

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

**MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE**

**UNIVERSITE DES FRERES MENTOURI CONSTANTINE 1
FACULTE DES SCIENCES EXACTES
DEPARTEMENT DE CHIMIE**

N° d'ordre :27/DS/2019

Série :02/Ch/2019

THESE

Présentée pour obtenir le diplôme de:

DOCTORAT 3^{ème} CYCLE EN CHIMIE

Option : Chimie Analytique et Environnement

**ETUDE COMPARATIVE DE LA DEGRADATION DE COLORANTS
DE LA FAMILLE DES TRIPHENYLMETHANES PAR VOIES
PHOTOCHEMIE ET SONOCHEMIE EN SOLUTION AQUEUSE
HOMOGENE ET HETEROGENE**

Par

Mr BENDJABEUR Seyfeddine

Devant le jury :

Présidente :	Mme N. DEBBACHE	Prof. Université des Frères Mentouri Constantine 1
Rapporteur :	Mme R. ZOUAGHI	Prof. Université des Frères Mentouri Constantine 1
Examineur:	Mr O. HAMDAOUI	Prof. Université Badji Mokhtar Annaba
Examinatrice:	Mme A. KACEM CHAOUCH	M.C.A Université Salah Bounider Constantine 3

Thèse soutenue publiquement le 10 Mars 2019

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au Laboratoire des Sciences et Technologie de l'Environnement LSTE à l'Université des frères Mentouri Constantine 1.

*J'adresse mes sincères remerciements à ma directrice de thèse Mme **Razika ZOUAGHI**, Professeur à l'Université des frères Mentouri Constantine 1. Je lui exprime toute ma reconnaissance pour l'intérêt qu'elle a porté à ce travail, pour son aide précieux, sa patience, sa disponibilité, ses conseils et ses encouragements. Je lui exprime aujourd'hui toute ma gratitude et ma reconnaissance.*

*J'adresse mes plus vifs remerciements à Mr le Professeur **Tahar SEHILI**, Directeur du laboratoire LSTE, pour m'avoir intégré dans son laboratoire et avoir permis que les portes me soient toujours ouvertes pour réaliser ce travail de thèse.*

*Je tiens à exprimer mes remerciements à Mme **Nadra Debbache**, Professeur à l'Université de Constantine 1, non seulement pour avoir bien voulu examiner cette thèse, mais également pour ses conseils et sa gentillesse.*

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

*Mes remerciements vont également à Mme **Kacem Chaouch Akila**, Maître de conférences à Université Salah Boubnider Constantine 3, pour avoir bien voulu examiner ce travail.*

*Je tiens aussi à adresser mes vifs remerciements à Mme **Sylvie Guittonneau**, Professeur à l'Université de Savoie Mont-blanc France, pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire pour conduire les travaux concernant la dégradation sonochimique de gentiane violette et également pour la confiance qu'elle m'a témoignée en me donnant une liberté d'action dans la réalisation de cette partie de travail de recherche.*

*Je voudrais également remercier Mr le Professeur **Zouchoune Bachir** de l'université d'Oum el Bouaghi pour son aide dans la réalisation de la partie théorique (TD-DFT).*

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

A mes parents

A mes frères

A mes amis

A tous ceux qui me sont chères

Avec toute mon affection

SOMMAIRE

Sommaire	I
Liste des abréviations et symboles	VI
Liste des figures	VIII
Liste des tableaux	XIV
Introduction générale	1

CHAPITRE I : SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

I. Introduction	5
II. Pollution de l'eau	6
III. GENERALITES SUR LES COLORANTS	7
III.1. Histoire des colorants	7
III.2. Définition des colorants synthétiques	8
III.3. Différentes classes et domaine d'application des colorants	9
III.4. Classification des colorants selon la structure chimique	11
III.4.1. Les colorants azoïques	11
III.4.2. Les colorants anthraquinoniques	11
III.4.3. Les colorants indigoïdes	12
III.4.4. Les colorants à chromophore polyméthine et à chromophores apparentés	12
III.4.4. 1. Les colorants triphénylméthanes et leurs dérivés	12
III.4.4. 2. Les colorants à chromophore de phtalocyanine	13
III.4.5. Les colorants de soufre	14
III.4.6. Les colorants à chromophores de complexes métalliques	14
III.4.7. Les colorants nitrés et nitrosés	14
III.4. 8. Les colorants xanthènes	14
IV. Classification des colorants selon la méthode d'application (Classification tinctoriale)	15
IV.1. Les colorants acides ou anioniques	15
IV. 2. Les colorants basiques ou cationiques	15
IV.3. Les colorants directs	16
IV.4. Les colorants à mordants	16
IV.5. Les colorants de cuve	16
IV.6. Les colorants réactifs	16
IV.7. Les colorants dispersés	17
IV.8. Les colorants à complexe métallique	17
V. Evaluation de la toxicité des colorants	18
VI. Impact environnemental des colorants	19
VII. Différentes méthodes de traitement des eaux usées	19
VII.1. Méthodes physique	20
VII.1.1. Flocculation-coagulation	20
VII.1.2. Adsorption	21
VII.1.3. Filtration	21

VII.2. Méthodes Chimiques	22
VII.3. Méthodes biologiques	23
VIII. Procèdes d'oxydation avancée (POA)	23
VIII.1. Principes	23
VIII.2. Traitements à base d'UV	25
VIII.3. Photolyse de peroxyde d'hydrogène (UV/H ₂ O ₂)	26
VIII.4. Couplage H ₂ O ₂ /UV et leur application au traitement de l'eau	27
VIII.5. Photocatalyse en phase hétérogènes	29
VIII.5.1. Les Photocatalyseurs	33
VIII.5.2. Le dioxyde de titane	36
VIII.6. Processus d'adsorption	37
VIII.6.1. Adsorption des colorants sur les semiconducteurs	38
VIII.6. 2. Isothermes d'adsorption	38
VIII.6.2.1 Facteurs influençant sur le phénomène d'adsorption	38
VIII.6.2.2 Classification des isothermes d'adsorption	38
VIII.6.3. Modèles d'isothermes d'adsorption	40
VIII.6.3.1. Isotherm de Langmuir	40
VIII.6.3.2. Isotherme de Freundlich	41
VIII.6. 3.4. Description du mécanisme d'adsorption	41
VIII.6. 3.5. Cinétique d'adsorption	42
VIII.6.4. Paramètres influençant la dégradation photocatalytique des polluants organiques dans le traitement des eaux usées	44
VIII.6.4.1. Effet de la concentration de TiO ₂	44
VIII.6.4.2. Effet du pH de la solution	44
VIII.6.4.3. Effet de l'oxygène dissous	45
VIII.6.4.4. Effet des agents oxydants (accepteur d'électron)	46
VIII.6.4.5. Effet du contenu de Dopant sur l'activité photocatalytique des photocatalyseurs	47
VIII.6. 4.6. Taille, superficie et structure du photocatalyseur	49
VIII.6.4.7. Effet de la nature et la concentration initiale de substrat	49
VIII.6.4.8. Effet du flux photonique	51
VIII.6.4.9. Effet de la Température	51
VIII.6.4.10. Effet de la présence des ions inorganiques	52
VIII.6.5. Dégradation des colorants par les POA	55
IX. Traitement par voie sonochimique	67
IX.1. Théorie et principes de base	67
IX.1.1. La cavitation transitoire	69
IX.1.2. La cavitation stable	70
IX.2. Principe de la sonochimie	70
IX.3. Systèmes de réaction à ultrasons	71
IX.4. Dégradation des colorants par les ultrasons	73
X. Conclusion	81
XI. Références Chapitre I :	82

Chapitre II : Techniques expérimentales et méthodes analytiques

I. Introduction	105
II. Matériel et méthodes	105
II.1. Réactifs et produits chimiques	105
II.1.1. Polluants étudiés	105
II.1.2. Choix des composés	105
II.1.3. Impact des colorants sur l'environnement ainsi que sur la santé humaine.	106
II.1.4. Semi conducteurs	107
II.1.5. Produits chimiques utilisés	107
II.2. Dispositifs d'irradiation	108
II.2.1. Irradiation à 254 nm	108
II.2.2. Irradiation polychromatique (300 nm $<\lambda_{\text{irr}}<$ 450 nm)	109
II.2.3. Irradiation sonochimique à 500 kHz	109
II.3. Détails de calcul théorique par méthode Informatique	110
II.4. Méthodologie expérimentale.	111
II.4.1. Préparation des solutions	111
II.4.2. Etude thermique des colorants	111
II.4.3. Préparation des solutions des mélanges colorants/sels	112
II.4.4. Essais d'adsorption	112
II.4.5. Processus d'adsorption	112
II.4.6. Processus de photochimique	113
II.4.7. processus sonochimique	113
II.5. Techniques analytiques	114
II.5.1. pH-métrie	114
II.5.2. Radiomètre	114
II.5.3. Analyse par spectrophotométrie UV/visible	114
II.5.4. Etablissement des courbes d'étalonnage	115
II.5.5. Demande chimique en oxygène (DCO)	116
II.5.5.1. Dispositif de la demande chimique en oxygène (DCO)	116
II.5.5.2. Etablissement de la courbe d'étalonnage de la DCO (Méthode 2-30 mg.L ⁻¹)	116
II.5.5.3. Mesure de la demande chimique en oxygène DCO (Calcul de la DCO théorique)	119
II.5.5.4. Calcul de la DCO expérimentale	120
III. Références Chapitre II:	121

Chapitre III : Etude théorique et Photolyse directe des colorants à 254 nm

I. Introduction	123
II. Spectres d'absorption UV– visible des colorants	123
II.1. Influence du pH sur les spectres des trois colorants	124
III. Etude théorique	127

III.1. Optimisation de la géométrie	128
III.2. Les Spectres électroniques	132
IV. Evaluation de l'activité photochimique des trois colorants par l'énergie UV à 254 nm	133
IV.1. Photolyse directe des trois colorants	133
IV.2. Étude cinétique de la dégradation photochimique	135
IV.3. Influence du flux photonique	136
IV.4. Influence de la concentration initiale du colorant	137
IV.5. Photo oxydation des colorants par le procédé H ₂ O ₂ /UV à 254 nm	139
IV.5.1. Spectre du peroxyde d'hydrogène	139
IV.5.2. Oxydation des colorants par le peroxyde d'hydrogène à l'obscurité	140
IV.5.3. Influence de la concentration initiale du peroxyde d'hydrogène dans le system H ₂ O ₂ /UV	142
IV.5.4. Optimisation de H ₂ O ₂ au cours de la photooxydation	144
IV.5.5. Influence d'alcool (tertio-butanol) sur le system GV/UV/H ₂ O ₂	145
V. Conclusion	146
VI. Références Chapitre III :	148

Chapitre IV : PHOTODEGRADATION EN MILIEU HETEROGENE

PARTIE 1: Adsorption des trois colorants sur Le catalyseur TiO₂

I. Introduction	149
II. Détermination du temps d'équilibre d'adsorption	150
III. Facteurs influençant l'adsorption du colorant sur le catalyseur	153
III.1. Influence de la concentration initiale de colorant	153
III.2. Influence de la concentration du catalyseur	154
III.3. Influence du pH	155
V. Classification et modélisation des isothermes d'adsorption	157
V.1. Classification des isothermes d'adsorption	157
V.2. Modélisation des isothermes d'adsorption	158
V.2.1. Isotherme de Langmuir	158
V.2.2. Isotherme de Freundlich	160
VI. Conclusion	164
VI. Références Chapitre IV : Partie I :	166

PARTIE II: Dégradation photocatalytique des trois colorants par TiO₂

I. Introduction	169
II. Photolyse directe des trois colorants à 365 nm	170
III. Evaluation de l'activité photocatalytique par l'énergie UV	171
III.1. Evolution spectrale UV-visible des colorants par photocatalyse	171
III.2. Etude cinétique de la dégradation photocatalytique des colorants	173
III.2.1. Ordre cinétique de dégradation photocatalytique des colorants	174
III.2.2. Taux de la décoloration photocatalytique des colorants	177

III.3. Etude de l'influence de quelques paramètres sur la dégradation des trois colorants	178
III.3.1. Influence de la concentration initiale du colorant	179
III.4.2. Etude du modèle de Langmuir – Hinshelwood (L-H)	180
III.4.3. Influence de la concentration en TiO_2	183
III.4.4. Influence du pH initial	186
III.4.5. Influence de la nature de catalyseur	190
III.4.6. Influence de l'ajout de H_2O_2	192
III.4.7. Influence des alcools	194
III.4.8. Influence de certains anions	195
III.4.8.1. Etude thermique colorant-sel	196
III.4.8.2. Influence de l'ajout des ions Cl^-	196
III.4.8.3. Influence de l'ajout des ions SO_4^{2-}	197
III.4.8.4. Influence de l'ajout des ions NO_3^-	199
III.4.8.5. Influence de l'ajout des ions HCO_3^-	201
III.4.8.6. Influence de l'ajout des ions CO_3^{2-}	202
III.4.8.7. Influence de l'ajout des ions HPO_4^{2-}	204
IV. Cinétique de minéralisation des trois colorants	205
V. Conclusion	207
VI. Références Chapitre IV : Partie II :	219

Chapitre V : Dégradation de GV par voie sonochimique

I. Introduction	217
II. Détermination de l'énergie ultrasonore par la méthode calorimétrique	218
III. Cinétique de dégradation du GV par sonolyse	220
IV. Facteurs influençant le processus de dégradation sonochimique	221
IV.1. Effet de la puissance acoustique	223
IV.2. Effet de la concentration initiale en colorant	224
IV.3. Effet du pH de la solution	226
IV.4. Effet de l'ajout de H_2O_2	228
IV.5. Effet de l'ajout de $Na_2S_2O_8$	230
IV.6. Effet de la présence des ions inorganiques	232
V. Conclusion	235
VI. Références Chapitre V :	237
CONCLUSION GENERALE	243
ANNEXE	247
<u>RESUME</u>	

Liste des abréviations et des symboles

- BET : l'aire de la surface spécifique par la méthode de Brunauer, Emmett et Teller.
- BC : Bande de Conduction.
- BV : Bande de Valence.
- C.I : Color Index.
- C_0 : Concentration initiale du colorant (mg L^{-1}).
- C_t : Concentrations résiduelles du colorant à l'instant t (mg L^{-1}).
- C_e : Concentration résiduelle du soluté en solution à l'équilibre (mg L^{-1}).
- DCO : Demande chimique en oxygène.
- DL50 : Dose Létale 50.
- e^- : électron.
- EPA : Environmental Protection Agency.
- Eq. : Équation.
- eV : électron Volts.
- FB : Fuchsine basique.
- FA : Fuchsine acide.
- g L^{-1} : gramme par litre.
- GV : Gentian violet.
- h^+ : trou chargé positivement.
- hv : énergie photonique.
- I_0 : intensité d'irradiation (mW cm^{-2}).
- kHz : kilo Hertz.
- K_L : Constante d'équilibre d'adsorption de Langmuir (L mg^{-1}).
- K_f et n : Constantes caractéristiques de l'isotherme de Freundlich.
- K_{L-H} : Constante de l'équilibre de l'adsorption (L mg^{-1}).
- K_c : Une constante qui dépend d'autres facteurs qui influencent le processus ($\text{mg L}^{-1} \text{ min}^{-1}$).
- k : Constante apparent de dégradation photocatalytique (min^{-1}).
- m : concentration de TiO_2 (g L^{-1}).
- nm : nanomètre.
- OD : oxygène dissous.
- POA : Procédés d'oxydation avancée.

Pzc : Point de zéro charge.

Q_t : Quantité adsorbée à un instant t (mg g⁻¹).

Q_{\max} : Capacité d'adsorption maximale par unité de masse d'un adsorbant (mg g⁻¹).

Q_e : Capacité d'adsorption à l'équilibre par unité de masse de l'adsorbant (mg g⁻¹).

R^2 : Coefficient de détermination.

t : Temps d'irradiation (minute).

$t_{50\%}$: Temps de demi-réaction (min).

T : température (°C).

UV : Ultra-violet.

US : Ultrason.

V_0 : Vitesse initiale de dégradation (mg L⁻¹ min⁻¹).

V: Volume de la solution (L).

ε : Coefficient d'extinction molaire (L mol⁻¹ cm⁻¹).

λ : Longueur d'onde d'excitation.

θ_{UV} : Taux de recouvrement des sites actifs d'adsorption sous irradiation UV.

θ_{obs} : Taux de recouvrement des sites actifs d'adsorption à l'obscurité.

LISTE DES FIGURES

CHAPITRE I: SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

Figure I.1: Part des colorants issus des classes organiques et inorganiques [Zollinger, 2003].

Figure I.2 : Principaux types des POA

Figure I.3: Principe de la photocatalyse hétérogène.

Figure I.4: Classes des isothermes d'adsorption selon Giles et al.1974.

Figure I.5: Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux [Weber et Smith, 1987 ; Weber, 1984].

Figure I.6: Processus de formation de bulles, de croissance et d'effondrement après quelques cycles acoustiques [Leong, et al., 2011].

Figure I.7: Croissance et implosion de la bulle de cavitation sous irradiation ultrasonique [Abbasi & Asl, 2008].

Figure I.8: Zones réactionnelles dans le processus de cavitation.

CHAPITRE II : TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET METHODES ANALYTIQUES

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

Figure II.2: Spectre d'émission d'une lampe émettant à 254 nm.

