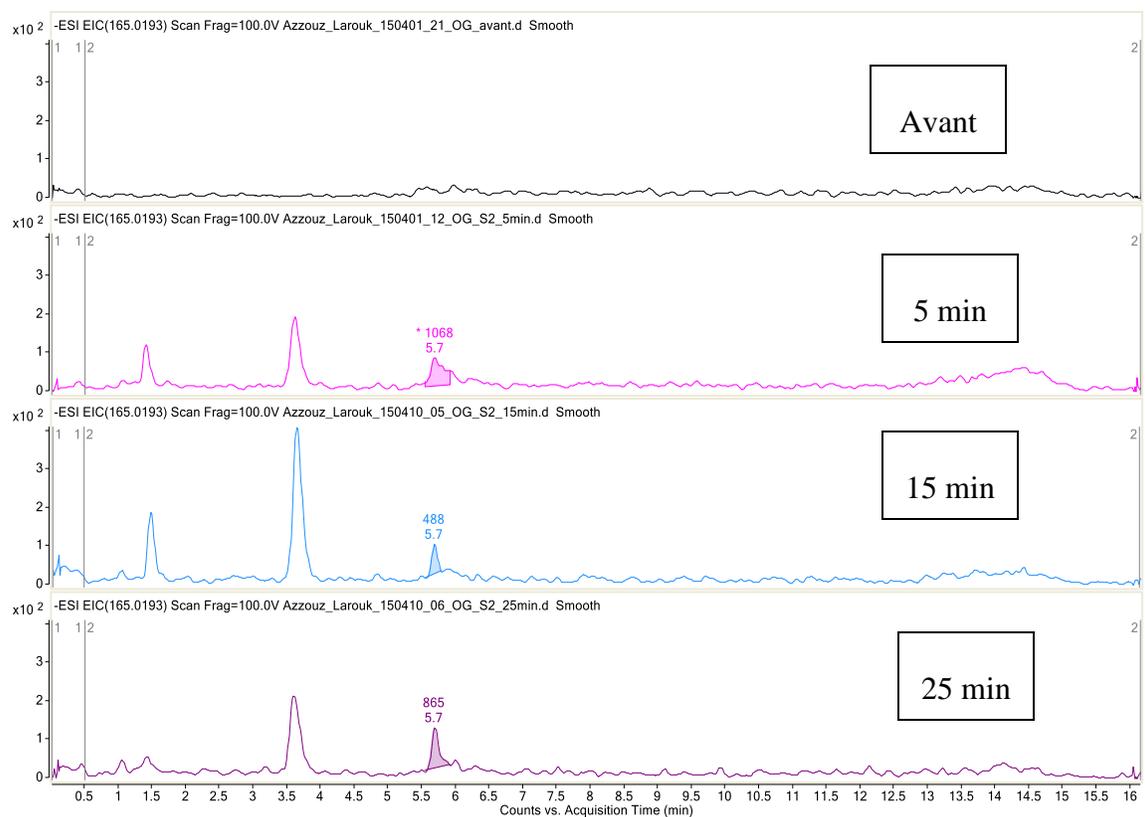
System 2: SBA-16 EIC m / z 147.0088- Anhydride phtalique C₈H₄O₃**System 3: NIO/SBA-16 EIC m / z 147.0088- Anhydride phtalique C₈H₄O₃**

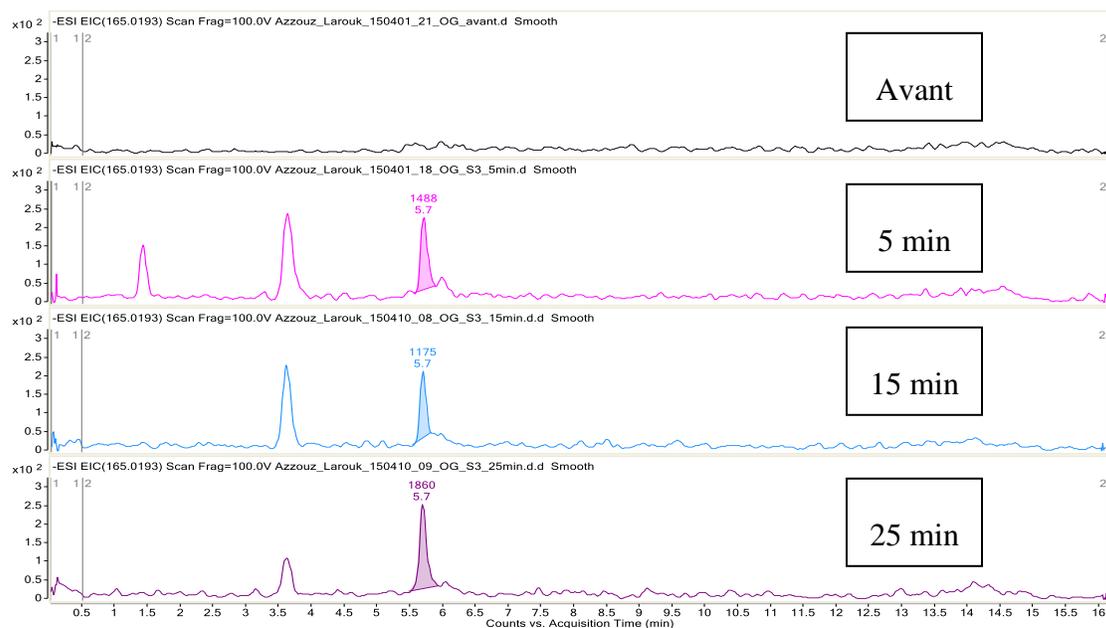
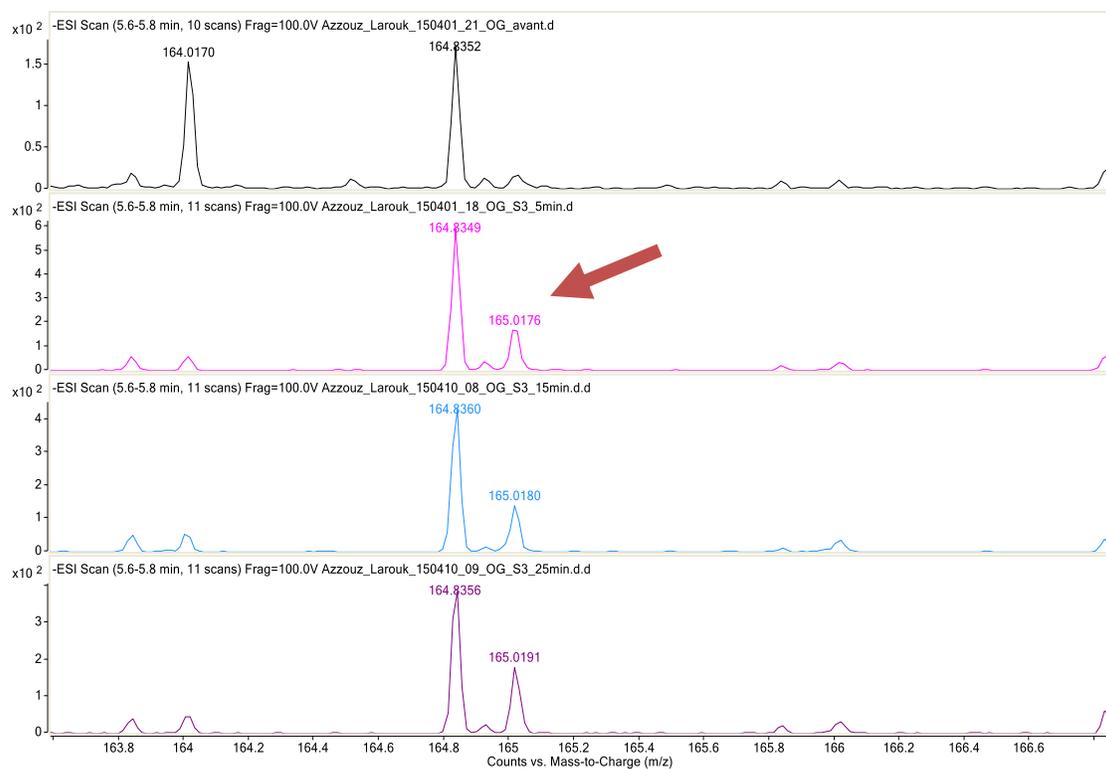
System: Absence du catalyseur EIC m / z 147.0088 - Anhydride phtalique C₈H₄O**System 1: NIO EIC m / z 165.0193-C₈H₆O₄ Acide phtalique**