Figure II.3: Dispositif d'irradiation à 365 nm polychromatique.

Figure II.4: Spectre d'émission de la lampe polychromatique.

Figure II.5: Réacteur d'irradiation sonochimique à 516 kHz (a : photo de montage au cours de réaction, b : Schéma du réacteur ultrasonore utilisé pour la dégradation du gentian violet.

Figure II.6: Radiomètre VLX-3W de marque Vilber Lourmat équipés des sondes.

Figure II.7: Spectres UV visible des trois colorants à pH naturel, $[\text{colorant}]_0 = 10 \text{ mg L}^{-1}$

Figure II.8: Courbes d'étalonnage de la fuchsine basique (a), et la fuchsine acide (b) et de gentian violet (c).

Figure II.9: Bloc chauffant pour réalisation de la DCO marque WTW.CR3200.

Figure II.10: Courbe d'étalonnage du DCO obtenue par spectrophotométrie UV-Visible dans la gamme de 2 à 30 mg L^{-1} .

CHAPITRE III : ETUDE THEORIQUE ET PHOTOLYSE DIRECTE DES COLORANTS A

254 nm

Figure III.1 : Spectres UV-Visible expérimentaux de FB, FA et GV à pH naturel,

$[\text{Colorant}]_0 = 3 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$

Figure III.2 : Évolution du spectre UV-Visible de la fuchsine basique à différents pH,

$[\text{FB}]_0 = 3 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$

Figure III.3 : Évolution du spectre UV-Visible de la fuchsine acide à différents pH,

$[\text{FA}]_0 = 3 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$

Figure III.4 : Évolution du spectre UV-visible de gentian violet à différents pH,

$[\text{GV}]_0 = 3 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$

Figure III.5 : Forme ionique et moléculaire de la fuchsine basique.

Figure III.6 : Forme ionique et moléculaire de la fuchsine acide.

Figure III.7 : Numérotation atomique adoptée dans tout le document (a). Géométries optimisées pour (FB) (b), (FA) (c) et (GV) (d).

Figure III.8 : Présentation des OM pour [FB] (a), [FA] (b) et [GV] (c). Les énergies HOMO et LUMO entre parenthèses sont données en (eV).

Figure III.9 : Spectres UV-Visibles théoriques et expérimentaux pour [FB], [FA] et [GV].

Figure III.10 : Cinétiques de décoloration du gentian violet, la fuchsine basique et la fuchsine acide par photolyse directe à 254 nm ($[\text{Colorant}] = 10 \text{ mg L}^{-1}$, pH = naturel).

Figure III.11 : Influence de l'intensité lumineuse sur l'efficacité de dégradation par photolyse directe à 254 nm ($[\text{Colorant}] = 10 \text{ mg L}^{-1}$, pH = naturel, temps d'irradiation = 180 min).

Figure III.12 : Cinétiques de disparition du GV par photolyse à 254 nm pour différentes concentrations à pH naturel (En insertion : linéarisation du modèle cinétique utilisé au cours du processus de décoloration du GV).

Figure III.13 : Spectre d'absorption du peroxyde d'hydrogène ($10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) à pH libre.

Figure III.14 : Evolution thermique du mélange H_2O_2 -colorant (a : H_2O_2 -FB, b : H_2O_2 -GV, c : H_2O_2 -FA, $[\text{colorant}]_0 = 10 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$, pH = naturel).

Figure III.15 : Processus de décoloration et les constantes de vitesse de dégradation des trois colorants par H_2O_2 / UV **a**) : Influence de la concentration en H_2O_2 , **b**) : linéarisation du modèle cinétique utilisé au cours des processus de décoloration (pseudo-premier ordre). ($[\text{Colorant}] = 10 \text{ mg L}^{-1}$, pH = naturel)

Figure III.16 : Influence de la concentration du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) sur la disparition des trois colorants par H_2O_2 /UV

([Colorant]= 10 mg L⁻¹, [H_2O_2]= 10⁻⁴– 10⁻¹ mol L⁻¹, pH= naturel).

Figure III.17 : Inhibition de l'action des radicaux hydroxyles par la tertio-butanol dans le système H_2O_2 /UV : [GV]= 10 mg L⁻¹, [H_2O_2] = 10⁻³ mol L⁻¹, [Tertiobutanol] = 2 et 5 % à pH naturel).

CHAPITRE IV : PARTIE I : ADSORPTION DES TROIS COLORANTS SUR LE CATALYSEUR TiO_2

Figure IV.1 : Influence du temps de contact sur les cinétiques d'adsorption des trois colorants sur TiO_2 -P25 ([TiO_2]= 1,0 g L⁻¹; [colorant]₀=10 mg L⁻¹; pH_{naturel}: pH_{FB} = 5,8±0.5, pH_{FA}=5,5±0.5, pH_{GV}=5,7±0.5; T = 20±2°C).

Figure IV.2 : Comparaison des quantités adsorbées des trois colorants sur TiO_2 -P25 Degussa à pH naturel ([TiO_2]= 1,0 g L⁻¹; [colorant]₀=10 mg L⁻¹; T = 20±2°C).

Figure IV.3 : Evolution de la quantité adsorbée en fonction de la concentration initiale de colorants ([TiO_2]= 1,0 g L⁻¹; pH = naturel ; T = 20±2°C).

Figure IV.4 : Influence de la concentration du (TiO_2 -P25) sur l'adsorption des trois colorants étudiés: ([Colorant]= 10 mg L⁻¹; pH= naturel et T = 20± 2°C).

Figure IV.5 : Influence du pH sur les quantités adsorbées de trois colorants sur TiO_2 P25 ([Colorant]=10 mg L⁻¹; [TiO_2]=1g L⁻¹; T = 20± 2°C).

Figure IV.6: Isothermes d'adsorption de la FB, la FA et du GV sur TiO_2 -P25. ([TiO_2]=1g L⁻¹; pH= naturel ; T = 20± 2°C).

Figure IV.7 : Modélisation des isothermes d'adsorption des trois colorants par l'équation de Langmuir (forme I) ([TiO_2] = 1 g L⁻¹; pH= naturel ; T = 20± 2°C).

Figure IV.8 : Modélisation des isothermes d'adsorption des trois colorants par l'équation de Langmuir (forme II). ([TiO_2] = 1 g L⁻¹; pH= naturel ; T = 20± 2°C).

Figure IV.9: Modélisation des isothermes d'adsorption des trois colorants par l'équation de Freundlich ([TiO_2] = 1 g L⁻¹; pH= naturel ; T = 20± 2°C).

CHAPITRE IV : PARTIE II : DEGRADATION PHOTOCATALYTIQUE DES
COLORANTS PAR TiO₂

Figure IV.1 : Cinétiques de photolyse directe des trois colorants à 365 nm

([Colorant]₀= 10 mg L⁻¹ ; T= 20±2°C à pH naturel).

Figure IV.2 : Evolution des spectres d'absorption UV-Visible du GV, FB et FA (a, b et c) en présence de TiO₂-P25 ([Colorant]= 10 mg L⁻¹ ; [TiO₂]= 1g L⁻¹ ; T= 20±2°C ; à pH naturel).

Figure IV. 3 : Cinétiques de la dégradation de la fuchsine basique, la fuchsine acide et de gentian violet par photocatalyse en présence de TiO₂ P25.

([TiO₂]=1 g L⁻¹; [colorant]= 10 mg L⁻¹; T= 20±2°C ; pH=naturel ; λ_{irr}=365 nm).

Figure IV. 4 : Représentation de ln (C₀/C) en fonction du temps d'irradiation des trois colorants.

([TiO₂]=1 g L⁻¹; [colorant]= 10 mg L⁻¹; T= 20±2°C ; pH=naturel; λ_{irr}=365 nm).

Figure IV. 5 : Comparaison des pourcentages de décoloration de FB, FA et GV sur TiO₂ P25.

([Colorant]=10 mg L⁻¹, [TiO₂]=1g L⁻¹ ; T=20±2°C ; pH=naturel ; λ_{irr}=365 nm, temps= 25 min).

Figure IV. 6 : Effet de la concentration initiale des colorants sur les constantes de leur dégradation photocatalytique. ([TiO₂]=1g L⁻¹ ; T=20±2 C ; pH=naturel ; λ_{irr}=365 nm).

Figure IV. 7 : Influence de la concentration initiale de la FB, la FA et du GV sur les constantes de dégradation photocatalytique : linéarisation de l'expression de Langmuir-Hinshelwood.

Figure IV. 8 : Influence de la masse de catalyseur en suspension sur la vitesse de dégradation photocatalytique, d'après [Herrmann, 2005].

Figure IV. 9 : Influence de la masse de TiO₂ (P25) en suspension sur la vitesse de dégradation photocatalytique. ([Colorant]=10 mg L⁻¹ ; T=20±2°C ; pH= libre ; λ_{irr}=365nm).

Figure IV. 10 : Influence de pH sur les cinétiques de dégradation des trois colorants.

([Colorant]=10 mg L⁻¹, [TiO₂]= 1 g L⁻¹ ; 20±2°C ; pH= libre ; λ_{irr}=365nm).

Figure IV.11 : Ionisation de la surface du TiO₂ et les molécules des colorants en fonction du pH.

Figure IV. 12 : Influence du type de catalyseurs sur la dégradation photocatalytique de FB, FA et GV. Insertion : Influence du type de catalyseurs sur la quantité adsorbée des colorants étudiés ([Colorant]= 10 mg L⁻¹, [Catalyseur]= 1g L⁻¹, pH= naturel et T= 20±2°C).

Figure IV.13: Comparaison du mécanisme de la réaction photocatalytique du catalyseur TiO₂ Degussa P25 et TiO₂PCs en présence de la lumière UV.

Figure IV. 14 : Evolution de la constante cinétique apparente k_{app} de la dégradation photocatalytique des trois colorants en fonction de la concentration de H₂O₂ en présence de TiO₂-P25. ([Colorant]₀= 10 mg L⁻¹, [Catalyseur]= 1 g L⁻¹, pH naturel et T=20±2°C).

LISTE DES FIGURES

Figure IV. 15 : Effet de la présence de l'alcool sur le pourcentage de décoloration du GV, FB et FA en présence de P25 ($[\text{TiO}_2] = 1 \text{ g L}^{-1}$; $[\text{Colorant}] = 10 \text{ mg L}^{-1}$; pH naturel et $T=20\pm 2^\circ\text{C}$).

Figure IV. 16: Effet de l'ajout de Cl^- sur la décoloration photocatalytique de GV, FB et FA en présence de TiO_2 . En insertion: Effet de la présence de Cl^- sur la quantité adsorbée de GV, FB et FA sur le TiO_2 (P25). ($[\text{TiO}_2] = 1 \text{ g L}^{-1}$; $[\text{colorant}] = 10 \text{ mg L}^{-1}$; pH naturel et $T=20\pm 2^\circ\text{C}$).

Figure IV.17: Effet de l'ajout de SO_4^{2-} sur la décoloration photocatalytique de GV, FB, FA en présence de TiO_2 . En insert: Effet de la présence de SO_4^{2-} sur la quantité d'adsorption de GV FB, FA sur le TiO_2 (P25). ($[\text{TiO}_2] = 1 \text{ g L}^{-1}$; $[\text{colorant}] = 10 \text{ mg L}^{-1}$; pH naturel et $T=20\pm 2^\circ\text{C}$).

Figure IV.18: Effet de l'ajout de NO_3^- sur la décoloration photocatalytique de GV, FB, FA en présence de TiO_2 . En insert: Effet de la présence de NO_3^- sur la quantité d'adsorption des colorants sur le TiO_2 (P25). ($[\text{TiO}_2] = 1 \text{ g L}^{-1}$; $[\text{colorant}] = 10 \text{ mg L}^{-1}$; pH naturel et $T=20\pm 2^\circ\text{C}$).

Figure IV.19 : Effet de l'ajout de HCO_3^- sur la décoloration photocatalytique de GV en présence de TiO_2 . En insertion: Effet de la présence de HCO_3^- sur la quantité adsorbée de GV sur le TiO_2 (P25). ($[\text{TiO}_2] = 1 \text{ g L}^{-1}$; $[\text{GV}] = 10 \text{ mg L}^{-1}$; pH naturel et $T=20\pm 2^\circ\text{C}$).

Figure IV.20: Effet de l'ajout de CO_3^{2-} sur la décoloration photocatalytique de GV en présence de TiO_2 (P25) .En insert: Effet de la présence CO_3^{2-} sur la quantité adsorbée de GV sur le TiO_2 . ($[\text{TiO}_2] = 1 \text{ g L}^{-1}$; $[\text{GV}] = 10 \text{ mg L}^{-1}$; pH naturel et $T=20\pm 2^\circ\text{C}$).

Figure IV.21: Effet de l'ajout de HPO_4^{2-} sur la décoloration photocatalytique de GV en présence de TiO_2 . En insertion: Effet de la présence de HPO_4^{2-} sur la quantité d'adsorption de GV sur le TiO_2 (P25). ($[\text{TiO}_2] = 1 \text{ g L}^{-1}$; $[\text{GV}] = 10 \text{ mg L}^{-1}$; pH naturel et $T=20\pm 2^\circ\text{C}$).

Figure IV. 22 : Cinétique de minéralisation des trois colorants : GV, FB et FA ($[\text{TiO}_2] = 1 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{colorant}] = 10 \text{ mg L}^{-1}$ et $T = 20\pm 2^\circ\text{C}$ à pH naturel).

CHAPITRE V : DEGRADATION DE GV PAR VOIE SONOCHIMIQUE

Figure V.1: Élévation de la température en fonction du temps d'irradiation ultrasonore lors de la sonolyse de l'eau ($f=516,2 \text{ kHz}$; $P_{\text{elec}}=20,2 \text{ W}$; $V_{\text{eau}}=200 \text{ ml}$).

Figure V.2 : Variation de la puissance acoustique libérée au système en fonction de la puissance électrique imposée par le générateur. ($f=516 \text{ kHz}$; $V_{\text{eau}}=200 \text{ ml}$; $T = 25\pm 3^\circ\text{C}$).

Figure V.3 : Cinétique de dégradation de GV par sonolyse, ($[\text{GV}] = 10 \text{ mg L}^{-1}$; $f=516 \text{ kHz}$; $P_{\text{élect}} = 35 \text{ W}$; $V_{\text{solution}}=200 \text{ ml}$; $\text{pH}=5,8\pm 0,5$; $T = 25\pm 3^\circ\text{C}$).

LISTE DES FIGURES

Figure V.4: Influence de la variation de la puissance électrique appliquée sur la cinétique de dégradation de GV par sonolyse. ($[GV]= 10 \text{ mg L}^{-1}$; $f=516 \text{ kHz}$; $\text{pH}=5,8\pm 0,5$; $T = 25\pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$).

Figure V.5 : Influence de la concentration de GV sur la cinétique de dégradation par sonolyse direct. ($[GV]= 10 \text{ mg L}^{-1}$; $f=516 \text{ kHz}$; $P_{\text{élect}}= 75 \text{ W}$; $V_{\text{sol}}=200 \text{ ml}$; $\text{pH}=5,8\pm 0,5$; $T = 25\pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$).

Figure V.6 : Variation de la constante de vitesse de dégradation de GV par sonolyse en fonction de la concentration initiale. En insertion : Variation de la vitesse initiale de dégradation en fonction de la concentration initiale du GV.

($[GV]= 10 \text{ mg L}^{-1}$; $f=516 \text{ kHz}$; $P_{\text{élect}}= 75 \text{ W}$; $V_{\text{sol}}=200 \text{ ml}$; $\text{pH}=5,8\pm 0,5$; $T = 25\pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$).

Figure V.7 : Influence de pH initial sur la cinétique de dégradation de GV par sonolyse direct. ($[GV]= 10 \text{ mg L}^{-1}$; $f=516 \text{ kHz}$; $P_{\text{élect}}= 75 \text{ W}$; $V_{\text{sol}}=200 \text{ ml}$; $T = 25\pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$).

Figure V.8 : Influence de l'ajout de H_2O_2 sur la cinétique de dégradation de GV par sonolyse direct, en insertion : Variation de la constante apparente en fonction de la concentration de H_2O_2 ($[GV]= 10 \text{ mg L}^{-1}$; $f=516 \text{ kHz}$; $P_{\text{élect}}= 75 \text{ W}$; $V_{\text{sol}}=200 \text{ ml}$; $\text{pH}=5,8\pm 0,5$; $T = 25\pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$).

Figure V.9 : Effet de l'addition du persulfate sur la dégradation sonochimique de GV.

($[GV]= 10 \text{ mg L}^{-1}$; $f=516 \text{ kHz}$; $P_{\text{élect}}= 75 \text{ W}$; $V_{\text{sol}}=200 \text{ ml}$; $\text{pH}=5,8\pm 0,5$; $T = 25\pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$).

Figure V.10: Influence des ions inorganiques sur la cinétique de dégradation de GV par sonolyse direct. ($[GV]= 10 \text{ mg L}^{-1}$; $f=516 \text{ kHz}$; $P_{\text{élect}}= 75 \text{ W}$; $[\text{ion}]=10^{-4} \text{ M}$; $\text{pH}=5,8\pm 0,5$; $T = 25\pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$).

LISTE DES TABLEAUX

CHAPITRE I: SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

Tableau I.1 : Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensités croissantes.

Tableau I.2 : Principales méthodes de traitement des effluents

Tableau I.3 : Potentiel d'oxydation de différents oxydants [Zaviska et al. 2009, Legrini et al., 1993] .

Tableau I.4: Position de la bande et caractéristique électroniques des semi-conducteurs usuels en photocatalyse en solution aqueuse à pH = 1[Azizi 2009, Zouaghi 2006].

Tableau 1.5 : Distribution des espèces chimiques en fonction du pH.

Tableau 1.6 : Constantes de vitesse de second ordre pour plusieurs ions inorganiques avec un radical hydroxyle. [Guillard et al. 2005].

CHAPITRE II : TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET METHODES ANALYTIQUES

Tableau II.1: Structures et caractéristiques physico-chimiques des trois colorants.

Tableau II.2: Propriétés physiques des différents TiO₂ commerciaux utilisés.

Tableau II.3 : Quelques caractéristiques ainsi que la provenance des composés chimiques étudiés.

CHAPITRE III : ETUDE THEORIQUE ET PHOTOLYSE DIRECTE DES COLORANTS

À 254 nm

Tableau III.1 : Transitions électroniques calculées, nombre d'états excités singlets, contributions dominantes aux excitations électroniques en pourcentages, longueurs d'onde, forces d'oscillation et énergies excitation des colorants.

Tableau III.2 : Constante de vitesse et pourcentages d'élimination par photolyse directe à 254 nm pour GV, FB et FA.

Tableau III.3 : Constantes de vitesse et pourcentages d'élimination pour différentes intensités du flux photoniques incidents.

Tableau III.4 : Photooxydation du GV, FB et FA par H₂O₂/UV (254 nm). Calcul du temps de demi- réaction, des constantes cinétiques apparentes et des coefficients de détermination.

CHAPITRE IV : PARTIE I : ADSORPTION DES TROIS COLORANTS SUR LE CATALYSEUR TiO₂

Tableau IV.1 : Paramètres de modèles de Langmuir et de Freundlich et coefficients de corrélation de chaque colorant.

Tableau IV.2 : Valeurs de facteur de séparation (R_L), pour GV, FB et FA a des concentrations initiales maximales (20 mg L⁻¹) sur le TiO₂.

CHAPITRE IV : PARTIE II : DEGRADATION PHOTOCATALYTIQUE DES COLORANTS PAR TiO₂

Tableau IV.1: Constantes cinétiques de pseudo-premier ordre de dégradation des trois colorants en présence de TiO₂-P25 par le procédé photocatalytique. [Colorant]= 10 mg L⁻¹, [Catalyseur]= 1 g L⁻¹, pH= naturel, T= 20±2°C.

Tableau IV. 2 : Constantes cinétiques de réaction et constantes d'adsorption des trois colorants selon les modèles de Langmuir et de Langmuir-Hinshelwood.

Tableau IV. 3 : Variation entre la charge de la surface de TiO₂ et la structure du GV, FB, et FA.

CHAPITRE V : DEGRADATION DE GV PAR VOIE SONOCHIMIQUE

Tableau V.1 : Influence du persulfate sur la sonolyse de GV.

INTRODUCTION

GENERALE



Il n'y a pas de monde vivant possible sans eau. En général, l'eau représente près de 70 à 90% du poids des organismes vivants. On ne peut pas imaginer la vie sans eau propre. Sans doute, il n'y a pas de matière première dans le monde plus que de l'eau. Ainsi, la qualité de cette ressource précieuse influencera directement la vie normale de l'être humain. En général, la pollution de l'eau fait référence à la dégradation de la qualité de l'eau. Bien que les phénomènes naturels puissent modifier la qualité de l'eau et aussi l'état écologique de l'eau, ils ne peuvent cependant pas être considérés comme une pollution, à moins qu'ils ne conviennent pas à une utilisation particulière.

La croissance de la population mondiale et de l'industrie a augmenté la demande d'approvisionnement en eau. L'utilisation domestique et l'activité industrielle, en particulier dans les pays développés, produisent des grandes quantités d'eau usées qui sont ensuite déversées dans des canaux naturels qui peuvent entraîner un risque élevé de pollution. Ces eaux usées générées par différentes activités contiennent divers contaminants qui sont nuisibles à la fois pour la faune et la flore existant sur cette planète. Les industries principalement pharmaceutiques, textiles, pesticides et autres industries de fabrication de produits chimiques organiques génèrent des eaux usées contenant des composés phénoliques et divers colorants. Ces effluents sont intensément colorés et sont contaminés par une forte concentration de composés organiques tels que les sels en suspension et dissous et de nombreux autres composés récalcitrants [Lin et Chi, 1993 ; Kusvuran et al., 2005].

Même une faible concentration de ces composés présents dans l'effluent provoque une toxicité et des odeurs nauséabondes dans l'eau. Si ces effluents sont mal traités, ils constitueront une menace sérieuse pour toutes les espèces aquatiques, car l'hydrolyse des polluants dans les eaux usées peut produire beaucoup de produits toxiques.

Les colorants constituent une classe importante des produits chimiques utilisés dans diverses industries, plusieurs types de colorants sont très toxiques [El-Ghenymy et al., 2015] et résistants à la biodégradation [Das et al., 2015] en raison de leur structure chimique complexe, ou certains de ces colorants peuvent être cancérigènes [Thiam et al., 2015 ; Peng et al., 2008 ; Azam et Hamid, 2006]. Les colorants triphénylméthanés représentent la deuxième classe des colorants synthétiques les plus couramment utilisés dans les industries textiles, alimentaires, papetières et cosmétiques après les colorants azoïques. Cependant, la libération de colorant triphénylméthane résiduel dans les effluents industriels détériore la qualité de l'eau non seulement à cause de leurs effets colorants, mais aussi à cause de leur toxicité et de leurs propriétés mutagènes et cancérigènes. Ces colorants modernes présentent un grand degré d'aromaticité et une stabilité de ces molécules, ce qui les rend



difficilement dégradables par les bactéries aérobies et forment des composés toxiques sous l'action de bactéries anaérobies. Ces rejets sont dangereux pour l'écosystème et la santé humaine [Yajun et al., 2013 ; Rauf et al., 2011]. Par conséquent, il devient impératif de dégrader complètement ces composés organiques avant leur décharge. De tels polluants ne peuvent pas être complètement dégradés par des techniques bien établies comme la coagulation [García-Montaña et al., 2008], la floculation, la précipitation, l'adsorption sur différents supports [Wu, 2007], la séparation par membrane, le traitement biologique aérobie. Malheureusement, la plupart des méthodes classiques de traitement des eaux usées sont incapables d'éliminer efficacement ces polluants [Shu et al., 2004], ce qui conduit à explorer de nouveaux systèmes de traitement efficaces et rentables. Afin de répondre à des réglementations environnementales strictes, le dernier développement est l'oxydation de ces composés organiques bio-récalcitrants par des radicaux hydroxyles ($\cdot\text{OH}$) qui ont un pouvoir oxydant supérieur à celui des autres oxydants habituels et entraînent une dégradation complète.

Ces processus d'oxydation chimique caractérisés par la génération de radicaux hydroxyles ($\cdot\text{OH}$), l'un des oxydants les plus forts connus, sont appelés les procédés d'oxydation avancée (POA). Actuellement, les procédés d'oxydation peuvent être une alternative aux méthodes classiques pour le traitement des eaux usées et pour l'amélioration des procédés de production d'eau potable.

Les POA comprennent des processus photocatalytiques homogènes et hétérogènes tels que le procédé $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, les réactions catalytiques Fenton et photo-Fenton et la photocatalyse en suspension par TiO_2 , O_3/OH^- (ozonation), $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ (peroxonation), des procédés électrochimiques directs et indirects (oxydation anodique, électro-Fenton); des procédés électriques (sonolyse, faisceau d'électrons, etc.) et des procédés de décharge électrique (décharge couronne, plasma d'air humide) ont été largement utilisés pour détruire les polluants organiques incluant les composés pharmaceutiques et les produits de soins personnels et une large variété des produits synthétiques comme les phénols, les pesticides et les colorants.

L'objectif principal de cette étude est de tester l'efficacité de trois procédés d'oxydation avancée : deux sont photochimiques : ($\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$) et (UV/TiO_2) et le dernier est sonochimique pour la dépollution des eaux polluées par le gentian violet, la fuchsine basique et la fuchsine acide. Cette étude vise entre autres à comparer et déterminer l'effet de la charge ionique et des groupes fonctionnels du colorant à dégrader sur l'efficacité de sa dégradation et à optimiser les conditions maximisant l'élimination de chaque colorant. Cette étude est également prévue d'améliorer la



compréhension de la corrélation entre la réaction de dégradation photocatalytique et le phénomène d'adsorption du colorant sur la surface du catalyseur.

Le travail effectué a été présenté en cinq chapitres. Le premier chapitre présente une recherche bibliographique qui introduit le problème et son contenu et rassemble des données essentielles sur les colorants synthétiques et leur impact environnemental ; une description des principaux procédés d'oxydation avancée avec une présentation de la réactivité du radical hydroxyle et enfin une présentation de quelques travaux de recherche récents sur la dégradation photocatalytique et sonochimique de divers colorants et effluents textiles.

Dans le deuxième chapitre, les matériaux expérimentaux, les dispositifs utilisés et les différentes techniques expérimentales employées, ont été décrits en détail.

Le troisième chapitre est consacré à l'étude théorique des spectres UV-visibles des colorants étudiés et présente les résultats expérimentaux obtenus de la décoloration des trois colorants par photolyse directe et par le procédé $H_2O_2/UV-C$ à 254 nm en milieu homogène avec une analyse et discussions de l'effet de quelques paramètres opératoires sur leurs dégradations.

Le quatrième chapitre est divisé en deux parties, la première partie concerne l'étude de l'adsorption des trois colorants sur la surface du catalyseur TiO_2 , pour savoir l'importance de l'adsorption qui est une étape préliminaire dans le processus de dégradation photocatalytique en phase hétérogène. Pour cela, nous avons déterminé le temps de contact nécessaire pour atteindre l'équilibre d'adsorption/désorption, ainsi que l'ordre de la cinétique d'adsorption de chaque colorant sur le catalyseur. L'étude des isothermes d'adsorption de Langmuir et de Freundlich a été également réalisée pour déterminer le type d'adsorption de chaque colorant sur le semi-conducteur et à la fin l'influence de quelques paramètres opératoires importants comme le pH, la concentration de polluant et de TiO_2 . Cette étude nous a permis de déduire la corrélation entre la capacité d'adsorption sur le catalyseur et la réactivité photocatalytique. La deuxième partie de ce chapitre concerne l'étude de la dégradation photocatalytique sous irradiation UV en présence de TiO_2 : Degussa (P25) principalement et en comparaison avec une série d'échantillons d'oxyde de titane Millennium (PC500, PC100, PC105, PC50), sous irradiation des rayonnements artificiels (UV à 365 nm) et naturels (solaire). Nous nous sommes intéressés aussi à la détermination des conditions optimales de la dégradation des trois colorants, pour cela l'effet de paramètres opératoires comprenant la masse de catalyseur, la concentration initiale de polluant, le pH du milieu, l'influence



de l'ajout de H_2O_2 et de certains sels inorganiques. Ainsi le suivi de la minéralisation par mesure cinétique de la Demande Chimique en Oxygène (DCO) durant l'oxydation photocatalytique a été étudié.

Le dernier chapitre est consacré à l'étude de la dégradation sonochimique de GV à 516 kHz où l'influence de certains paramètres comme : la concentration du substrat, la puissance acoustique appliquée, le pH de la solution, l'influence de l'ajout des oxydants (H_2O_2 et $S_2O_8^{2-}$) et l'effet de la présence de quelques ions inorganique ont été étudiés.

A l'issu de ces travaux, une conclusion générale est dégagée.

Chapitre I :
SYNTHESE
BIBLIOGRAPHIQUE



I. Introduction

Diverses industries telles que l'industrie de textile, la peinture, l'encre, le cuir, le papier, les cosmétiques, la médecine et les usines alimentaires utilisent la teinture pour le nylon, la laine, la soie, les plastiques ou les taches biologiques. Plus de 10 000 colorants et pigments différents sont utilisés dans les industries et 0,7 million de tonnes de colorants synthétiques sont produits chaque année dans le monde selon Saratale [Saratale et al., 2009], et environ 280 000 tonnes de colorants textiles sont rejetées chaque année [Jin et al., 2007].

Les colorants sont une classe abondante de composés organiques colorés qui représente un danger environnemental croissant. Au cours des processus de production de teinture et de fabrication de textiles, une grande quantité d'eau usée contenant des colorants avec une couleur et une toxicité intenses et non-biodégradables peut être introduite dans les systèmes aquatiques [Reife et al., 1996]. Ces colorants créent de graves problèmes de pollution de l'environnement en libérant des substances toxiques et potentiellement cancérigènes dans la phase aqueuse. Par conséquent, ces contaminants doivent être réduits à des niveaux qui ne sont pas nocifs pour l'homme et l'environnement avant leur libération. Pour cela, divers procédés chimiques et physiques tels que la précipitation, l'adsorption, l'extraction, la floculation, l'osmose inverse et l'ultrafiltration peuvent être utilisés pour l'élimination de la couleur des effluents textiles [Robinson et al., 2001 ; Peralta-Zamora et al., 1999 ; Ledakowicz et al., 2001 ; Georgiou et al., 2002]. Cependant, ces techniques sont non destructives, car elles ne font que transférer les matières non-biodégradables dans les boues, ce qui engendre un nouveau type de pollution, qui nécessite un traitement supplémentaire [Arslan et al., 2000 ; Chaudhuri et al., 2000]. Les procédés d'oxydation avancée se sont avérés particulièrement efficaces pour éliminer un grand nombre de composés organiques persistants dans l'eau. Dans cette étude, la dégradation photocatalytique a été explorée pour l'élimination de trois colorants triphénylméthanés (la fuchsine basique, la fuchsine acide et le gentian violet). Les principaux facteurs affectant les processus photocatalytiques, y compris la concentration initiale des composées cibles, la quantité de catalyseur, l'intensité de la lumière, le type de catalyseur, l'ajout d'un accepteur d'électrons, le temps d'irradiation et de l'influence du pH ont été étudiés. D'autres techniques d'oxydation avancée incluant (US, H₂O₂/UV) ont également été étudiées. En général, la lumière UV est utilisée en combinaison avec du dioxyde de titane, en tant que photocatalyseur, pour générer une séparation de charge photoinduite conduisant à la création de paire électron-trou.



Les trous agissent comme des accepteurs d'électrons, d'où l'oxydation des matières organiques se produit à ces sites. Ces trous peuvent également conduire à la formation des radicaux hydroxyles qui sont également des oxydants efficaces capables de dégrader les matières organiques.

II. Pollution de l'eau

Toutes les formes de vie nécessitent un accès à l'eau. Cependant, de nos jours, la pollution de l'eau est un problème à résoudre. La pollution de l'eau est largement répandue et affecte presque toutes les sources d'approvisionnement en eau telles que les lacs, les rivières, les eaux souterraines et les océans. La pollution de l'eau peut être le résultat de phénomènes naturels tels que les volcans, les tempêtes et les tremblements de terre, mais la contribution principale provient des activités humaines.

Les eaux usées rejetées par les usines et les stations d'épuration sont les plus polluantes. Les eaux usées contiennent des substances toxiques et dangereuses telles que des métaux lourds, des toxines organiques et des solides. Parfois, les polluants dans l'eau comprennent un large éventail de produits chimiques ou de pathogènes. Beaucoup de substances chimiques sont toxiques ou même cancérigènes. Les eaux contaminées à des niveaux inacceptables sont dangereuses lorsqu'elles sont rejetées dans l'eau douce. Les polluants dans ces eaux peuvent aussi être absorbés par les plantes et entrer dans la chaîne alimentaire, et donc ils peuvent affecter les animaux et les humains.

Certains rejets non-toxiques tels que les huiles, les nutriments ou les matières organiques ont un effet négatif sur l'environnement en raison de la désoxygénation de l'eau. Le pétrole flottant sur l'eau cause la mort des poissons ou des plantes en raison de la forte demande en oxygène dans l'eau. Les nutriments favorisent la croissance bactérienne et fongique, entraînant une désoxygénation de l'eau. Ces effets négatifs de la pollution soulèvent d'énormes inquiétudes sur l'environnement actuel. Les contaminants peuvent être grossièrement classés en organique, inorganique, radioactive et acide/base.

Les effets de la pollution de l'eau sont variés. Ils comprennent l'eau potable toxique, les animaux venimeux (parce que ces organismes ont des toxines bioaccumulées dans l'environnement au cours de leur vie), des écosystèmes fluviaux et lacustres déséquilibrés qui ne peuvent plus supporter la diversité biologique complète, la déforestation causée par les pluies acides et de nombreux autres effets. Ces effets sont, bien sûr, spécifiques aux différents contaminants.