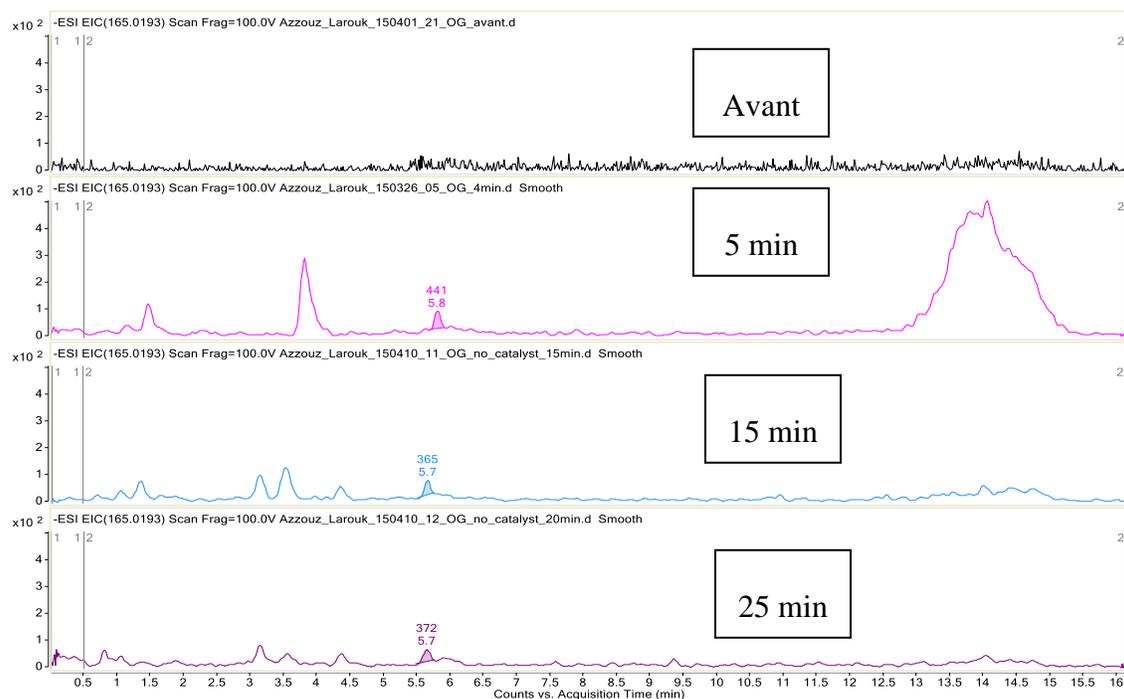
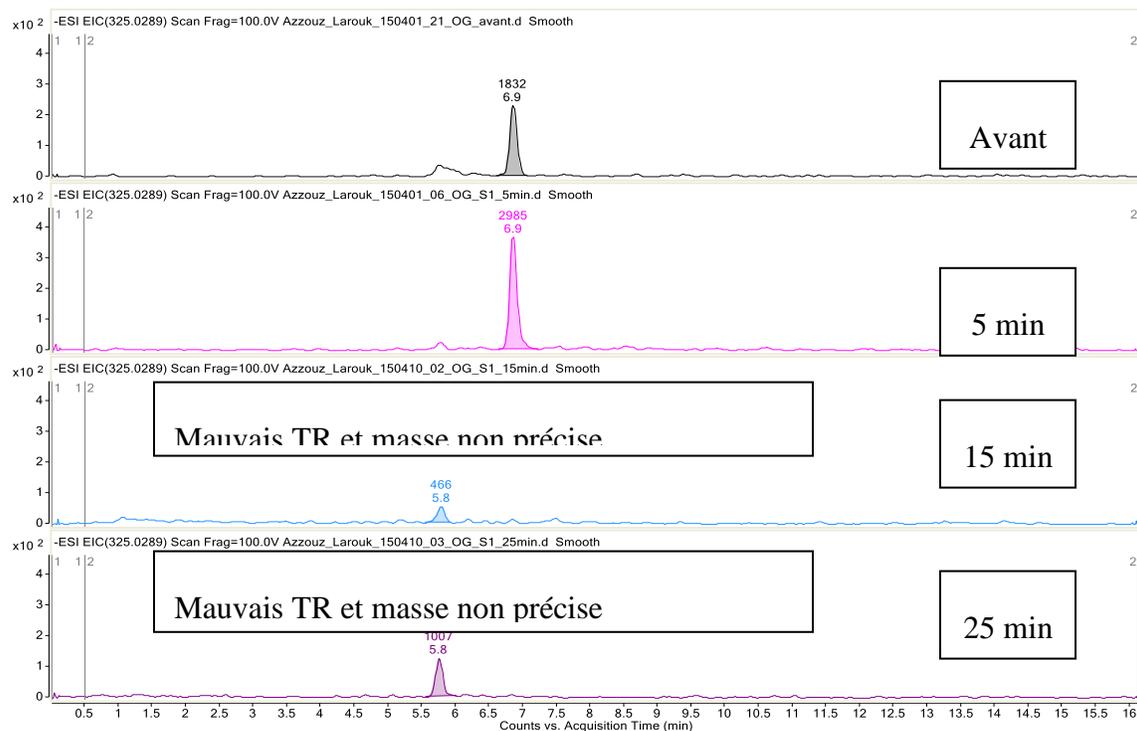
System 1: NIO Spectres de masse - C₈H₆O₄ Masse exacte d'acide phtalique [M-H] - 165.0193



System 2: SBA-16 EIC m / z 165.0193 - C₈H₆O₄ Acide phtalique

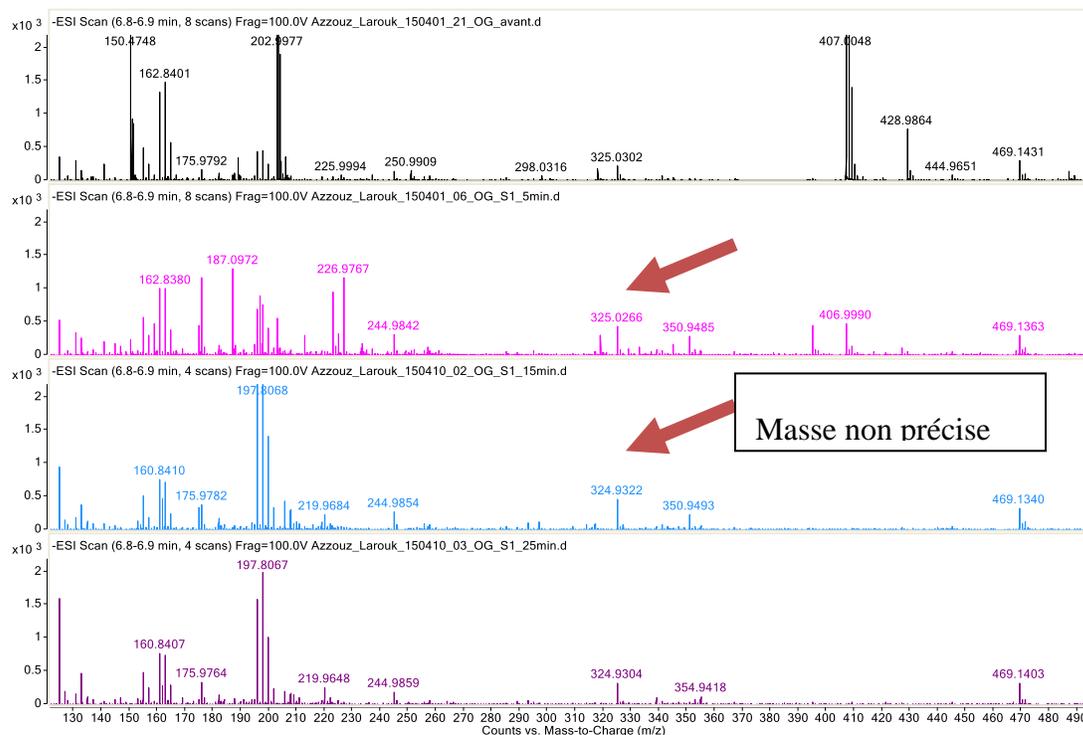
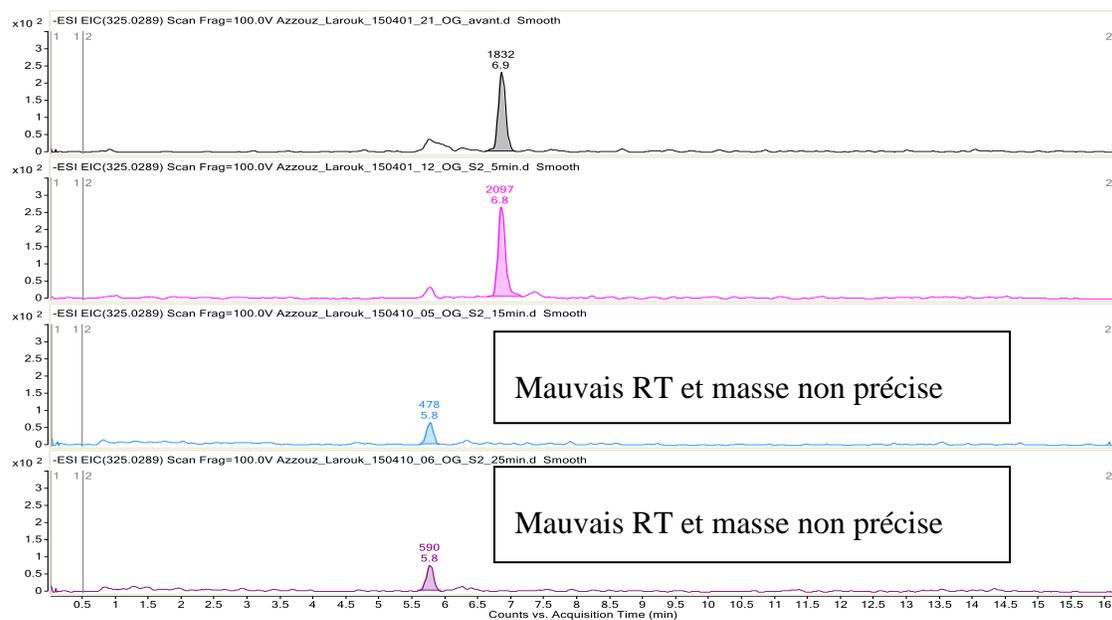