III. Generalites sur les colorants

III.1. Histoire des colorants

Depuis l'époque préhistorique, l'homme a été fasciné par la coloration des objets d'usage quotidien en employant des sels inorganiques ou des pigments naturels d'origine végétale, animale et minérale. Ces substances colorantes, connues sous le nom de colorants, sont les composés chimiques utilisés pour colorer les tissus, le cuir, le plastique, le papier, les produits alimentaires, les cosmétiques, etc., et pour produire des encres et des couleurs artistiques. La peinture avec des colorants fabriqués à partir de matériaux naturels a été faite pour des milliers d'années. L'histoire des colorants naturels est très intéressante, l'humanité a utilisé des colorants depuis des milliers d'années et la première preuve de l'utilisation d'un colorant semble être celle de l'homme de Neandertal il y a environ 180.000 ans [Christie, 2007]. Cependant, la première utilisation connue d'un colorant organique a eu lieu beaucoup plus tard, il y a près de 4000 ans, lorsque le colorant bleu indigo a été trouvé dans les enveloppes de momies dans des tombes égyptiennes [Gregory et Gordon, 1983; Gupta et Suhas, 2009]. Jusqu'à la fin du XIXe siècle, tous les colorants étaient plus ou moins naturels et provenaient de sources principales telles que les plantes, les extraits végétaux, les brindilles, les racines, les baies, les fleurs de diverses plantes, les insectes et les mollusques, et étaient généralement préparés à petite échelle [Gupta et Suhas, 2009]. C'est seulement après 1856 qu'avec la découverte historique de Perkin du premier colorant synthétique, la mauveine, les colorants ont été fabriqués de manière synthétique et à grande échelle [Hunger, 2003; Venkataraman, 1965].

Le terme de colorant, est dérivé du vieux mot anglais daeg ou daeh signifiant "couleur". Depuis le début de l'humanité, les gens utilisent des colorants pour peindre et teindre leur environnement, leurs peaux et leurs vêtements. Les colorants synthétiques peuvent être nommés en fonction de la structure chimique du groupe chromophore (colorants azoïques, colorants anthraquinoniques, colorants xanthènes, colorants triphénylméthanes, etc) [Zollinger, 2003].

Bien que les colorants naturels présentent un intérêt chimique et historique, dans la plupart des opérations de teinture, ces colorants sont très coûteux, ont besoin d'être purifiés et ne se lient pas bien car ils ne possèdent pas le groupement chimique nécessaire pour réagir aux sites de liaison d'un tissu particulier. Par conséquent, ils ont été complètement remplacés par des couleurs synthétiques,



qui sont généralement plus pures, moins chères; de plus, les couleurs se lient plus vite au tissu [Sophronia, 1987].

En 1771 Woulf a préparé l'acide picrique par l'action de l'acide nitrique sur l'indigo et a montré qu'il teint la soie dans des nuances de jaune vif [Kassa, 2007]. En 1856, Perkin a découvert le mauve, le premier colorant synthétique à être fabriqué et utilisé pour la teinture pratique [Hunger, 2003].

Les propriétés coloristiques des colorants ont été divisées selon la méthode de teinture (en fonction de leur mode de liaison à la fibre) comme colorants réactifs, colorants directs, colorants cationiques, etc. Depuis, des milliers de colorants ont été synthétisés et la fabrication de colorants est devenue partie importante de l'industrie chimique. De nos jours, lorsque la protection de l'environnement est un problème majeur, il est tentant de supposer que l'utilisation de couleurs naturelles est une alternative respectueuse de l'environnement à la pratique actuelle. Plusieurs groupes étudient l'utilisation des colorants naturels dans l'industrie de la teinture moderne. Certains des avantages de l'utilisation de ce type de composé sont l'absence de toxicité sur les humains, l'utilisation de sources durable et l'ajustement dans les voies naturelles de biodégradation des bains de teinture libérés [Tsatsaroni et Liakopoulou, 1995 ; Angelini et al., 2003 ; Kamel et al., 2005].

III.2. Définition des colorants synthétiques

Les colorants sont des composés qui absorbent la lumière avec des longueurs d'onde dans le domaine visible, c'est-à-dire de 400 à 700 nm. Le principal élément de structure responsable de l'absorption de la lumière dans les molécules de colorant est le groupe des chromophores.

L'absorption de la lumière dépend de la couleur du composé. Les colorants et les pigments indiquent tous les deux des matières colorantes, mais ils diffèrent principalement par leurs propriétés respectives et leur technique d'utilisation. L'absorption du rayonnement UV-Visible par une molécule organique est associée à des transitions électroniques entre les orbitales moléculaires. L'énergie du rayonnement absorbé est donnée par :

$$\Delta E = E_1 - E_0 = h\nu = hc/\lambda \quad (I.1)$$

Les colorants sont des composés colorés utilisés pour conférer sa couleur à un matériau de substrat dont il devient partie intégrante par l'un des divers procédés de teinture, d'impression et de revêtement de surface. Généralement, le substrat comprend des fibres textiles, des polymères, des



produits alimentaires, des huiles, du cuir et de nombreux autres matériaux similaires [Malinauskiene, 2012].

Les principaux composants des molécules de colorants sont les chromophores et les auxochromes qui peuvent non seulement compléter le chromophore, mais également rendre la molécule soluble dans l'eau et donner une affinité accrue (pour s'attacher) aux fibres [Christie, 2001]. Une structure chimique qui est colorée est normalement accomplie dans la synthèse de colorants en utilisant un chromogène-chromophore avec un auxochrome. Le groupe chromophore est un "donneur de couleur" qui constitue la base de la classification chimique des colorants lorsqu'ils sont couplés au chromogène. Les chromophores les plus importants sont les groupes azo ($-N=N-$), carbonyle ($>C=O$) et nitro ($-NO_2$). Le chromogène, qui est la structure aromatique contenant normalement des cycles benzène, naphthalène ou anthracène, fait partie d'une structure chromogène-chromophore avec un auxochrome. La présence de groupes ionisants appelés auxochromes entraîne une altération beaucoup plus forte de l'absorption maximale du composé et fournit une affinité de liaison [Velmuruganet al, 2011].

Tableau I.1 : Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensités croissantes.

Groupes chromophores	Groupes auxochromes
Azo ($-N=N-$)	Amino ($-NH_2$)
Nitroso ($=NO-$ ou $N-OH$)	Méthylamino ($-NHCH_3$)
Carbonyl ($>C=O$)	Diméthylamino ($-N(CH_3)_2$)
Vinyl ($-C=C-$)	Hydroxyl ($HO-$)
Nitro ($-NO_2$ ou $=NO-OH$)	Alkoxy ($-OR$)
Sulphure ($>C=S$)	Groupes donneurs d'électrons

III.3. Différentes classes et domaine d'application des colorants

Les colorants contiennent des chromophores, des systèmes d'électrons délocalisés avec des doubles liaisons conjuguées, et des auxochromes, un électro-attracteur ou un électron donneur qui provoque ou intensifie la couleur du chromophore en altérant l'énergie globale du système d'électrons. Les chromophores habituels sont $-C=C-$, $-C=N-$, $-C=O$, $-N=N-$, $-NO_2$ et les cycles quinoïdes, les auxochromes habituels sont $-NH_3$, $-COOH$, $-SO_3H$ et $-OH$. Basé sur la structure chimique ou chromophore, 20-30 différents groupes de colorants peuvent être discernés. Les colorants azoïques



(monoazoïques, diazoïques, triazoïques, polyazoïques), anthraquinoniques, phtalocyanines et triarylméthaniques sont quantitativement les groupes les plus importants. Les autres groupes sont les suivants: diarylméthane, indigoïde, azine, oxazine, thiazine, xanthène, nitro, nitroso, méthine, thiazole, indamine, indophénol, lactone, colorants aminocétone et hydroxycétone et les colorants à structure indéterminée (colorants à stilbène et soufre).

Lorsque le nombre de noyaux aromatiques augmente, la conjugaison des doubles liaisons s'accroît et le système conjugué s'élargit. L'énergie des liaisons π diminue tandis que l'activité des électrons π ou n augmente et produit un déplacement vers les grandes longueurs d'onde. De même lorsqu'un groupe auxochrome donneur d'électrons (amino, hydroxy, alkoxy) est placé sur un système aromatique conjugué, ce groupe se joint à la conjugaison du système π et la molécule absorbe alors dans les grandes longueurs d'ondes et donne des couleurs plus foncées [**Zhenwang et al., 2000**].

Les colorants sont divisés en colorants solubles et en pigments insoluble dans son véhicule, à savoir les colorants deviennent une solution et les pigments deviennent une suspension. Une substance peut être un colorant ou un pigment en fonction du solvant utilisé. La limite entre ces concepts est un peu fluide, puisque parfois, les colorants solubles deviennent insolubles dans le procédé de teinture. Le travail de référence le plus important sur les colorants et les pigments est le Color Index (C.I.), une publication produite par la Society of Dyers and Colourists, Bradford Angleterre. L'Index des couleurs répertorie tous les colorants et pigments commerciaux et leur donne un C.I. Nom générique. L'Index des couleurs répertorie également des informations sur la constitution chimique, la gamme de propriété de solidité, les méthodes d'application, les utilisations et les noms commerciaux et les fabricants.

Il existe deux façons très utilisées pour classer les colorants, par structure chimique ou par procédé de teinture. La classification des colorants selon la méthode d'application présente un plus grand intérêt pour le teinturier. Cependant, avec cette méthode de classification, les colorants azoïques peuvent, par exemple, appartenir à plusieurs classes différentes [**Christie, 2007**]. Les colorants peuvent également être classés en fonction de leur solubilité : les colorants solubles comprenant les colorants acides, mordants, complexes métalliques, directs, basiques et réactifs et colorants insolubles, y compris azoïques. Cependant, la classification basée sur l'application est avantageuse avant d'examiner en détail les structures chimiques en raison de la complexité de la nomenclature des colorants de ce type de classe. Il convient également de souligner que la classification par application est le principal système adopté par le Colour Index (C.I.) [**Gupta et Suhas, 2009**].

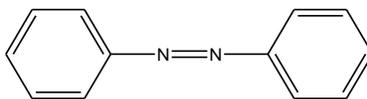


III.4. Classification des colorants selon la structure chimique

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupement chromophore [Hunger, 2003].

III.4.1. Les colorants azoïques

Les composés azoïques se distinguent par la double liaison azoïque entre deux atomes d'azote. Chaque atome d'azote est lié à un autre groupe, généralement un groupe aromatique. Il y a des colorants avec un, deux, trois, et même quatre groupes azoïques dans la molécule. Les cycles aromatiques ont habituellement des groupes de chlorures, hydroxyle, sulfate ou nitro attachés pour augmenter la solubilité dans l'eau et améliorer les interactions avec le substrat. Les colorants azoïques sont aujourd'hui largement utilisés en raison de leurs bonnes performances et de leur rentabilité [Hunger, 2003]. Cette catégorie de colorant est actuellement la plus répandue sur le plan de l'application, puisqu'elle représente plus de 50% de la production mondiale de matières colorantes. Ils sont largement utilisés dans les industries du textile, de cosmétique, du cuir, de la pharmacie, du papier, de la peinture et de l'alimentation [Guillard et al., 2003 ; Lucas et al., 2007].

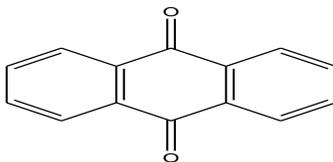


III.4.2. Les colorants anthraquinoniques

Les colorants anthraquinoniques d'un point de vue commercial constituent la deuxième classe de colorants en importance après les colorants azoïques. Avec leurs nuances bleue et turquoise, ils complètent les colorants azoïques jaunes et rouges [Barka, 2008]. La molécule de base de ce groupe de colorants est l'antraquinone qui présente le groupe chromophore carbonyle $>C=O$ sur un noyau quinonique qui est le chromogène [Barka, 2008] et sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amino. Contrairement aux colorants azoïques, qui n'ont pas d'équivalent naturel, Les chromogènes anthraquinoniques constitue la base de la plupart des colorants naturels rouges. Celles-ci étaient en effet réputées pour leurs excellentes propriétés de résistance, notamment à la lumière et de vivacité des coloris.

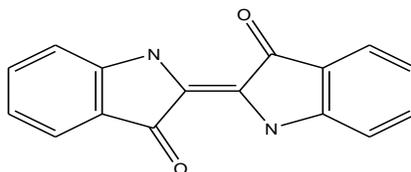


L'inconvénient est que les colorants anthraquinoniques sont chers par rapport aux colorants azoïques [Christie, 2007 ; Hunger, 2003].



III.4.3. Les colorants indigoïdes

Indigo, un colorant naturel extrait à l'origine de la plante *Indigofera tinctoria*, a été traditionnellement utilisé dans la teinture pendant 5000 ans. En 1878, Adolf von Bayer a réussi à synthétiser l'indigo à partir de l'acide phénylacétique. Les colorants indigoïdes tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues sélénié, soufré et oxygéné du bleu indigo provoquent d'importants effets hypsochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoises. L'indigo est encore largement utilisé pour colorer le denim (la toile des jeans), principalement en raison de ses dégradés bleus caractéristiques et graduels [Christie, 2007 ; Hunger, 2003]. Les colorants indigoïdes sont utilisés comme colorant en textile, comme additifs en produits pharmaceutiques, la confiserie, ainsi que dans des diagnostics médicaux [Amalric et al., 1996; Chen et Lin, 2004].



III.4.4. Les colorants à chromophore polyméthine et à chromophores apparentés

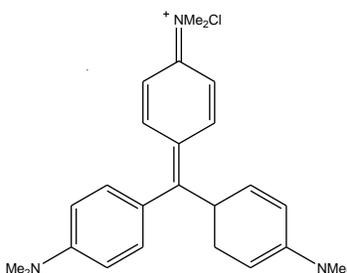
Ce groupe comprend des colorants de molécules aliphatiques avec des systèmes conjugués, le β -carotène représentatif le plus connu ayant un système conjugué linéaire. Cependant, il existe également des colorants avec des structures aromatiques dans cette classe [Christie, 2007].

III.4.4. 1. Les colorants triphénylméthanes et leurs dérivés.

Les colorants triphénylméthanes ou arylcarbéniques et leurs dérivés hétérocycliques constituent la plus ancienne classe de colorants synthétiques, le premier colorant jamais synthétisé, Mauvéine, appartient à cette classe. Les colorants triphénylméthanes dérivent du triphénylméthane, qui est un

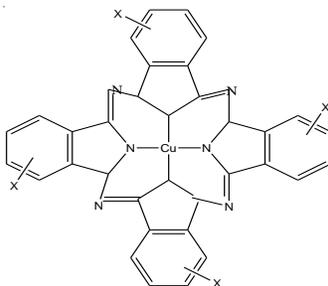


hydrocarbure possédant trois cycles phényle liés à un carbone central. On retrouve cette structure de base dans un grand nombre de composés organiques colorés. Les colorants triphénylméthanés et leurs dérivés hétérocycliques constituent la plus ancienne classe de colorants synthétiques. Actuellement bien moins importants que les colorants azoïques et anthraquinoniques, ils ont conservé une certaine valeur commerciale, car ils permettent de couvrir la totalité de la gamme de nuances. La coloration intense des triphénylméthanés provient du large système conjugué de l'ion cationique. Les triphénylméthanés sont utilisés intensivement dans les industries papetières et textiles pour teindre le nylon, la laine, la soie et le coton. Leur utilisation ne se limite pas à l'industrie. On les retrouve également dans le domaine médical comme marqueur biologique et comme agent antifongique chez les poissons et la volaille [Barka, 2008].



III.4.4. 2. Les colorants à chromophore de phtalocyanine

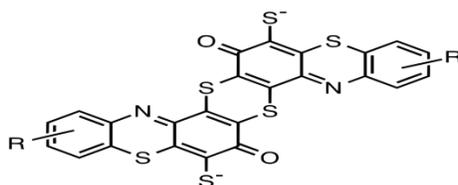
Les phtalocyanines ont une structure complexe basée sur l'atome central de cuivre. Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.) [Mansour et al., 2011]. Les phtalocyanines peuvent donner une couleur allant du bleu rougeâtre au vert jaunâtre à travers des complexes avec des métaux, des métalloïdes ou même des non-métaux tels que le phosphore. Le plus important dans cette catégorie est la Copperphtalocyanine, qui est largement utilisée dans les plastiques, les peintures et les encres, ainsi que dans l'industrie textile pour la teinture et l'impression. Les couleurs sont extrêmement stables et solides, ce qui les rend rentables [Hunger, 2003].





III.4.5. Les colorants de soufre

Si les composés aromatiques sont chauffés avec du soufre, où les colorants au soufre sont formés à partir de polymères de cycles hétérocycliques et de soufre thiophénolique. Pour appliquer ce colorant sur des fibres cellulosiques, on dissout le polymère en le chauffant dans une solution de sulfure de sodium. La solution non colorée est appliquée sur la fibre et la couleur est induite par oxydation, ce qui provoque la reformation du polymère. Le noir de soufre est aujourd'hui le colorant textile ayant le plus grand tonnage [Hunger, 2003].

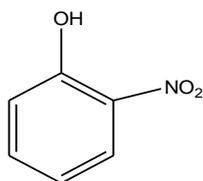


III.4.6. Les colorants à chromophores de complexes métalliques

Induire la couleur avec des complexes métalliques remonte au Moyen Âge, quand une méthode de teinture mordante a été développée. Les complexes métalliques sont souvent formés avec des colorants azoïques. Les métaux les plus utilisés dans les colorants complexes métalliques sont le chrome et le cuivre, le fer, le cobalt et le nickel. Les groupes les plus importants impliqués dans la formation de complexes autour de l'ion métallique sont les groupes hydroxyle (-OH), carboxy (-CO₂) et amino (-NH-) [Christie, 2007; Hunger, 2003].