System 3: NIO/SBA-16 EIC m / z 165.0193 - C₈H₆O₄ Acide phthalique**System 3: NIO/SBA-16 Spectres de masse - C₈H₆O₄ Masse exacte d'acide phthalique [M-H] - 165.0193**

System : Absence du catalyseur EIC m / z 165.0193 - C₈H₆O₄ Acide phtalique**System 1: NIO EIC m / z - 325,0289 C₁₆H₁₀ SO₄ N₂**

System 1: NIO Spectre de masse - masse exacte C₁₆H₁₀SO₄N₂ [M-H] - 325,0289

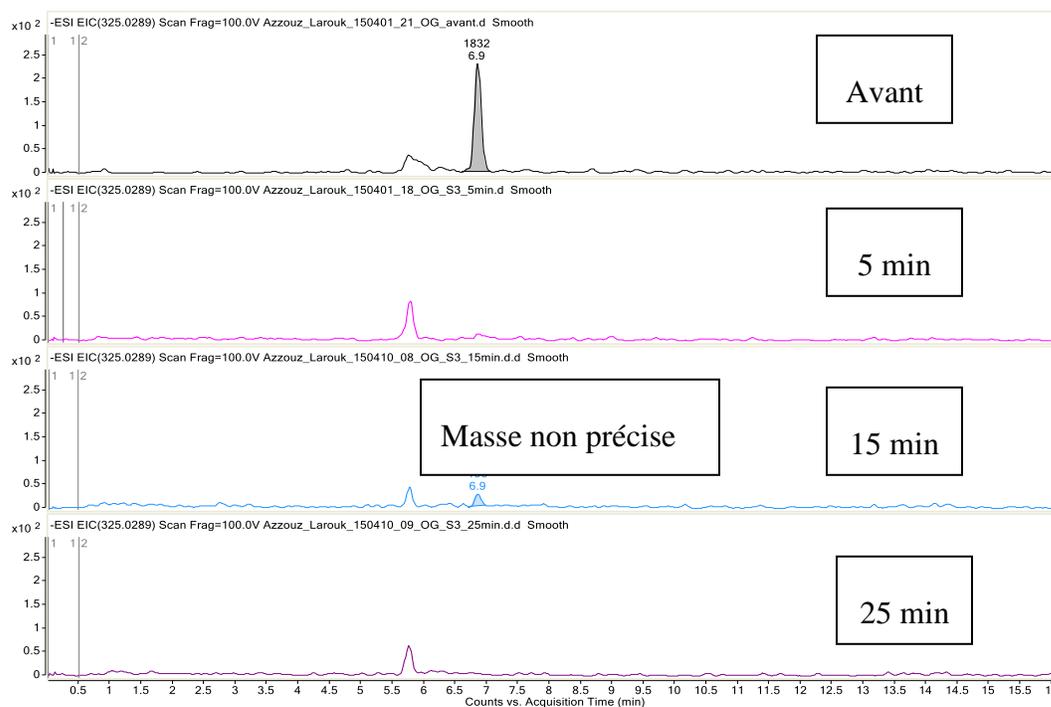
masse non précise

**System 2: SBA-16 EIC m / z-325.0289 C₁₆H₁₀ SO₄ N₂**

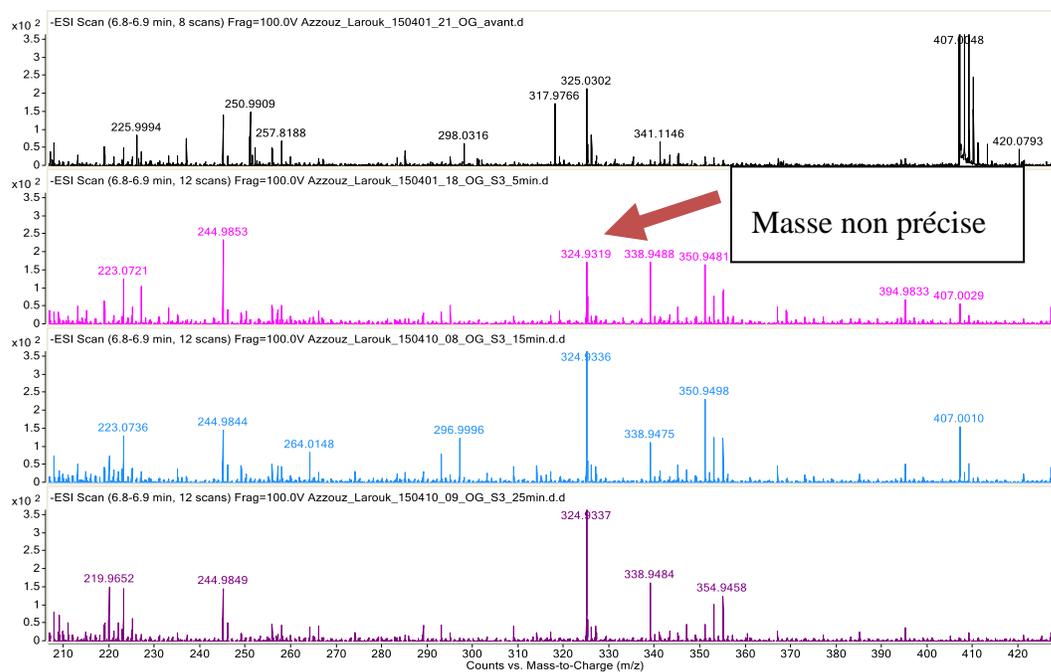
System 2: SBA-16 Spectre de masse masse exacte $C_{16}H_{10}SO_4N_2$ [M-H] - 325,0289



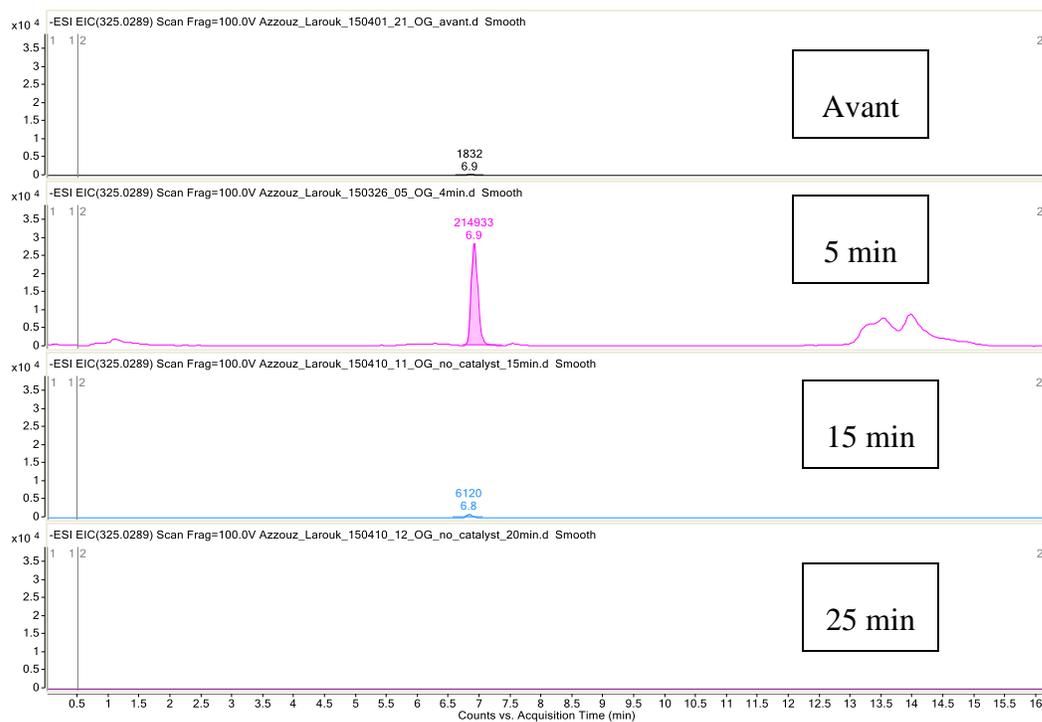
System 3: NIO/SBA-16 EIC m / z-325.0289 $C_{16}H_{10}SO_4N_2$



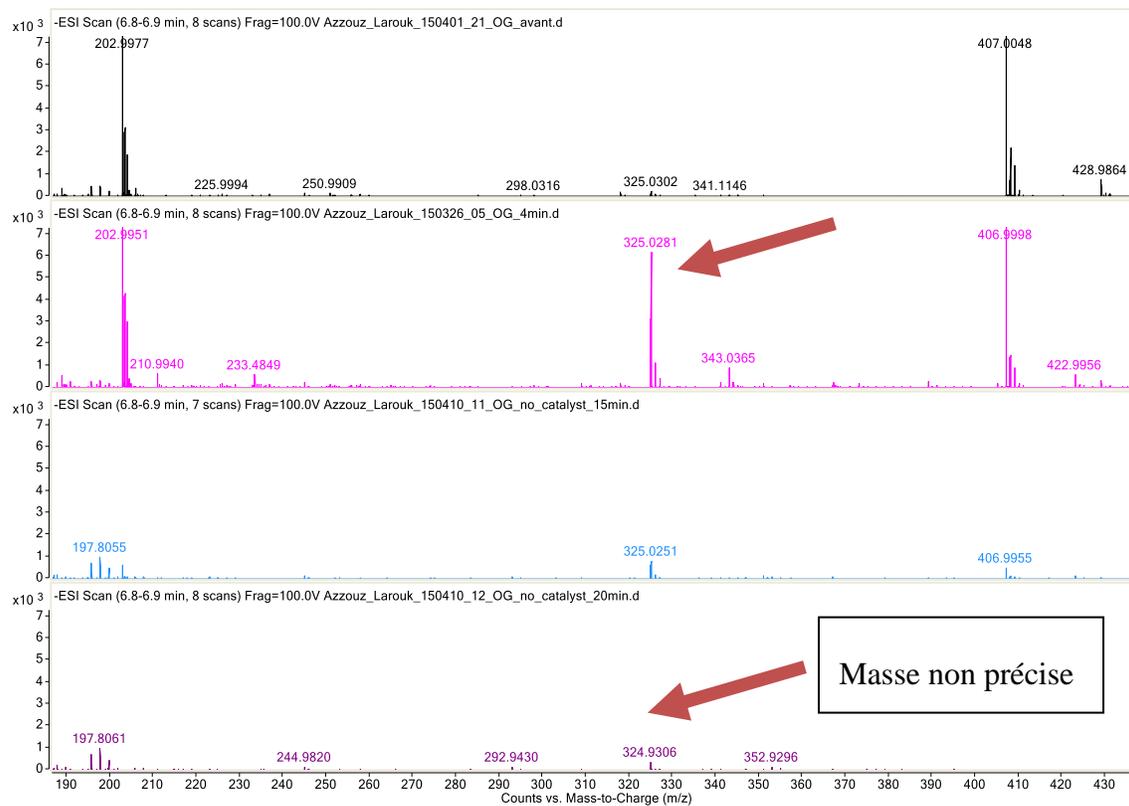
System 3 :NIO /SBA-16 Spectres de masse - C₁₆H₁₀SO₄N₂ masse exacte [M-H] - 325.0289



System : Absence du catalyseur EIC m / z-325.0289 C₁₆H₁₀ SO₄ N₂



System : Absence du catalyseur Spectre de masse - C₁₆H₁₀SO₄N₂ masse exacte [M-H] - 325.0289



Surfaces de réponse pour les fonctions de réponse susmentionnées

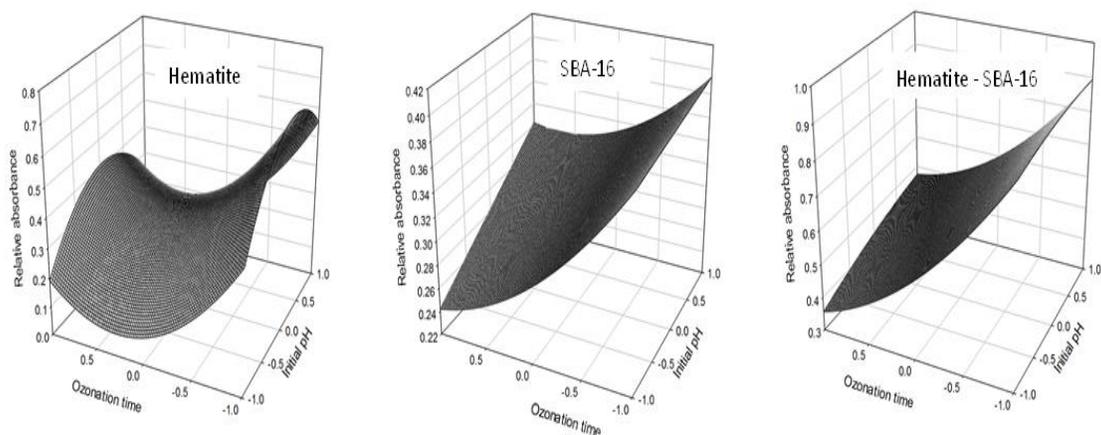


Fig.A. Surface de réponse de l'absorbance relative pour l'ozonation de l'OG (à 259 nm) en cas de $X_3 = 0$ ($2 \text{ g / L} \pm 0,5 \text{ mg}$ de catalyseur) sur les catalyseurs hématite, SBA-16 et hématite – SBA-16. Concentration initiale en OG = 10^{-4} M ($\pm 1\%$); De l'ozone ($6 \pm 0,2 \text{ mg / min}$) a été injecté à 25°C . Le temps d'ozonation et le pH initial sont exprimés en unités non dimensionnelles comprises dans l'intervalle $[-1, +1]$.