III.4.7. Les colorants nitrés et nitrosés

Ces colorants forment une classe de colorants très limitée en nombre et relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés, du fait de leur prix très modéré et de la simplicité de leur structure moléculaire qui est caractérisée par la présence d'un groupe nitro (-NO₂) en position ortho par rapport à un groupement électrodonneur (hydroxyle ou groupes aminés) [Mansour et al., 2011].

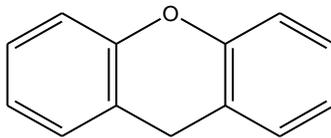


III.4.8. Les colorants xanthènes

Les colorants xanthènes, dont le composé le plus connu est la fluorescéine, sont dotés d'une intense fluorescence. Peu utilisé en tant que teinture, leur usage est bien établi comme marqueurs lors



d'accidents maritimes ou comme traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines, des flux de rejets, etc [Mansour et al., 2011]. Ils sont aussi utilisés comme colorants en alimentaire, cosmétique, textile et impression [Merzoug, 2014].



IV. Classification des colorants selon la méthode d'application (classification tinctoriale)

Si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par domaines d'application. Ainsi, il est renseigné sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et sur la nature de la fixation. Celle-ci est de force variable selon que la liaison colorant - substrat est du type ionique, hydrogène, de Van der Waals ou covalente. On distingue différentes catégories tinctoriales définies cette fois par les auxochromes [Mansour et al., 2011]. Les classes de colorants présentées ici sont celles considérées comme les plus intéressantes pour la teinture de différentes fibres textiles [Vanhulle, 2004].

IV.1. Les colorants acides ou anioniques

Les colorants acides sont des colorants à faible poids moléculaire, habituellement avec une structure monoazoïque, diazoïque ou anthraquinone et sont connus pour leur capacité à réaliser des nuances brillantes. Leurs petites tailles leur permettent de diffuser rapidement dans des matériaux complexes comme le cuir. Ils sont parfois appelés des colorants pénétrants. Le processus de teinture implique une étape acide, d'où le nom de cette classe. Les colorants acides azoïques sont utilisés pour la teinture et l'impression principalement de la laine et du polyamide, ainsi que des matériaux tels que la soie, le cuir, le papier et les aliments [Hunger, 2003].

IV.2. Les colorants basiques ou cationiques

Différents types de molécules de colorant peuvent avoir une fonctionnalité cationique, bien qu'il soit le plus commun dans les colorants azoïques et les colorants méthiniques. Aujourd'hui, ils sont principalement utilisés pour la teinture des fibres de polyacrylonitrile (acrylique) et de la cellulose sulfite blanchi. Ils sont même moins utilisés pour la teinture du cuir, du papier, des plastiques et des cires et comme constituants des couleurs des arts graphiques [Hunger, 2003].



IV.3. Les colorants directs

Les colorants directs sont utilisés pour teindre la cellulose naturelle ou régénérée; les mordants ne sont pas utilisés dans le processus. Leur qualité de résistance à l'humidité n'est pas la meilleure, mais leur prix raisonnable et leur facilité d'application en font l'un des plus grands groupes de colorants azoïques utilisés aujourd'hui. Le coton est teint dans un processus neutre ou alcalin, et le papier dans un processus acide, souvent faible. Les fibres sont teintées à des températures élevées, ce qui permet au colorant de pénétrer et de former un agrégat de colorant dans la fibre, puis de résister au lavage [Hunger, 2003].

IV.4. Les colorants à mordants

Les colorants mordants sont un groupe de colorants qui ont besoin de mordants pour leur application sur les fibres. Mordants sont utilisés pour améliorer la couleur, considérée comme importante pour la plupart des colorants naturels. Le matériau est généralement pré-traité avec des sels métalliques qui sont utilisés comme mordants, et un composé métallique est ensuite formé sur la fibre pendant le processus. Le composé métallique peut former des complexes colorés insolubles avec certains colorants (souvent azoïques ou anthraquinoniques) [Hunger, 2003].

IV.5. Les colorants de cuve

Les colorants de cuve sont essentiellement insolubles dans l'eau. Le colorant est traité par une liqueur alcaline qui le réduit à une forme leuco, qui a une bonne affinité pour le coton et les autres fibres de cellulose. Lorsque le colorant s'oxyde, la couleur est développée. Ce groupe de colorants est dominé par l'anthraquinone et les colorants indigoïdes [Christie, 2007 ; Vanhulle, 2004].

IV.6. Les colorants réactifs

Le développement de colorants réactifs a eu un impact majeur sur l'industrie de la teinture, avec sa solidité à la couleur et ses excellentes propriétés de résistance au lavage. Les colorants réactifs réagissent chimiquement à la fibre et forment une liaison covalente entre la molécule de colorant et la fibre. Cette liaison covalente est formée entre un atome de carbone dans la molécule de colorant et un atome d'oxygène, d'azote ou de soufre d'un groupe hydroxyle, amino ou thiol sur le polymère [Christie, 2007]. Il existe des colorants réactifs pour les fibres cellulosiques, protéiques et polyamides. Pour initier la réaction entre la fibre et le colorant, un environnement alcalin est utilisé. Ceci transforme, par exemple, les groupes hydroxy (-OH) sur la fibre de cellulose en les anions



nucléophiles (-O-) plus réactifs. La réaction avec le colorant forme une liaison covalente: Cell-O-Dye. Malheureusement, les molécules de colorants peuvent également réagir avec les ions alcalins dans la solution et former un groupe hydroxy. Le colorant hydrolysé formé n'est plus capable de réagir avec la fibre et doit être lavé hors de la fibre avant la fin de la teinture [**Christie, 2007**].

IV.7. Les colorants dispersés

Les colorants dispersés avec leur faible solubilité dans l'eau conviennent bien à la coloration de fibres hydrophobes telles que le polyester. La plupart de ces colorants proviennent de la classe azoïque, mais il existe des anthraquinones et quelques représentants mineurs des colorants nitro, méthine, naphthamide et quinophtalone [**Christie, 2007; Hunger, 2003**].

IV.8. Les colorants à complexe métallique

Les colorants à complexe métallique, souvent un complexe métallique avec des colorants azoïques, présentent une bonne affinité avec la plupart des matériaux fibreux. Commercialement, les couleurs les plus intéressantes sont obtenues à travers des colorants complexes avec du chrome, du cobalt, du cuivre, du fer et du nickel. Les colorants à complexe métallique sont souvent appliqués aux fibres protéiques, où ils confèrent à la teinture d'excellentes propriétés de solidité [**Christie, 2007, Hunger, 2003**].

- Soluble dans l'eau
- Soluble dans l'eau à haute température
- Insoluble dans l'eau, convertie chimiquement en forme soluble à l'eau et insoluble à la fibre.

Dans le cas de la cuve, du soufre et des colorants azoïques, un pigment insoluble est formé à l'intérieur de la fibre et retenu avec des forces mécaniques (piégeage). Dans la plupart des autres cas, les forces intermoléculaires telles que les forces dipolaires, de van der Waal, les liaisons ioniques et hydrogène retiennent les molécules de colorants. Les colorants réactifs forment une liaison covalente à la fibre.

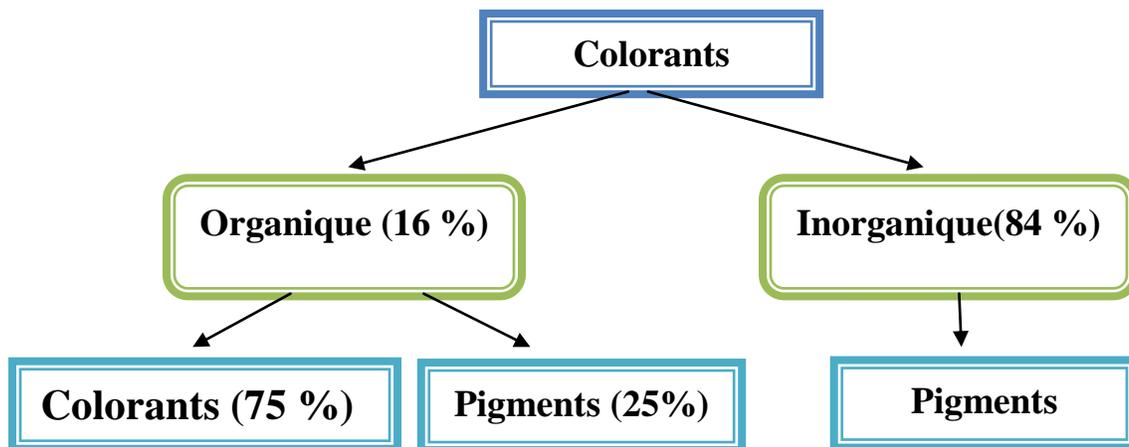


Figure I.1 : Part des colorants issus des classes organiques et inorganiques [Zollinger, 2003].

La figure I.1 présente la quantité totale de production (poids%) de différentes classes de colorants [Zollinger, 2003 ; Chakraborty, 2015]. Selon les prévisions, la production mondiale de colorants organiques devrait être de 2,1 millions de tonnes en 2010, évaluée à 14,4 milliards de dollars et devrait augmenter de 3 à 4% par an. Le marché des colorants inorganiques est environ 5 fois plus importants [Barden, 2010].

V. Evaluation de la toxicité des colorants

La mesure de la DBO et de la DCO offre une bonne indication de la pollution organique de l'eau, mais ces procédures ne sont pas suffisantes pour obtenir des informations sur les effets nocifs potentiels des produits chimiques [APHA, 2005]. Les effets toxiques d'autres substances inconnues et indéterminées dans les eaux usées complexes ne peuvent être estimés que par des études de toxicité. L'étude de toxicité fait référence aux techniques bioanalytiques appliquées aux organismes à divers niveaux pour déterminer les effets nocifs des produits chimiques sur ces eaux [Blaise et al., 1988 ; Slabbert et Venter, 1999]. L'évaluation de la toxicité est effectuée par des tests de toxicité aiguë et d'enrichissement [Schowanek et al., 2001].

Des tests de toxicité aiguës traditionnels sont effectués sur des bactéries telles que E. coli, des poissons tels que P.reticulate, des algues (c.vulgaris) et des protozoaires (V. companula). Dans ces essais, l'organisme est cultivé dans l'eau d'essai en présence de toutes les substances essentielles à la croissance. Le nombre d'organismes présents dans l'échantillon avant et après l'incubation est compté et la concentration (% volume d'âge) de l'effluent nécessaire pour affecter 50% des



organismes est trouvée [Tonkes et al., 1999]. C'est la valeur EC50. Plus cette valeur est élevée, moins la toxicité est grande.

Les bioessais les plus couramment utilisés et bien étudiés utilisés pour l'évaluation de la toxicité sont les méthodes de bioluminescence et de respirométrie. La méthode de bioluminescence la plus couramment utilisée est le test Microtox® qui est basé sur la bactérie marine luminescente naturelle *Vibrio fischeri*. Sa luminescence est inhibée par des substances toxiques [Ren, 2004]. D'autre part, la base des tests respirométriques est le taux de respiration des boues activées ou des organismes de boues. Ce taux est peut être réduit en présence des substances toxiques. Ceci est mesuré par suivi d'adsorption d'oxygène [OECD, 1984].

VI. Impact environnemental des colorants

La couleur est habituellement le premier contaminant à être reconnu dans les eaux usées parce qu'une très petite quantité de colorants synthétiques dans l'eau ($<1 \text{ mg L}^{-1}$) est très visible. Étant un polluant récalcitrant, le colorant organique reste longtemps dans l'environnement et affecte les organismes aquatiques vivant dans l'eau où les effluents industriels sont rejetés. Les colorants organiques absorbent et reflètent la lumière du soleil pénétrant dans les rivières. En conséquence, les activités photosynthétiques des plantes aquatiques sont perturbées, ce qui affecte à son tour la chaîne alimentaire dans la rivière. En outre, les colorants rejetés dans les rivières formeront une fine couche à la surface de l'eau [Pereira et Alves, 2012]. Ils diminuent le niveau d'oxygène dissous dans l'eau qui affecte en outre les organismes marins vivant dans les eaux réceptrices. Les colorants organiques augmentent également la demande biologique en oxygène (DBO) et la demande chimique en oxygène (DCO) de l'eau [Pang et Abdullah, 2013].

L'élimination de la toxicité des colorants organiques présents dans les eaux polluées est l'une des voies majeures pour la protection de l'environnement. Les organismes vivants qui sont exposés à des colorants organiques risquent d'avoir des effets aigus ou chroniques sur la santé en fonction de la durée de l'exposition et de la concentration du colorant. Une estimée d'environ 10% des colorants fabriqués dans le monde se retrouvent dans l'environnement par le biais d'effluents industriels [O'Neill et al., 1999].

VII. Différentes méthodes de traitement des eaux usées

Les techniques de dépollutions intervenant le plus couramment en deuxième étape dans les



industries textiles d'après **Barclay et Buckley, [2000]** et **Kurbus et al., [2002]** se divisent en trois catégories et sont résumé dans le tableau suivant

Tableau I.2 : Principales méthodes de traitement des effluents.

Traitement Physique	Traitement Chimique	Traitement Biologique
- les méthodes de précipitation (coagulation, floculation, sédimentation), - l'adsorption, - l'osmose inverse, filtration, - l'incinération.	- l'oxydation classique (oxygène, ozone, oxydants tels que NaOCl, H ₂ O ₂), - la réduction par Na ₂ S ₂ O ₄ , - la méthode complexométrique, - la résine échangeuse d'ions, - les procédés d'oxydation avancés en phase homogène et hétérogène (H ₂ O ₂ /UV, O ₃ /UV, TiO ₂ /UV, H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ (Fe ³⁺)/UV, H ₂ O ₂ /Fe ²⁺).	- traitement aérobique, - traitement anaérobique.

VII.1. Méthodes physiques

Les procédés les plus simples et les plus anciens d'élimination des polluants bio-réfractaires aux sont des méthodes physiques de transfert de masse : en général, la floculation et l'adsorption sur charbon actif. L'inconvénient de ces méthodes sont : 1) Elles déplacent simplement la pollution dans les grandes quantités de boues ainsi créées, et 2) Elles ne sont pas suffisamment actives pour résoudre les problèmes liés à la coloration. La coagulation et la floculation sont, par ailleurs, inefficaces en ce qui concerne les colorants basiques, et la récupération des colorants de cuve par adsorption sur le charbon actif est médiocre [**Mansour et al., 2011**].

VII.1.1. Floculation-coagulation

Sous le terme de coagulation - floculation, on entend tous les processus physico-chimiques par lesquels des particules colloïdales ou des solides en fine suspension sont transformés par des flocculants chimiques en espèces plus visibles et séparables (les floccs). Les floccs formés sont ensuite séparés par décantation et filtration puis évacués, généralement enrichies de chlorure de fer (III) (FeCl₃) ou de chlorure d'aluminium (AlCl₃). Des études sur la floculation ont montré que le nombre de groupes sulfoniques et amino de colorant est corrélé à la capacité de floculation [**Szygula et al., 2008**]. Les coagulants inorganiques tels que l'alun donne les résultats les plus satisfaisants pour la décoloration des effluents textiles contenant des colorants dispersés, de cuve et au soufre, mais sont



totallement inefficaces pour les colorants réactifs, azoïques, acides et basiques [Vandevivere et al., 1998 ; Barclay et Buckley, 2000].

VII.1.2. Adsorption

L'adsorption est un moyen de piéger les molécules chimiques sur les surfaces des matériaux solides et donc de les extraire de la phase aqueuse. L'un des adsorbants les plus connus est le charbon actif avec ses bonnes valeurs d'adsorption, bien qu'il soit également coûteux. Les matériaux naturels ont également une capacité avérée à adsorber différents colorants. La méthode la plus rentable consiste à utiliser des fractions de déchets telles que l'écorce, la sciure de bois, les balles de riz ou d'autres types de balles. Les différents paramètres chimiques de différents colorants affectent l'efficacité d'adsorption des matériaux.

La cendre est une autre fraction de déchet qui peut adsorber les colorants textiles. Notez que la capacité d'adsorption des cendres volantes est affectée par le pH et la présence de sels inorganiques. La nature de la liaison chimique entre les colorants et les sorbants lors de la sorption est importante pour l'élimination des colorants par des adsorbants [Mondal, 2008]. D'autres adsorbants tels que la silice, Corynebacterium glutamique, l'amidon, la zéolite (naturelle ou modifiée), la mousse de polyéther et différents champignons se sont également avérés efficaces dans l'adsorption des colorants [Chiavola, 2009]. Tous ces matériaux peuvent adsorber les colorants à divers degrés. L'inconvénient de l'adsorption est que le problème est transféré à une autre fraction, qui a besoin d'élimination.