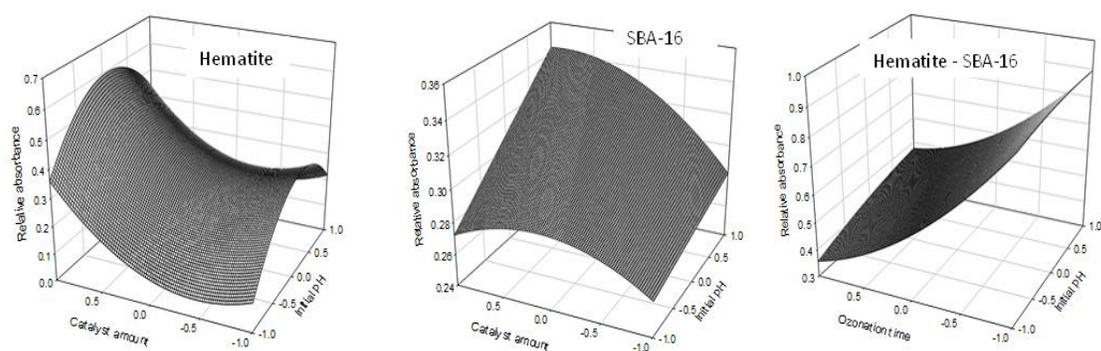


Fig.B. Surface de réponse de l'absorbance relative pour l'ozonation de l'OG (à 259 nm) en cas de $X_2 = 0$ (temps d'ozonation = 15 min) sur des catalyseurs d'hématite, de SBA-16 et d'hématite – SBA-16. Concentration initiale en OG = 10^{-4} M ($\pm 1\%$); De l'ozone ($6 \pm 0,2 \text{ mg / min}$) a été injecté à 25°C . La quantité de catalyseur et le pH initial sont exprimés en unités non dimensionnelles comprises dans la plage $[-1,+1]$.

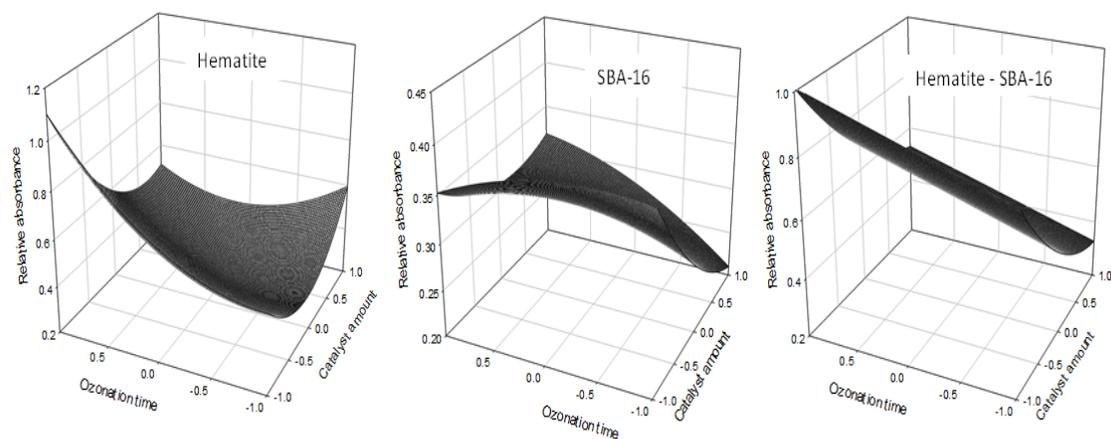


Fig.C. Surface de réponse de l'absorbance relative pour l'ozonation de l'OG (à 259 nm) en cas de $X_1 = 0$ (pH = 2,8) sur les catalyseurs d'hématite, de SBA-16 et d'hématite -SBA-16. Concentration initiale en OG = 10^{-4} M ($\pm 1\%$); De l'ozone ($6 \pm 0,2$ mg / min) a été injecté à 25 °C. Le temps d'ozonation et la quantité de catalyseur sont exprimés en unités non dimensionnelles comprises dans l'intervalle $[-1, +1]$.

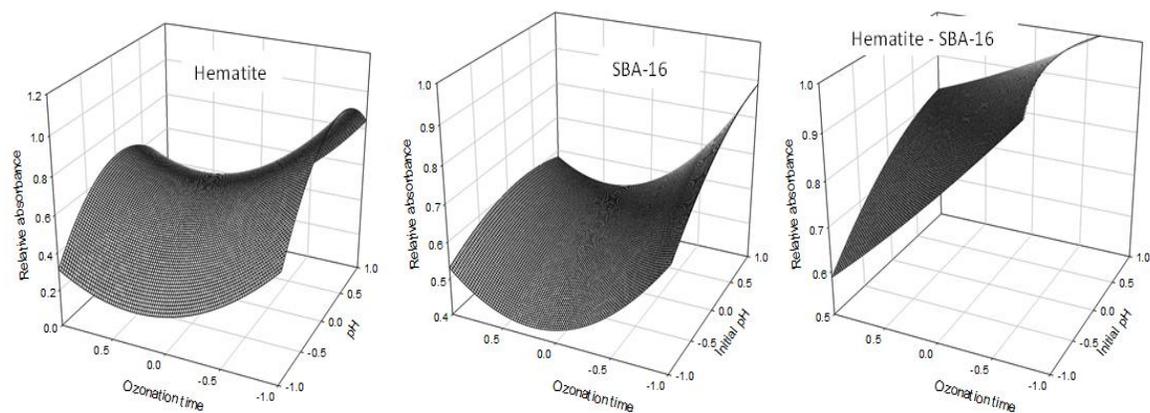


Fig.D. Surface de réponse de l'absorbance relative pour l'ozonation de l'OG (à 270 nm) en cas de $X_3 = 0$ (2 g / L $\pm 0,5$ mg de catalyseur) sur des catalyseurs d'hématite, de SBA-16 et d'hématite -SBA-16, respectivement. Concentration initiale en OG = 10^{-4} M ($\pm 1\%$); De l'ozone ($6 \pm 0,2$ mg / min) a été injecté à 25 °C. Le temps d'ozonation et le pH initial sont exprimés en unités non dimensionnelles comprises dans l'intervalle $[-1, +1]$.

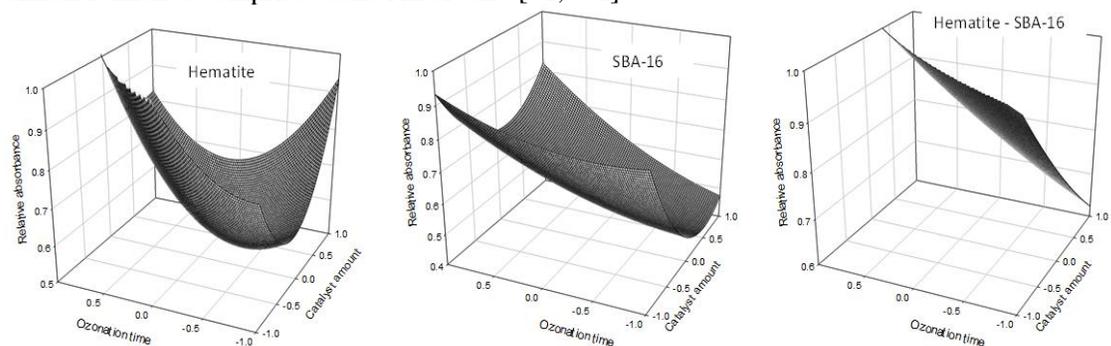


Fig.E. Surface de réponse de l'absorbance relative pour l'ozonation de l'OG (à 270 nm) en cas de $X_1 = 0$ (pH = 2,8) sur des catalyseurs d'hématite, de SBA-16 et d'hématite -SBA-16, respectivement. Concentration initiale en OG = 10^{-4} M ($\pm 1\%$); De l'ozone ($6 \pm 0,2$ mg / min) a été injecté à 25 ° C. Le temps d'ozonation et la quantité de catalyseur sont exprimés en unités non dimensionnelles comprises dans l'intervalle $[-1, + 1]$.

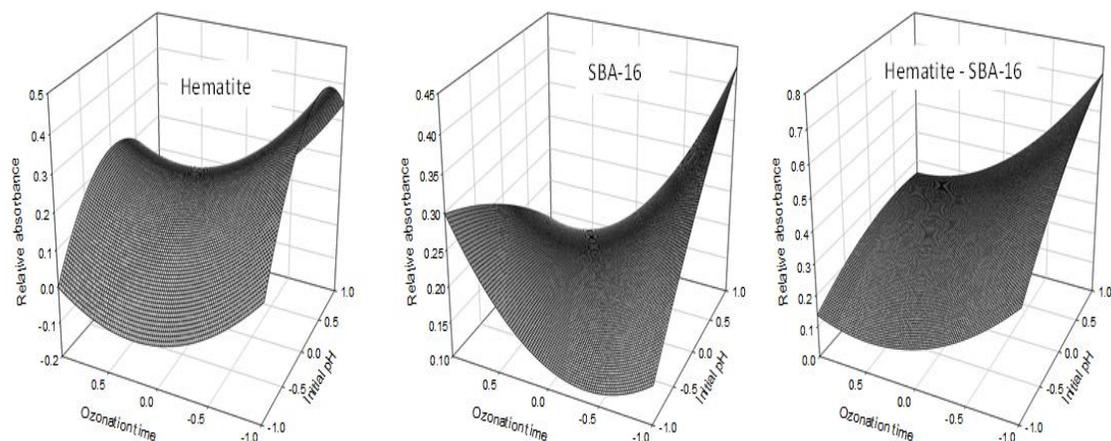


Fig.F. Surface de réponse de l'absorbance relative pour l'ozonation de l'OG (à 331 nm) en cas de $X_3 = 0$ ($2 \text{ g / L} \pm 0,5 \text{ mg}$ de catalyseur) sur des catalyseurs à base d'hématite, de SBA-16 et d'hématite -SBA-16. Concentration initiale en OG = 10^{-4} M ($\pm 1\%$); De l'ozone ($6 \pm 0,2$ mg / min) a été injecté à 25 ° C. Le temps d'ozonation et le pH initial sont exprimés en unités non dimensionnelles comprises dans l'intervalle $[-1, + 1]$.

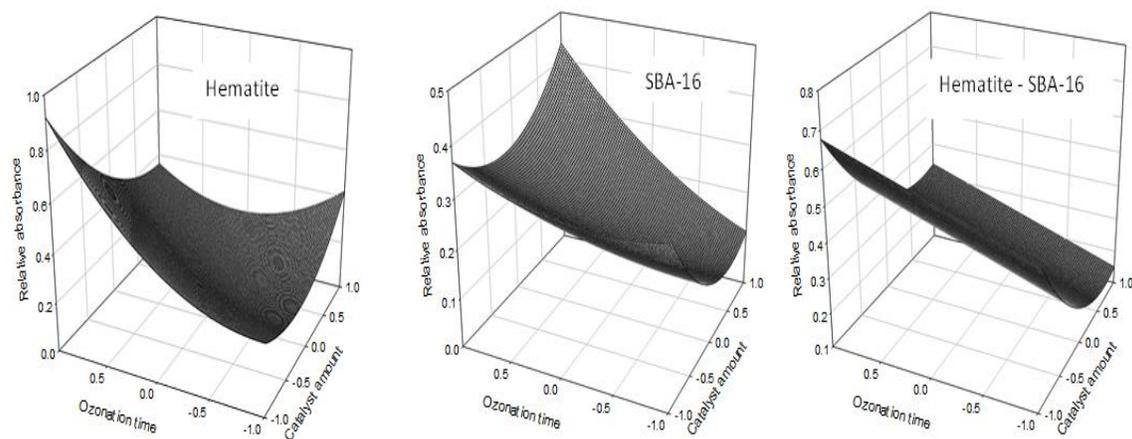


Fig.J. Surface de réponse de l'absorbance relative pour l'ozonation de l'OG (à 331 nm) en cas de $X_1 = 0$ (pH = 2,8) sur les catalyseurs d'hématite, de SBA-16 et d'hématite -SBA-16. Concentration initiale en OG = 10^{-4} M ($\pm 1\%$); De l'ozone ($6 \pm 0,2$ mg / min) a été injecté à 25 ° C. Le temps d'ozonation et la quantité de catalyseur sont exprimés en unités non dimensionnelles comprises dans l'intervalle $[-1, + 1]$

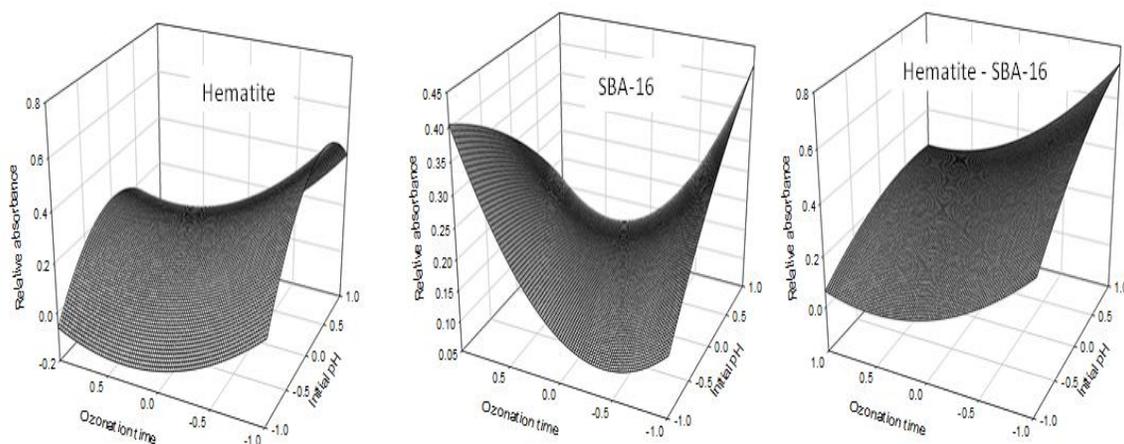


Fig.H. Surface de réponse de l'absorbance relative pour l'ozonation de l'OG (à 421 nm) dans le cas où $X_3 = 0$ ($2 \text{ g / L} \pm 0,5 \text{ mg}$ de catalyseur) sur des catalyseurs d'hématite, de SBA-16 et d'hématite -SBA-16. Concentration initiale en OG = 10^{-4} M ($\pm 1\%$); De l'ozone ($6 \pm 0,2 \text{ mg / min}$) a été injecté à 25° C . Le temps d'ozonation et le pH initial sont exprimés en unités non dimensionnelles comprises dans l'intervalle $[-1, +1]$.

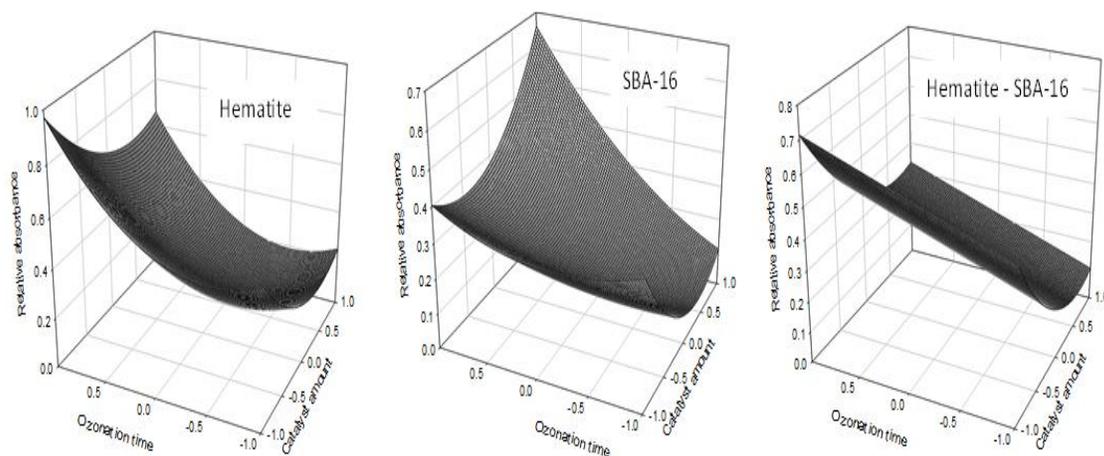


Fig. I. Surface de réponse de l'absorbance relative pour l'ozonation de l'OG (à 421 nm) en cas de $X_1 = 0$ ($\text{pH} = 2,8$) sur les catalyseurs hématite.SBA-16 et hématite -SBA-16, respectivement. Concentration initiale en OG = 10^{-4} M ($\pm 1\%$); De l'ozone ($6 \pm 0,2 \text{ mg / min}$) a été injecté à 25° C . Le temps d'ozonation et la quantité de catalyseur sont exprimés en unités non dimensionnelles comprises dans l'intervalle $[-1, +1]$.