VII.1.3. Filtration

La filtration sur membrane pilotée par pression hydraulique se décline en microfiltration, ultrafiltration, nanofiltration et osmose inverse [Mansour et al., 2011]. L'effluent passe à travers une membrane semi-perméable qui retient en amont les contaminants de taille supérieure au diamètre des pores, pour produire un perméat purifié et un concentré qui reçoit les impuretés organiques [Robinson et al., 2001]. Parmi les quatre types de procédés, la nanofiltration et l'osmose inverse sont les plus adaptés à la rétention partielle de la couleur et des petites molécules organiques [Mansour et al., 2011] et l'osmose inverse reste la plus répandue [Calabro et al., 1990]. La nanofiltration s'applique surtout au traitement des bains de teinture de colorants réactifs en agissant comme un filtre moléculaire tandis que la microfiltration retient les matériaux



colloïdaux tels que les colorants dispersés ou de cuve grâce à une « membrane écran » [Van Der Bruggen et al., 2003]. L'ultrafiltration ne s'applique qu'à la réduction de DCO et des solides en suspension [Mansour et al., 2011] et ne se montre réellement efficace qu'en combinaison avec la coagulation/floculation. Ces procédés, limités dans leurs applications, nécessitent des investissements importants [Van Der Bruggen et al., 2003] et le retraitement du concentré est jusqu'à six fois plus cher que celui de l'effluent original [Mansour et al., 2011].

VII.2. Méthodes chimiques

Les méthodes d'oxydation chimiques permettent la destruction ou la décomposition des molécules de colorants. De telles approches utilisent divers agents oxydants, tels que l'ozone (O_3), le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) et le permanganate ($KMnO_4$). La composition chimique d'un composé ou d'un groupe de composés se modifie en présence de ces agents oxydants, de sorte que les molécules de colorant deviennent susceptibles de se dégrader [Saratel et al., 2011]. L'ozonation s'est avérée efficace en raison de sa forte réactivité avec de nombreux colorants azoïques, de l'absence de modification du volume réactionnel due à son état gazeux et de son efficacité d'élimination de la couleur [Alaton et al., 2002 ; Saratel et al., 2011]. Cependant, sa courte durée de vie, son inefficacité vis-à-vis des colorants dispersés et insolubles dans l'eau, sa faible capacité d'élimination de la DCO ainsi que le coût élevé de l'ozone limitent l'application pratique de cette technique [Anjaneyulu et al., 2005 ; Saratel et al., 2011].

Dans la littérature, les techniques chimiques d'oxydation sont généralement appliquées (i) pour le traitement des composés organiques dangereux présents en faibles concentrations, (ii) en prétraitement avant des procédés biologiques, (iii) pour le traitement d'eaux usées chargées de constituants résistant aux méthodes de biodégradation et enfin (iv) en post-traitement pour réduire la toxicité aquatique. Parmi les méthodes de traitement chimique, les procédés d'oxydation avancée (AOP) restent les plus fréquemment utilisés. Ceux-ci sont fondés sur la formation d'une entité radicalaire extrêmement réactive : le radical hydroxyle ($\cdot OH$) qui possède un temps de vie très court, un potentiel d'oxydation élevé et une forte réactivité vis-à-vis de nombreux composés organiques [Mansour et al., 2011]. Le procédé H_2O_2/UV est le POA le plus efficace, principalement en raison de l'élimination de la couleur intense (jusqu'à 95%), du manque de formation de boue et de l'élimination de la DCO élevée dans un temps de rétention court [Alaton et al., 2002]. Cependant, il est moins efficace pour les eaux usées fortement colorées et les colorants



dispersés ou en cuve et conduit également à la formation de sous-produits indésirables, tandis que l'utilisation inefficace de la lumière UV augmente le coût de ce processus [Pearce et al., 2003].

VII.3. Méthodes biologiques

Les processus biologiques peuvent être effectués à travers différents organismes vivants. Dans le traitement des eaux usées, les microorganismes jouent un rôle important [Hesham et al., 2011]. La biorémédiation, ou l'utilisation de techniques microbiennes pour lutter contre la pollution, est un domaine de recherche clé en sciences de l'environnement. Dans de telles approches, les microbes s'adaptent aux déchets toxiques et de nouvelles souches résistantes se développent naturellement, transformant ainsi divers produits chimiques toxiques en formes moins nocives. Une grande variété de micro-organismes est capable de décolorer une large gamme de colorants, notamment: bactéries, champignons, levures, actinomycètes, algues et plantes (phytoremédiation) [Saratel et al., 2011].

Le mécanisme à l'origine de la biodégradation des composés récalcitrants dans le système microbien repose sur l'action des enzymes de biotransformation [Saratale et al., 2007]. Plusieurs rapports démontrent la dégradation de substances organiques complexes pouvant être provoquée par des mécanismes enzymatiques, tels que ceux associés à la laccase, lignin peroxidase, NADH-DCIP reductase, tyrosinase, hexane oxydase and aminopyrine N-demethylase [Saratel et al., 2011 ; Mansour et al., 2011]. L'efficacité de la décoloration microbienne dépend de l'adaptabilité et de l'activité des microorganismes sélectionnés. En conséquence, un grand nombre d'espèces ont été testées pour la décoloration et la minéralisation de divers colorants ces dernières années [Pandey et al., 2007].

VIII. Procédés d'oxydation avancée (POA)

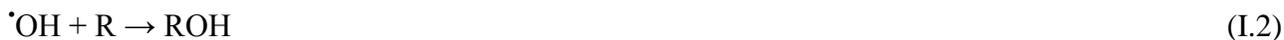
VIII.1. Principes

Les procédés d'oxydation avancés sont définis comme des processus qui génèrent des radicaux hydroxyles en quantité suffisante pour affecter le traitement de l'eau [Glaze et al., 1987 ; Glaze et Kang, 1989]. Ces procédés comprennent des agents oxydants tels que l'ozone, le rayonnement ultraviolet couplé avec le peroxyde d'hydrogène, le réactif de Fenton, les ultrasons ou leurs combinaisons [Huang et al., 1993 ; Glaze et al., 1987 ; Yue, 1997].

Les radicaux hydroxyles sont des oxydants très puissants, très réactives et non sélectifs vis-à-vis des polluants [Glaze et al., 1987; Huang et al., 1993; von Sonntag, 1996]. Ces radicaux hydroxyles



sont des espèces extrêmement réactives et oxydants puissants (tableau I.3). Ils réagissent avec les molécules cible avec des constantes de vitesse dans l'ordre de 10^7 - 10^{10} L mol⁻¹ s⁻¹ [Hoigné et Bader, 1983 ; Huang et al., 1993]. L' \cdot OH est classé le deuxième juste derrière le fluor moléculaire. Typiquement, un oxydant très puissant présente également une réaction d'oxydation plus rapide [Clarke et Knowles, 1982 ; Huang et al., 1993]. Ces radicaux hydroxyles sont également caractérisés comme des agents oxydants non sélectifs et peuvent réagir avec des composés organiques par addition électrophile d' \cdot OH, par abstraction d'atomes d'hydrogène, ou par transfert d'électrons [Legrini et al., 1993 ; Hoigné, 1997 ; von Sonntag, 1996]:



En général, les réactions (I.2) et (I.3) sont extrêmement rapides et entraînent une nouvelle oxydation d'intermédiaires de poids moléculaire plus faible ou en cas de minéralisation complète en dioxyde de carbone et l'eau. Les réactions de transfert d'électrons Eq. (I.4) des radicaux hydroxyles avec les composés organiques sont rares [Pignatello et al., 2006].

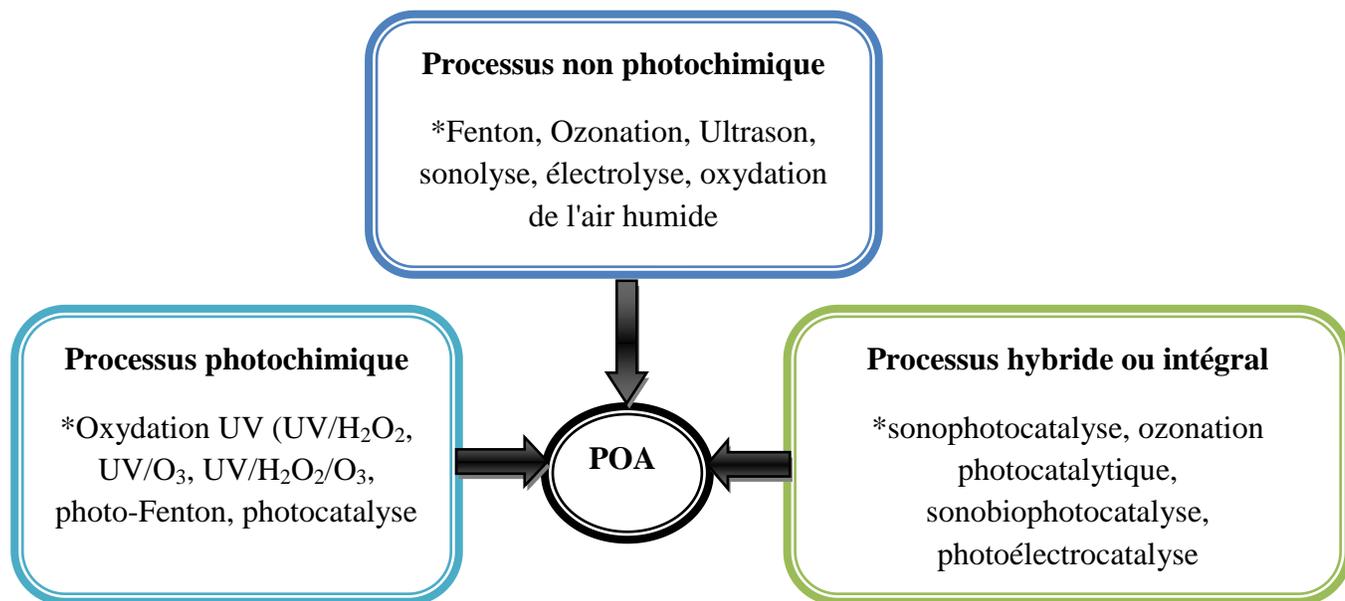


Figure I.2 : Principaux types des POA



Les procédés d'oxydation avancée ont le potentiel pour l'oxydation complète (minéralisation) des polluants organiques en dioxyde de carbone, eau et sels inorganiques à température et pression ambiante [Yue, 1992]. L'oxydation partielle de polluants où les conditions ou les temps de réaction peuvent ne pas permettre une oxydation complète, a le potentiel de produire des composés moins réfractaires qui peuvent être dégradés biologiquement [Yue, 1992].

Les procédés d'oxydation avancée ont été utilisés avec succès dans la dégradation d'une grande variété des composés tels les liquides ioniques, les produits pharmaceutiques, les composés organiques chlorés, et les composés phénoliques [Boutiti et al., 2017 ; Hansen et al., 2015 ; Peyton. 1990 ; Von Sonntag, 1996].

Tableau I.3 : Potentiel d'oxydation de différents oxydants [Zaviska et al. 2009, Legrini et al., 1993] .

Oxydant	Potentiel d'oxydation (V)
F ₂	3,03
·OH	2,80
·O	2,42
O ₃	2,07
H ₂ O ₂	1,78
HO ₂ ·	1,70
KMnO ₄	1,68
ClO ₂	1,57
HClO	1,49
Cl ₂	1,36

VIII.2. Traitements à base d'UV

L'énergie ultraviolette ou UV se trouve dans le spectre électromagnétique entre la lumière visible et les rayons X et peut être décrite comme un rayonnement invisible. Il comprend des longueurs d'onde de 100 nm (rayons X) à 400 nm (lumière visible). La gamme UV est divisée en quatre régions: UV-A (400-315 nm), UV-B (315-280 nm), UV-C (280-200 nm) et VUV (200-100 nm, lumière ultraviolette sous vide) [Phillips, 1983 ; Oppenländer, 2007]. Les sources les plus



courantes de lumière UV sont les lampes à vapeur de mercure basse pression (LP), les lampes à vapeur de mercure moyennement pression (MP) et les lampes à arc pulsé au xénon.

Dans les processus photochimique, la dégradation des composés organiques peut se produire par photolyse directe (oxydations initiées par photons). L'application de la photolyse directe UV nécessite que les chromophores absorbent les photons de la lumière et subissent une dégradation de l'état excité par une série de processus photochimiques incluant la rupture des liaisons, la modification des groupes fonctionnels et les changements structurels qui provoquent des interactions intermoléculaires [Legrini et al., 1993 ; Frimmel, 1994 ; Stefan, 2004 ; Oppenländer, 2007]. Ceci conduit généralement à une faible efficacité du procédé, en particulier pour les polluants faiblement absorbants et à faible concentration, et a donc des applications limitées. Plusieurs variétés des POA à base d'UV ont été étudiées et appliquées pour l'élimination de divers polluants organiques: UV/H₂O₂, UV/O₃, UV/TiO₂ et photo-Fenton.

La photolyse UV a été largement utilisée comme alternative à la désinfection chimique par chloration conventionnelle pour éviter la production de sous-produits de désinfections nocives. Cependant, l'utilisation de la désinfection UV ne peut pas se substituer à la méthode au chlore dans le système de distribution de l'eau car elle n'assure pas la désinfection résiduelle [Frimmel, 1994 ; Thomson et al., 2002 ; Buchanan et al, 2005].

VIII.3. Photolyse de peroxyde d'hydrogène (UV/H₂O₂)

Le peroxyde d'hydrogène est utilisé industriellement comme agent de blanchiment pour les textiles et le papier, pour la fabrication de produits chimiques, pour la lutte contre la pollution, l'hydrométallurgie et à des fins mineures comme les produits de soins personnels, la transformation des aliments et la fabrication de meubles [Greenwood et Earnshaw, 1984].

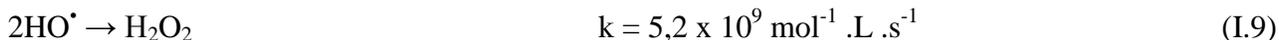
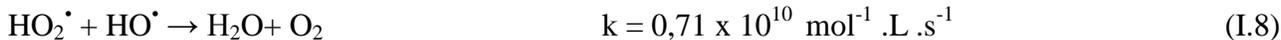
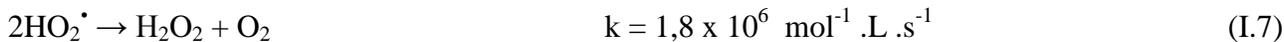
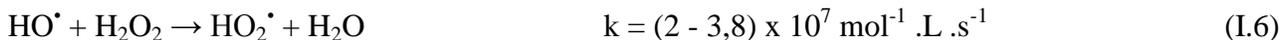
Le peroxyde d'hydrogène est un acide faible (pKa=11,7). Des longueurs d'onde UV de 200 à 280 nm (λ max étant égale à 260 nm) provoquent la décomposition de H₂O₂, ce qui génère des radicaux hydroxyles, avec un rendement quantique de deux \cdot OH formés par photon absorbé [Legrini et al., 1993 ; Venkatadri et Peters, 1993]:



La formation de radicaux hydroxyles, réaction (I.5), est la réaction dominante lors de la décomposition non catalysée et des réactions initiées photochimiquement [Kirchner, 1981]. Cette production rapide de radicaux \cdot OH permet d'initier des mécanismes radicalaires.



Les principales réactions qui s'ensuivent sont les suivantes :



Dans un tel système, la voie de dégradation prédominante des contaminants organiques est donc l'oxydation par les radicaux $^\bullet\text{OH}$. Ainsi, la vitesse de l'oxydation chimique du contaminant est limitée par la formation des radicaux hydroxyles. Par conséquent, il est important d'opérer dans des conditions qui permettent une photolyse efficace du peroxyde d'hydrogène. En revanche, le coefficient d'absorption molaire de H_2O_2 est assez faible dans la région de l'UV ($18,6 \text{ L mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ au λ_{max}), ce qui diminue son efficacité. Il est alors nécessaire d'utiliser une forte concentration de peroxyde d'hydrogène pour provoquer l'oxydation efficace des polluants organiques. Ainsi, une augmentation de la concentration initiale en H_2O_2 et de l'intensité de la lumière UV conduit à un accroissement de la vitesse d'oxydation, car une concentration plus élevée en HO^\bullet est générée en solution. Cependant, à des concentrations trop élevées en peroxyde d'hydrogène, il y a la consommation des radicaux hydroxyles par le peroxyde d'hydrogène en excès selon la réaction I.6 **Behnajady et al. 2004** ont montré que la combinaison des rayonnements UV avec H_2O_2 améliore la dégradation de l'acide Orange 7.

En ce qui concerne la réhabilitation de matrices solides, tels que les sols contaminés, les traitements basés sur la photolyse (UV ou UV/ H_2O_2) sont d'une efficacité très limitée. En effet, les rayonnements UV ne peuvent pénétrer à l'intérieur de la matrice, limitant ainsi les réactions d'oxydation possibles.

VIII.4. Couplage $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ et leur application au traitement de l'eau

Les avantages de procédé UV/ H_2O_2 incluent la disponibilité commerciale de l'oxydant, la stabilité thermique et le stockage sur site, une solubilité infinie dans l'eau, aucun problème du transfert de masse associé aux gaz (comme dans le cas de l'ozone), un investissement minimal, très rentable source de $^\bullet\text{OH}$, et procédures d'opération simples [**Legrini et al., 1993 ; Litter, 2005**].