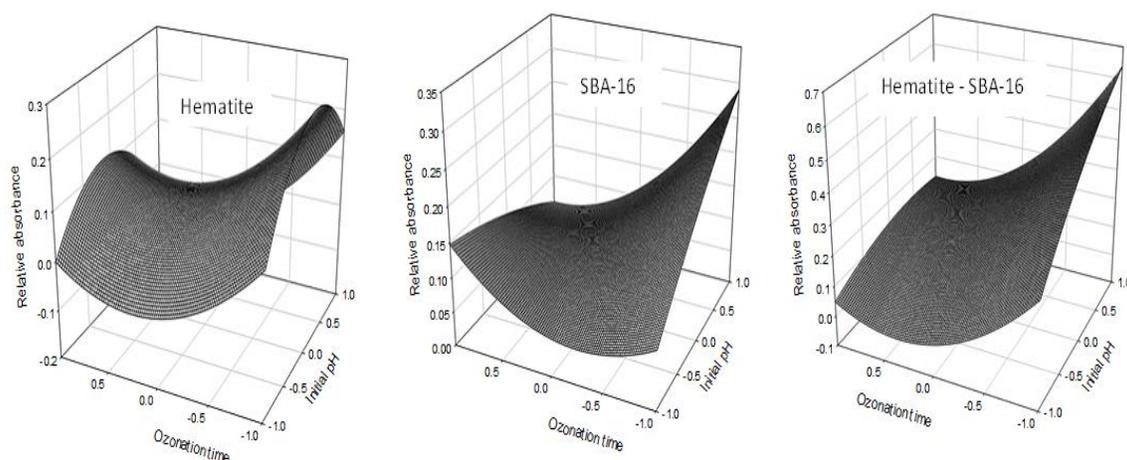


Fig.J. Surface de réponse de l'absorbance relative pour l'ozonation de l'OG (à 476 nm) en cas de $X_3 = 0$ ($2 \text{ g / L} \pm 0,5 \text{ mg}$ de catalyseur) sur les catalyseurs d'hématite, de SBA-16 et d'hématite – SBA-16. Concentration initiale en OG = 10^{-4} M ($\pm 1\%$); De l'ozone ($6 \pm 0,2 \text{ mg / min}$) a été injecté à 25°C . Le temps d'ozonation et le pH initial sont exprimés en unités non dimensionnelles comprises dans l'intervalle $[-1, +1]$.

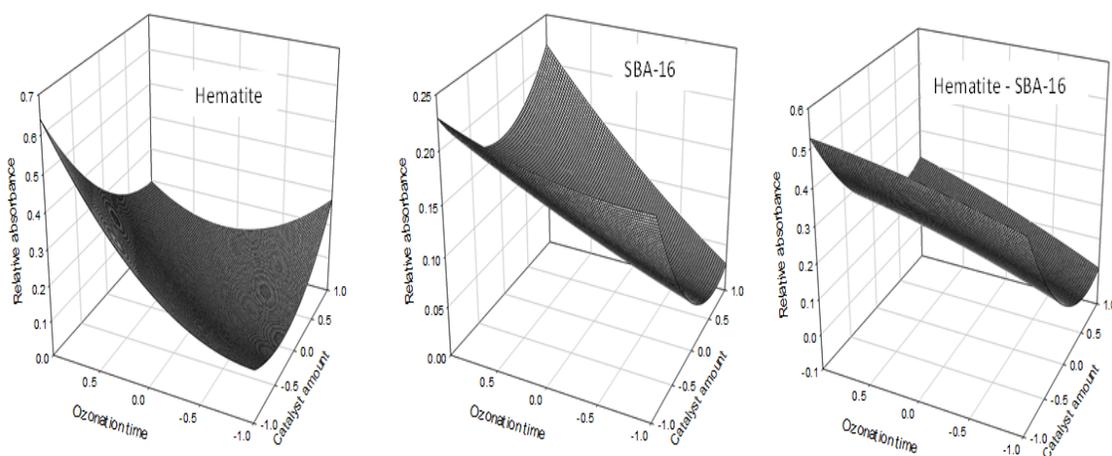


Fig. K. Surface de réponse de l'absorbance relative pour l'ozonation de l'OG (à 476 nm) en cas de $X_1 = 0$ ($\text{pH} = 2,8$) sur les catalyseurs d'hématite, de SBA-16 et d'hématite -SBA-16. Concentration initiale en OG = 10^{-4} M ($\pm 1\%$); De l'ozone ($6 \pm 0,2 \text{ mg / min}$) a été injecté à 25°C . Le temps d'ozonation et la quantité de catalyseur sont exprimés en unités non dimensionnelles comprises dans l'intervalle $[-1, +1]$.

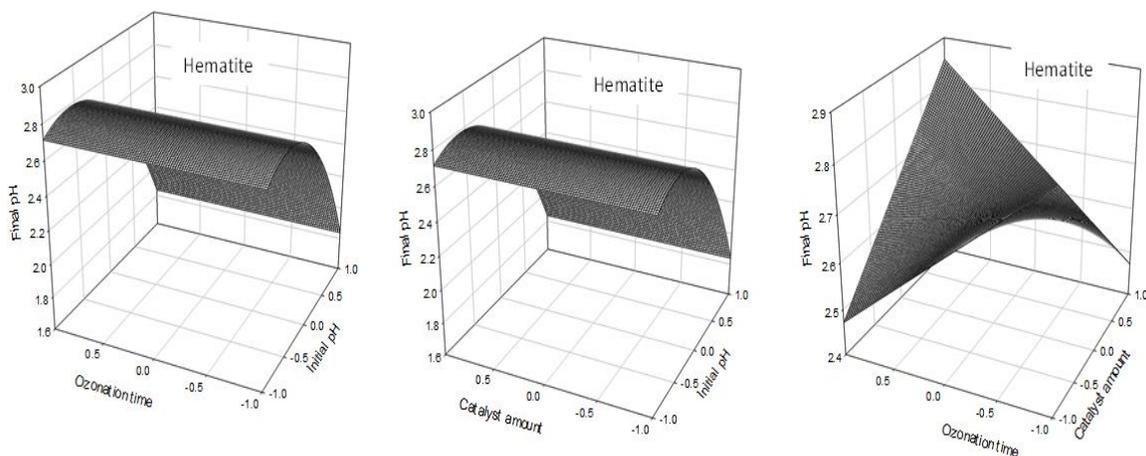


Fig.L. Surface de réponse du pH final pour l'ozonation de l'OG sur un catalyseur d'hématite. Concentration initiale en OG = 10^{-4} M ($\pm 1\%$); De l'ozone ($6 \pm 0,2$ mg / min) a été injecté à 25° C. Le temps initial d'ozonation. Le pH initial et la quantité de catalyseur sont exprimés en unités non dimensionnelles comprises dans l'intervalle $[-1, +1]$.

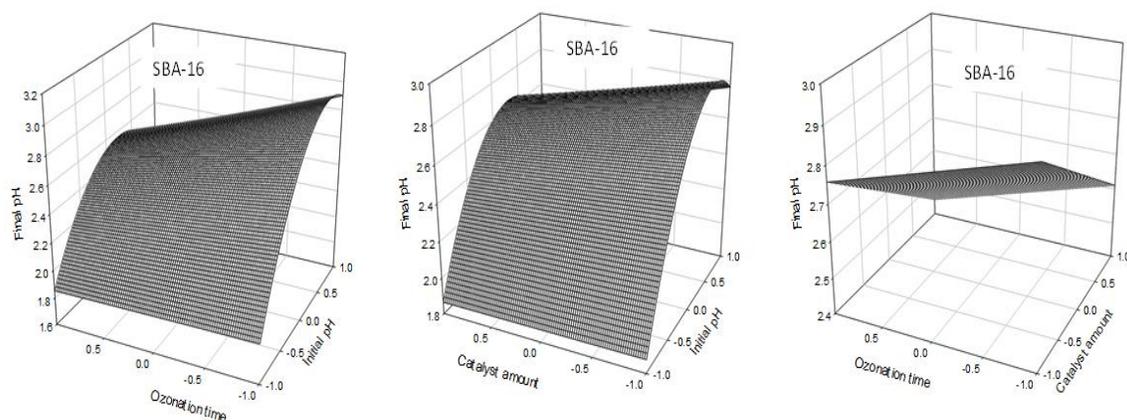


Fig. M. Surface de réponse du pH final pour l'ozonation des OG sur le catalyseur SBA-16. Concentration initiale en OG = 10^{-4} M ($\pm 1\%$); De l'ozone ($6 \pm 0,2$ mg / min) a été injecté à 25° C. Le temps initial d'ozonation. Le pH initial et la quantité de catalyseur sont exprimés en unités non dimensionnelles comprises dans l'intervalle $[-1, +1]$.

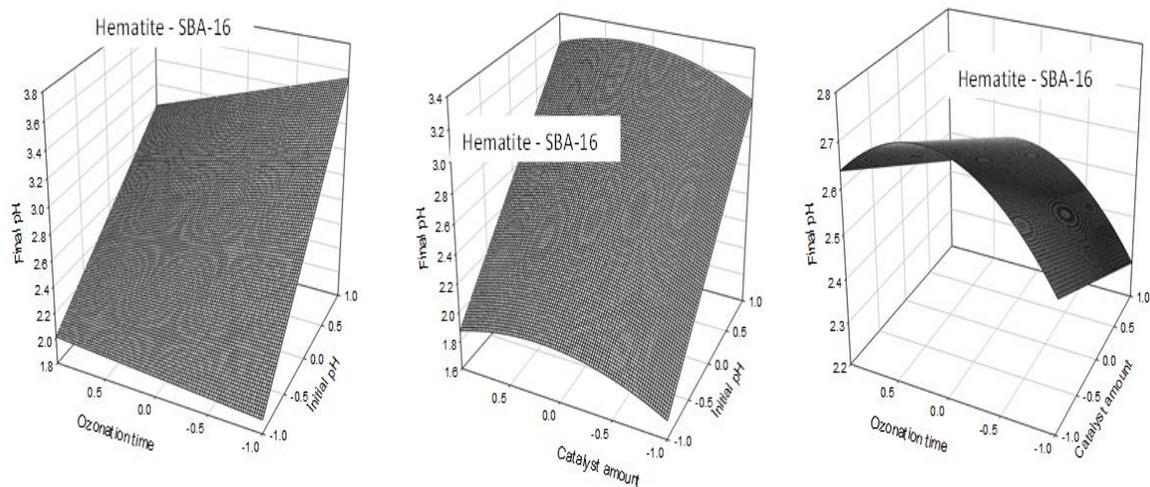


Fig. N. Surface de réponse du pH final pour l'ozonation de l'OG sur l'hématite - catalyseur SBA-16 pour une valeur du troisième paramètre fixée à son niveau moyen ($X_i = 0$). Concentration initiale en OG = 10^{-4} M ($\pm 1\%$); De l'ozone ($6 \pm 0,2$ mg / min) a été injecté à 25° C. Le temps initial d'ozonation. Le pH initial et la quantité de catalyseur sont exprimés en unités non dimensionnelles comprises dans l'intervalle $[-1, +1]$.

Résumé

Les industries de textiles rejettent de grandes quantités d'eaux usées chargées de colorants présentant un risque de toxicité élevée. Les méthodes de traitements primaires sont insatisfaisantes, les procédés d'oxydation avancée (AOP) s'avèrent efficaces. Elles permettent la minéralisation totale des polluants en CO₂, H₂O et acides minéraux correspondants. Le processus photochimique lors de la dégradation de l'OG a été étudié. La photocatalyse en présence de NIO est plus efficace que TiO₂, 92 % et 80 % de l'OG ont disparu au bout de 300 minutes respectivement. Une étude paramétrique a été réalisée par spectrophotomètre UV-Vis. Les résultats de la photochimie ont montré que le procédé NIO-Acide Oxalique-UV est efficace pour la dégradation de l'OG.

Dans la deuxième étude, nous avons choisi un matériau à base de silice de type SBA-16 associé au NIO pour dégrader l'OG par ozonation catalytique. Le NIO et le SBA-16 associés à l'ozone améliorent fortement la dégradation de l'OG. La dégradation totale du substrat a été obtenue en deux fois moins de temps qu'avec le NIO ou le SBA-16 seuls. L'étude analytique primaire de l'ozonation a été confirmée par LC-MS-TOF et a conduit à des sous-produits hydroxylés principalement sur les cycles aromatiques. La formation des sous produits tertiaires tels que : l'acide phtalique, le catéchol et l'hydroquinone ont été observés. Les résultats des interactions de paramètres ont été obtenus à travers trois 3³ conceptions factorielles d'expériences en utilisant NIO, SBA-16 seuls et 1:1 en poids/poids NIO/SBA-16.

Les matériaux utilisés présentent des activités intrinsèques non négligeables dans le processus de dégradation totale de l'Orange G.

Mots clés :

Photocatalyse, Ozonation catalysée, Orange G, Hématite (NIO), Mésoporeux SBA, Solution aqueuse.

Abstract

Textile industries release large quantities of wastewater containing dyes with a high toxicity risk. Primary treatment methods are unsatisfactory, advanced oxidation processes (AOPs) are effective. They allow the total mineralization of pollutants in CO₂, H₂O and corresponding mineral acids. The photochemical process during the degradation of OG has been studied. Photocatalysis in the presence of NIO is more effective than TiO₂, 91% and 85% of OG disappeared after 300 minutes respectively. A parametric study was performed by UV-Vis spectrophotometer. The results of photochemistry have shown that the NIO-Oxalic Acid -UV process is effective for the degradation of OG. In the second study, we chose a silica-based material of SBA-16 type associated with NIO to degrade OG by catalytic ozonation. The NIO and SBA-16 associated with ozone greatly improve the degradation of OG. The total degradation of the substrate was obtained in half the time with NIO or SBA-16 alone. The primary analytical study of ozonation was confirmed by LC-MS-TOF and led to hydroxyl by-products mainly on aromatic rings. The formation of tertiary by-products such as: phthalic acid, catechol and hydroquinone have been observed. The results of the parameter interactions were obtained through three factorial designs of experiments using NIO, SBA-16 alone and 1: 1 weight /weight of NIO/SBA-16.

Keywords :

Photocatalysis, Catalyzed Ozonation, Orange G, Hematite (NIO), Mesoporous SBA, Aqueous solution.

ملخص

تطلق الصناعات النسيجية كميات كبيرة من مياه الصرف المحتوية على الأصباغ ذات مخاطر سمية عالية . طرق المعالجة الأولية غير مرضية في حين عمليات الأكسدة المتقدمة فعالة . هذه العمليات تقوم بتفكيك الملوثات إلى ماء وغاز ثاني أكسيد الكربون وإلى الأحماض المعدنية المقابلة .

تمت دراسة عملية الكيمياء الضوئية أثناء تفكك الملوث . التحفيز الضوئي في وجود الهيماتيت أكثر فعالية من وجود أكسيد التيتانيوم ، اختفى 91 بالمائة و 85 بالمائة من الملوث بعد 300 دقيقة على التوالي .

تم إجراء دراسة بارامترية بواسطة مطياف الأشعة فوق البنفسجية المرئية ، وقد أظهرت نتائج الكيمياء الضوئية أن عملية تفكك الملوث كانت جيدة في الوسط : ملوث/هيماتيت/حمض الاكساليك/ الضوء عند 365 نانو متر.

في الدراسة الثانية ، إخترنا مادة السيلكا التي تم مزجها مع الهيماتيت لتفكك الملوث بواسطة الأوزون المحفز للتفاعل الكيميائي .

إن المحفزات الصلبة المرتبطة بالأوزون يحسنان بشكل كبير التفاعل الكيميائي. تم الحصول على التفكك الكلي للملوث في نصف الوقت مقارنة بالوسط الذي تحتويه كل من المحفزات الصلب كل على حدا . أكدت الدراسة التحليلية الأولية للتطهير تشكل منتجات هيدروكسيلية بشكل رئيسي وقد لوحظ تشكيل منتجات ثانوية مثل : حمض الفتاليك ، الكاتيكول و الهيدرو كينون

كلمات مفتاحية:

التحفيز الضوئي ، الهيماتيت، أكسيد التيتانيوم، مادة السيلكا ، المحلول المائي، الأوزون ، المحفزات الصلبة ، الملوث .