Des études ont montré que la couleur et la DCO peuvent être facilement éliminés en utilisant ce système [**Wang et al., 2001 ; Dwyer et al., 2008**]. L'application du système UV/ H_2O_2 pour traiter



les effluents d'eaux usées municipales a montré que l'ajout de H_2O_2 à une dose de 44 mg L^{-1} accélérerait l'élimination des couleurs persistantes et que les substances colorées dans les eaux usées étaient associées à des substances humiques [Wang et al., 2001 ; Ahn et al., 2005]. Ce procédé a également trouvé une application réussie dans le traitement et la décoloration d'effluents textiles et d'effluents de bain de teinture et d'autres effluents industriels [Arslan et Bacioglu, 2001 ; Shu et al., 2004 ; Peternel et al., 2006 ; Daneshvar et al., 2005 ; Carberry et Benzing, 1991 ; Marco et al., 1997].

Le peroxyde d'hydrogène seul est également utilisé comme technologie de pré-oxydation pour améliorer la biodégradation des composés organiques persistants et récalcitrants tels que le trichloréthylène et le pentachlorophénol [Carberry et Benzing, 1991 ; Marco et al., 1997].

Les inconvénients du procédé comprennent les besoins énergétiques élevés associés à l'exploitation des réacteurs à des doses élevées d'UV et le besoin de stocker et d'ajouter H_2O_2 dans l'eau avant l'irradiation UV à des concentrations relativement élevées ($2\text{-}10 \text{ mg L}^{-1}$) [Andreozzi et al., 1999, Crittenden et al., 1999].

Andreozzi et al., 1999 ont trouvé que la vitesse de photolyse de H_2O_2 dans le milieu aqueux était dépendante du pH, et augmentait lorsque les conditions alcalines étaient utilisées. Comme avec le système UV/Ozone, les composés interférents et la turbidité peuvent absorber les rayons ultraviolets, réduisant ainsi l'efficacité du système UV/ H_2O_2 . Le peroxyde d'hydrogène peut être introduit dans le système en une seule dose ou en plusieurs doses [Kommineni et al., 2000]. Chaque source d'eau nécessite une optimisation basée sur des tests en laboratoire, afin de déterminer la dose idéale de peroxyde d'hydrogène. S'il y a un excès de H_2O_2 , il réagit avec d'autres contaminants (par exemple du soufre élémentaire) produisant un complexe, ou avec des matériaux oxydables. Vaferi et al., 2014 ont conclu que ce système peut être utilisé pour une conception appropriée et pour la mise de fonctionnement à l'échelle des réacteurs industrielle en batch destinés au traitement des eaux usées. Le système UV/ H_2O_2 est considéré comme une méthode avantageuse pour les POA, car il présente une vitesse de réaction élevée et une conception souple des réacteurs, ce qui réduit l'encombrement de la station de traitement. L'utilisation de lampes à ultraviolets permet également la désinfection de l'eau. Karci et al., 2014 ont suggéré que la chaîne polyéthoxy du surfactant utilisé était plus susceptible de se dégrader dans le processus de traitement H_2O_2 /UV. Dans leurs comparaisons entre les procédés H_2O_2 /UV et Photo-Fenton, ils ont conclu que le



traitement H_2O_2/UV était plus efficace que le procédé Photo-Fenton en termes de cinétique de dégradation et de l'efficacité globale d'élimination du COT du surfactant nonylphénol polyéthoxylate. Ceci est corroboré par les études menées par **Antonopoulou et al., 2014**, qui ont indiqué que le procédé UV/H_2O_2 s'était révélé efficace pour réduire les concentrations d'aldéhyde odorantes.

Cette méthode de traitement est moins chère en raison du faible coût et de la facilité d'accès au peroxyde d'hydrogène [**Kommineni et al., 2000**]. Cependant, ce système présente des inconvénients, à une forte turbidité le radical hydroxyle formé va rapidement subir des réactions avec les constituants de la matrice aqueuse, y compris les espèces carbonates (HCO_3^- , CO_3^{2-}), les matières organiques naturelles, les autres composés organiques présents et le H_2O_2 lui-même [**Rosenfeldt et Linden, 2007**]. La plupart des études menées sur cette méthode soulignent l'importance de l'optimisation des paramètres (dose et concentration en H_2O_2 , concentration en contaminant, temps de réaction, intensité UV, etc.) [**Bokare et Wonyong, 2014 ; Antonopoulou et al., 2014 ; Vaferi et al., 2014 ; Karci et al., 2014 ; Karci et al., 2014 b**]. Un certain nombre d'études ont conclu que l'efficacité d'élimination des contaminants organiques est supérieure à 95% [**Ikehata et Mohamed, 2004 ; Paphane et Lisset, 2013**].

Le peroxyde d'hydrogène est utilisé en conjonction avec des techniques d'oxydation avancées telles que les UV/H_2O_2 ; O_3/H_2O_2 et $UV/O_3/H_2O_2$, H_2O_2/Fe^{2+} ...etc., pour améliorer la dégradation des composés organiques stables [**Bull et Zeff, 1991 ; Clarke et Knowles, 1982 ; Glaze et al., 1987**].

VIII.5. Photocatalyse en phase hétérogène

La photocatalyse hétérogène est une technique basée sur l'irradiation d'un catalyseur, en général un semi-conducteur (ex. TiO_2), qui peut être photo-excité pour former des sites électro-donneurs ou électro-accepteurs d'électrons et ainsi induire des réactions d'oxydoréduction [**Blake et al., 1991**]. En effet, si les photons absorbés possèdent une énergie supérieure au gap d'énergie entre la bande de valence et la bande de conduction, des paires d'électrons-trous se créent dans le semi-conducteur (des trous dans la bande BV et des électrons dans la bande BC), Ces paires électrons-trous peuvent se recombiner pour libérer de la chaleur ou migrer à la surface du semi-conducteur et, ainsi, réagir avec les espèces adsorbées à la surface. Parmi les différents semi-conducteurs photocatalytiques, le dioxyde de titane (TiO_2) semble particulièrement bien adapté au traitement des eaux, car il est



chimiquement et biologiquement inerte, facile à produire et à utiliser, peu coûteux, et actif d'un point de vue photocatalytique [Zaviska et al., 2009].

Les trous sont des oxydants extrêmement puissants [Sun et al., 1997 ; Bahnemann, 2004], les molécules d'eau se décomposent en formant des radicaux hydroxyles ensuite réagir avec la molécule polluante. Aussi, les molécules polluantes, adsorbées sur la surface du photocatalyseur, peuvent réagir avec le trou directement et le transformant en un radical.

L'oxyde de Titane (TiO₂) est le semi-conducteur le plus utilisé dans la dégradation des micropolluants organiques [Herrmann et al., 1999 ; Konstantinou et al., 2003], il absorbe de la lumière à $\lambda < 385 \text{ nm}$.

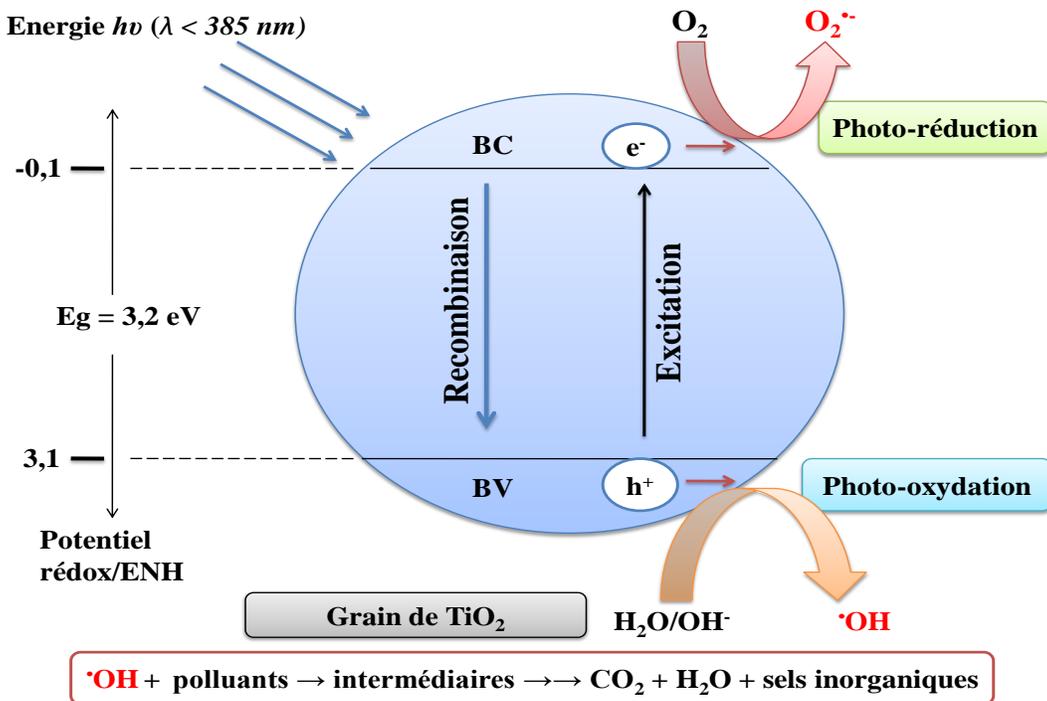


Figure I.3 : Principe de la photocatalyse hétérogène.

Dans des suspensions aqueuses aérées du semi-conducteur en contact avec des substances organiques, les paires e⁻/h⁺ photogénérées initient une série de réactions redox via un certain nombre de mécanismes qui comprennent:





- 1) Les radicaux hydroxyles sont produits par oxydation des molécules d'eau (Eq I.11) ou des ions hydroxyles (Eq I.12) adsorbés sur la surface de semi-conducteur irradié (par réaction avec les trous photo-générée) [Prairie al., 1993; Hoffmann et al., 1995].



- 2) Les radicaux hydroperoxydes sont obtenus à partir des radicaux anions superoxyde ($O_2^{\cdot -}$) Eq (I.14) formé par réduction de l'oxygène dissous par les électrons photo-générés (Eq I.13), qui à leur tour, peut conduire à la génération de H_2O_2 à travers une série de réactions redox



- 3) Le peroxyde d'hydrogène photo générée subit une décomposition supplémentaire pour donner les radicaux hydroxyles



Les espèces radicalaires formées peuvent être ensuite se recombinaison, être piégées, ou réagir à la surface de catalyseur, soit avec un accepteur d'électrons (i.e. oxydant), soit avec un donneur d'électrons (i.e. réducteur). En plus des radicaux hydroxyles formés à la surface de catalyseur par oxydation des molécules d'eau absorbées, des ions hydroxyles ou des groupements titanols de surface TiOH. Les radicaux superoxydes et hydroperoxyde sont également formés par réaction entre les électrons et l'oxygène absorbé.

Les principales réactions mises en jeu avec les trous positifs sont les suivantes [Wen et al., 2002]:





Les oxydants primaires, à savoir les radicaux hydroxyles, les radicaux anions superoxyde et H_2O_2 sont des oxydants forts, non sélectifs, capables d'initier une série de réactions de dégradation oxydative des molécules organiques adsorbées. L'oxydation des composés organiques passe par un certain nombre de réactions radicalaires, produisant un grand nombre d'intermédiaires, qui à leur tour subissent un clivage oxydatif, aboutissant finalement à la formation de dioxyde de carbone, d'eau et d'ions inorganiques.

La prédominance de ces voies dépend des propriétés d'adsorption et d'oxydation des substances à dégrader. En outre, il existe un certain nombre de substances qui peuvent être dégradés par les deux voies simultanément [Matthews, 1986 ; Brezova et al., 1991 ; Chen et al., 1999].

Les principaux avantages de l'oxydation photocatalytique en phase hétérogène en tant que méthode de traitement sont : le potentiel d'oxydation élevé et la capacité d'utiliser le rayonnement solaire direct pour la performance du catalyseur, ce qui peut considérablement réduire le coût du traitement. Le rendement quantique relativement faible et la limitation de réaction par transfert de masse sont considérés comme les principaux inconvénients.

La recombinaison des électrons et des trous positifs est le principal facteur limitant l'efficacité de l'oxydation photocatalytique en phase hétérogène. Ce phénomène est expliqué par le retour des électrons à la bande de valence et leur réaction avec les trous positifs avant l'eau. Cette recombinaison neutralise les trous; selon les connaissances disponibles le temps de recombinaison est d'environ 40 ns [Kolen'ko et al., 2004].

Afin de prolonger la durée de recombinaison électron-trou, l'une des méthodes pour améliorer le rendement quantique, l'ajout d'accepteur d'électrons (O_3 , H_2O_2 , $S_2O_8^{2-}$, ...).

Une autre méthode est l'ajout des ions métalliques multivalents aux solution [Chen et al., 1999 ; Hameed et Gondal, 2004]. Le mécanisme de leur influence sur le processus photocatalytique est basé sur la réaction des ions métalliques réduits par les électrons de la bande de conduction.



Lorsqu'il est adsorbé sur la surface du catalyseur, l'ion métallique peut en outre être retourné à son état oxydé par les trous chargés positivement.

Une autre approche largement appliquée par les différents chercheurs est la réduction de la bande interdite du semi-conducteur. Les photocatalyseurs au dioxyde de titane disponibles dans le commerce, y compris le Degussa P25, peuvent utiliser pour leur action seulement une petite fraction de la lumière absorbée, environ 5 %, en raison de la bande interdite de 3,2 eV [Zhang et al., 1994]. Cependant, le dioxyde de titane peut être dopé par différents éléments afin de le rendre visible à la lumière (pour augmenter la capacité d'absorption du rayonnement par ce semi-conducteur (TiO_2), en particulier dans la zone de rayonnement visible) [Sharma et al, 2006 ; Arpac et al., 2007].

VIII.5.1. Les photocatalyseurs

Les recherches actuelles et antérieures sur les matériaux photocatalytiques ont porté sur plusieurs photocatalyseurs et leurs propriétés. Dans l'idéal, un photocatalyseur devrait posséder les propriétés suivantes: photoactivité, inertie biologique et chimique, stabilité à la photo-corrosion (photostable), aptitude au captage d'énergie visible ou proche de la lumière ultraviolette, disponible à un prix abordable, sans danger pour l'homme et l'environnement (absence de toxicité), et capable de catalyser efficacement la réaction [Gaya et abdullah, 2008 ; Pelizzetti, 1995 ; Kiriakidou et al., 1999 ; Sun et Smirniotis, 2003]. Plusieurs semi-conducteurs ont été rapportés comme étant prometteurs pour le traitement de l'eau, tels que TiO_2 , ZnO , WO_3 , CdS , MoS_2 , BiVO_4 , [Chan et al., 2011 ; Di Paola et al., 2012]. Le TiO_2 est de loin le plus utilisé [Kim et al., 2005 ; Hashimoto et al., 2005]. L'activité photocatalytique globale du TiO_2 est déterminée par sa structure cristalline, sa surface, sa densité, ses groupes hydroxyle de surface et ses caractéristiques d'adsorption/désorption. Ces paramètres seront discutés plus en détail dans les prochains paragraphes.

Le TiO_2 , en tant que semi-conducteur, possède d'excellentes propriétés pigmentaires, une absorption élevée des ultraviolets et une grande stabilité, ce qui lui permet d'être utilisé dans différentes applications telles que l'électrocéramique, le verre et la dégradation photocatalytique de produits chimiques dans l'eau et dans l'air. Il a été utilisé sous forme de suspension ou de film mince dans le traitement de l'eau [Bekbölet et al., 1998 ; Mills et al., 1996] et se présente sous différentes formes cristallines.

Le TiO_2 a trois polymorphes cristallins communs: l'anatase, le rutile et la brookite. On sait que la phase cristalline brookite est inactive pour le traitement de l'eau, alors que des études intensives ont



été menées afin de déterminer la phase cristalline la plus active, l'anatase ou le rutile [Sclafani et Herrman, 1996 ; Ryu et Choi, 2007 ; Ohno et al., 2001 ; Augustynski, 1993]. Ryu et Choi [Ryu et Choi, 2007] ont testé huit échantillons commerciaux de TiO_2 (anatase, rutile et mélanges des deux phases) dans des réacteurs à suspension pour la minéralisation de plusieurs composés organiques (phénol, acides organiques, amines, colorants, etc.). Pour chaque composé, le taux de dégradation optimale a été trouvé pour différents échantillons de TiO_2 . L'anatase, la forme la plus stable de TiO_2 [Kokorin et Bahnemann, 2003], peut être convertie en rutile par chauffage à des températures supérieures à 700 °C. Dans les applications photocatalytiques, les recherches ont montré que l'anatase est plus efficace que le rutile en raison de sa structure plus ouverte que celle du rutile.

Dans de nombreux cas, le Degussa P25 (80% d'anatase, 20% de rutile) qui est disponible dans le commerce s'est révélé être le catalyseur optimal, il a été utilisé dans de nombreuses études sur la dégradation photocatalytique en raison de sa stabilité chimique, de sa disponibilité immédiate, de sa reproductibilité et de son activité comme catalyseur pour les processus d'oxydation [Blake, 2001 ; Mills et Le Hunte, 1997]. Il a été aussi démontré dans de nombreuses études qu'il existe une interaction positive des particules de TiO_2 anatase et rutile de Degussa P25, ce qui améliore la séparation des trous et d'électrons et augmente la photo efficacité totale [Sun et Smirniotis, 2003].

Le seul inconvénient est qu'il n'absorbe pas la lumière visible [Carp et al., 2004]. Pour surmonter ce problème, plusieurs approches, notamment la sensibilisation aux colorants, le dopage, le couplage du TiO_2 , ont été étudiées de manière approfondie. Un aperçu de ces approches est présenté dans les sections suivantes.

Comme mentionné précédemment, il a été reconnu que la concentration en groupes hydroxyle en surface joue un rôle important dans le processus de photodégradation. De plus, lorsque la concentration en groupes hydroxyle à la surface du catalyseur (anatase) augmente, il y a un effet positif sur la vitesse de réaction. Il a été prouvé que les groupes OH ont un rôle déterminant dans le mécanisme photocatalytique [Carneiro et al., 2009 ; Kim et al., 2014]. En ce qui concerne la surface, celle-ci est généralement étroitement liée à une concentration plus élevée de sites actifs, ce qui permet à une grande quantité d'espèces d'être adsorbées et de réagir, favorisant ainsi la vitesse de réaction en surface [Bahnemann et al., 2002 ; Saadoun et al., 1999]



Une variété de photocatalyseurs (généralement des oxydes semi-conducteurs ou des sulfures de certains métaux) qui produit des paires e^-/h^+ à haute énergie d'excitation ont été utilisés pour la décomposition des polluants organiques et compris des colorants [Siva Kumar et Shanthi, 2001 ; Vinodgopal et Kamat, 1992]. Le tableau I.4 montre les énergies des bandes interdites des différents semi-conducteurs.

La plupart des photocatalyseurs rapportés présentent des limitations, par exemple, GaAs, PbS et CdS ne sont pas suffisamment stables pour la catalyse en milieu aqueux car ils subissent facilement une photocorrosion et sont également toxiques [Mills et Le Hunte, 1997]. Le ZnO est instable car il se dissout facilement dans l'eau [Bahnemann et al., 1987] pour donner du Zn (OH)₂ à la surface des particules de ZnO, ce qui inactive le catalyseur au fil du temps. Fe₂O₃, SnO₂ et WO₃ possèdent un bord de bande de conduction à un niveau d'énergie inférieur au potentiel réversible de l'hydrogène, par conséquent, les systèmes utilisant ces matériaux nécessitent donc l'application d'une polarisation électrique externe pour compléter la réaction de séparation de l'eau et obtenir un dégagement d'hydrogène à la cathode [Sivula et al., 2009].

Parmi divers matériaux semi-conducteurs testés dans des conditions similaires pour la dégradation de composés organiques, il a été démontré que le dioxyde de titane (TiO₂) est le photocatalyseur le plus actif. Daneshvar et al., 2004 a rapporté que l'oxyde de zinc (ZnO) est une alternative appropriée au TiO₂ puisque son mécanisme de photodégradation s'est avéré similaire à celui du TiO₂.

Selon divers rapports, principalement les recherches à l'échelle du laboratoire montrent que les réacteurs qui utilisent le catalyseur en suspension semblent être plus efficaces que ceux à base de catalyseur immobilisé [Bideau et al., 1995 ; Murabayashi et al., 1993]. Cependant, pour l'application technique, il existe un inconvénient intrinsèque à la première option: la nécessité d'un post-traitement pour irradiation et pour la séparation des particules dans le fluide, pour le recyclage du catalyseur et dans le but ultime d'obtenir une eau propre et non poussiéreuse. Les semi-conducteurs couplés offrent une autre possibilité d'améliorer l'activité photocatalytique en raison de l'augmentation de la séparation entre les charges, puis de réduire l'énergie (longueur d'onde croissante) nécessaire pour exciter le système. Le photocatalyseur tel que le dioxyde de titane et l'oxyde de zinc pourraient être facilement séparés des effluents traités par filtration/centrifugation et pourraient être réutilisés à plusieurs reprises sans perte importante de leur activité photocatalytique.



Pour qu'une réaction de photo-oxydation puisse avoir lieu, la bande de valence doit avoir un potentiel d'oxydation plus grand que celui du substrat en considération. Le potentiel d'oxydoréduction de la bande de valence et de la bande de conduction des différents semi-conducteurs varie entre 4 et 1 volt, celui de la bande de conduction varie entre 0,3 et -1,5 volts par rapport à l'électrode d'hydrogène (**Tableau I. 4**).

Tableau I.4: Position de la bande et caractéristique électroniques des semi-conducteurs usuels en photocatalyse en solution aqueuse à pH = 1 [Azizi 2009, Zouaghi 2006].

Semi-conducteur	Bande de Valence (V vs NHE)	Bande de conduction (V vs NHE)	Bande interdite (eV)	Longueur d'onde de la bande interdite (nm)
TiO ₂	+3,1	-0,1	3,2	387
SnO ₂	+4,1	+0,3	3,9	318
ZnO	+3,0	-0,2	3,2	387
ZnS	+1,4	-2,3	3,7	335
WO ₃	+3,0	+0,2	2,8	443
CdS	+2,1	-0,4	2,5	496
CdSe	+1,6	-0,1	1,7	729
GaAs	+1,0	-0,4	1,4	886
GaP	+1,3	-1,0	2,3	539

VIII.5.2. Le dioxyde de titane

Le dioxyde de titane (TiO₂) a été largement utilisé dans la production commerciale de pigments [Pfaff et Reynders, 1999], des filtres solaires [Zallen et Moret, 2006], des pommades [Braun et al., 1992] et des dentifrices [Yuan et al., 2005]. En 1972, le phénomène de scission photocatalytique de l'eau sur une électrode de TiO₂ sous ultraviolets (UV) a été découvert par Fujishima et Honda [Fujishima et Honda, 1972 ; Fujishima et al., 2000]. Le TiO₂ a été largement étudié et utilisé dans la photocatalyse, le fractionnement de l'eau et pour la fabrication des cellules photoélectrochimique [Grätzel, 2001]. Ces applications peuvent également inclure la modification du TiO₂. Les progrès de la nanotechnologie ont permis la production de matériaux nanométriques dotés de nouvelles caractéristiques chimiques et physiques importantes. La surface spécifique et le



rapport surface-volume sont des propriétés clés des nanomatériaux qui augmentent significativement avec la taille des particules. La grande surface facilite la réaction ou l'interaction des dispositifs et des supports à base de TiO₂. Les nanomatériaux de TiO₂ peuvent donc apporter une contribution significative à la lutte contre la pollution et les problèmes environnementaux [Alivisatos, 1996 ; Chen et al., 2005]. Par exemple, ils peuvent être utilisés dans des solutions d'énergie solaire photovoltaïque [Grätzel, 2001 ; Grätzel, 2004 ; Grätzel, 2005].

VIII.6. Processus d'adsorption

L'adsorption est l'adhésion d'une espèce chimique à la surface des particules. En général, l'adsorption peut être définie comme l'accumulation ou la déplétion de molécules de soluté à une interface. Le processus d'adsorption peut être une adsorption physique qui implique seulement des forces intermoléculaires relativement faibles, et une adsorption chimique qui impliquent la formation d'une liaison chimique entre la molécule adsorbée et la surface de l'adsorbant. L'adsorption chimique conduit à la formation d'une couche monomoléculaire de l'adsorbat sur la surface par des forces de valence résiduelle des molécules de surface. L'adsorption physique résulte de la condensation moléculaire dans les capillaires du solide [Khan et al., 2004].

Le procédé d'adsorption est largement utilisé par divers chercheurs pour l'élimination des métaux lourds et des polluants organiques [Khan et al., 2004]. Le charbon actif a été fréquemment utilisé comme adsorbant, mais c'est un matériau très coûteux. Par conséquent, il est nécessaire de faire la recherche vers la production de solutions de rechange à faible coût et plus efficace pour le charbon actif. Le processus d'adsorption offre une flexibilité dans la conception et le fonctionnement et dans de nombreux cas, produira un effluent traité de haute qualité. De plus, du fait qu'il est parfois réversible, les adsorbants peuvent être régénérés par un procédé de désorption approprié.

L'adsorption s'est révélée être un excellent moyen de traiter les effluents industriels, offrant des avantages significatifs tels que le faible coût, la disponibilité, la rentabilité, la facilité d'utilisation et l'efficacité, par rapport aux méthodes conventionnelles. La recherche d'un adsorbant à faible coût et facilement disponible a conduit à l'étude de matériaux d'origine biologique en tant que biosorbants potentiels des métaux lourds. La biosorption devient une alternative potentielle aux technologies existant pour l'élimination et/ou la récupération des métaux toxiques des eaux usées [Demirbas, 2008].



Le choix de l'adsorbant est un facteur clé. Un adsorbant efficace présente une cinétique rapide d'interaction avec l'adsorbat et une structure poreuse qui se traduit par une surface spécifique élevée et une capacité d'adsorption élevée. La régénéralité de l'adsorbant est une autre caractéristique importante des procédés de traitement de l'eau par adsorption.

VIII.6.1. Adsorption des colorants sur les semi-conducteurs

La photocatalyse des colorants dépend de leur adsorption à la surface du photocatalyseur. Dans le procédé de photocatalyse, la quantité de colorant adsorbée sur la surface du photocatalyseur sera la première à être dégradée. L'adsorption du colorant dépend de la concentration initiale du colorant. D'une manière générale, le pourcentage de dégradation diminue avec l'augmentation de la concentration en colorant, tout en conservant une quantité fixe de catalyseur [Reza et al., 2017 ; Kumaret Pandey, 2017]. Cela peut être justifié par le fait que plus la concentration de colorant augmente, plus de substances organiques sont adsorbées sur la surface du TiO_2 , moins de photons sont disponibles pour atteindre la surface du catalyseur et donc moins de $\cdot\text{OH}$ qui se forment, ce qui réduit le pourcentage de dégradation.

VIII.6.2. Isothermes d'adsorption

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

VIII.6.2.1. Facteurs influençant le phénomène d'adsorption

L'équilibre d'adsorption, entre un adsorbant et un adsorbat dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont:

- les caractéristiques de l'adsorbant : polarité, volume poreux, surface spécifique, fonctions superficielles.... ;
- les caractéristiques de l'adsorbat : polarité, solubilité, poids et saturation moléculaire... ;
- les paramètres physiques : température, pH.

VIII.6.2.2. Classification des isothermes d'adsorption

Expérimentalement, on distingue quatre classes principales d'isothermes nommées :



S (Sigmoïde), **L** (Langmuir), **H** (Haute affinité) et **C** (partition Constante). L'allure de la courbe d'isotherme varie selon le couple adsorbat-adsorbant étudié. Les isothermes d'adsorption des solutés à solubilité limitée ont été classées par Giles et coll. en quatre principales classes :

La figure I.4 illustre la forme de chaque type d'isothermes.

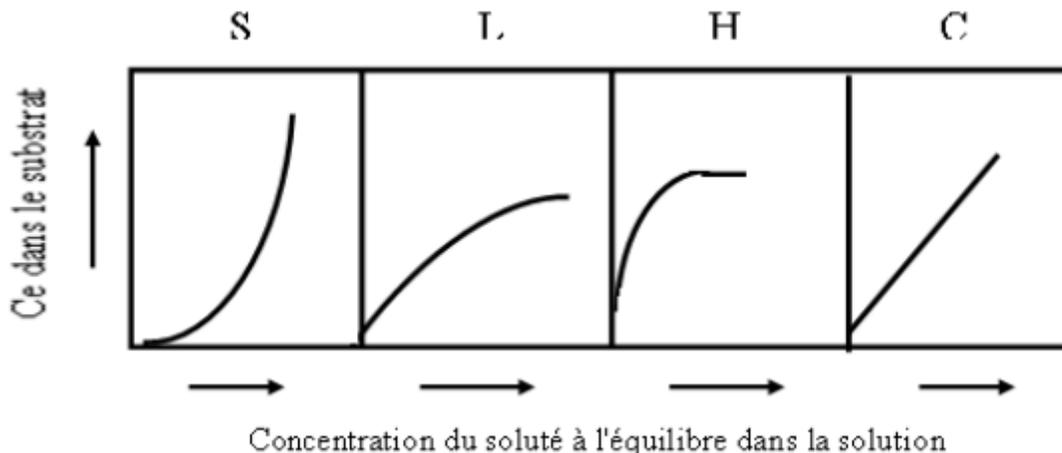


Figure I.4 : Classes des isothermes d'adsorption selon Giles et al.1974.

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

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

Les courbes du type S : s'obtiennent lorsque les molécules du soluté ne s'accrochent au solide, que par l'intermédiaire d'un seul groupement ; il indique une adsorption verticale de molécules monofonctionnelles polaires sur un adsorbant polaire. Ici le solvant rivalise avec le soluté pour l'occupation des sites de l'adsorbant.

Les isothermes du type L (dite Langmuir) : sont les plus fréquentes. Ce comportement se rencontre dans le cas où l'adsorption est faible et lorsque les molécules de l'adsorbat sont orientées



à plat ; Langmuir normal, indique l'adsorption à plat de molécules bi fonctionnelles. Dans ce cas l'adsorption du solvant est faible et celle du soluté sur le solide se fait en monocouche.

Les isothermes du type H (haute affinité) : s'obtiennent lorsqu'il y a une chimisorption du soluté ; ne commence pas à zéro mais à une valeur positive, et indique une haute affinité souvent observée pour des solutés adsorbés sous forme de micelles. Cela signifie qu'aux faibles concentrations l'adsorption est totale.

Les isothermes du type C : sont sous forme de ligne droite, cela signifie qu'il y a compétition entre le solvant et le soluté pour occuper les sites, toujours avec le même partage. Ce type de courbe est obtenu lorsqu'il y a compétition entre le solvant et le soluté pour occuper les sites de l'adsorbant.

VIII.6.3. Modèles d'isothermes d'adsorption

Le processus d'adsorption se poursuit jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint entre l'adsorbant et l'adsorbat [Mckay, 1995]. Les données d'équilibre sont importantes dans l'établissement des isothermes d'adsorption pour optimiser l'utilisation de l'adsorbant. Ces isothermes expliquent la relation entre la quantité d'adsorbat fixé sur l'adsorbant et la concentration d'adsorbat dissous dans le liquide à l'équilibre de l'adsorption à température constante. Cette section présente les isothermes les plus fréquemment utilisés.

VIII.6.3.1. Isotherme de Langmuir

L'isotherme d'adsorption de Langmuir est appliquée pour quantifier l'efficacité de différents adsorbants. Il a été créé pour expliquer l'adsorption en phase gaz-solide du charbon actif [Langmuir, 1915]. Il suppose que la liaison à la surface est principalement par des forces physiques et que tous les sites possèdent une affinité égale pour l'adsorbat. Son application a été étendue pour décrire les relations d'équilibre entre une phase liquide et une phase solide, ce qui donne un bon accord avec une vaste variation des données expérimentales, et il est exprimé comme suit:

$$Q_e = \frac{Q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (I.24)$$

Où

Q_e est la quantité d'adsorbat par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre (mg g^{-1}),

C_e est la concentration du soluté à l'équilibre (mg L^{-1}).



Q_m est la capacité d'adsorption maximale pour produire une couverture monocouche complète sur la surface liée à un équilibre élevé de la concentration en adsorbat C_e (mg), et

K_L = un facteur de modélisation tenant compte le degré d'affinité entre l'adsorbat et adsorbant.

Ce modèle ne prend en compte ni les empilements moléculaires ni les modifications d'énergies d'interaction avec le taux de recouvrement.

VIII.6.3.2. Isotherme de Freundlich

L'isotherme de Freundlich est essentiellement de nature empirique, mais il a été développé plus tard pour sorption sur des surfaces hétérogènes ou sur des sites de support de surface d'affinités diverses. On suppose que les sites de liaison les plus forts sont occupés en premier, puis avec une force de liaison décroissante, ce qui augmente le degré d'occupation du site. L'équation peut être illustrée comme suit [Limousin, 2007]:

$$Q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (I.25)$$

Où K_F et n sont des constantes.

K_F ($L \text{ Kg}^{-1}$) est un paramètre lié essentiellement à la capacité maximale

n (sans dimension) est un paramètre lié aux coefficients de variation des énergies d'interaction avec le taux de recouvrement.

VIII.6.3.3. Description du mécanisme d'adsorption :

L'adsorption se produit principalement en quatre étapes. La figure I.5 représente un matériau (adsorbant) avec les différents domaines dans lesquels peuvent se trouver les molécules organiques ou inorganiques qui sont susceptibles de rentrer en interaction avec le solide.

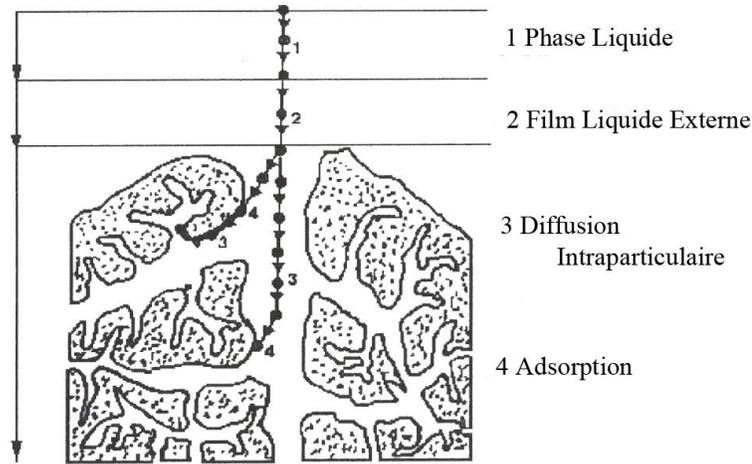


Figure I.5: Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux [Weber et Smith, 1987 ; Weber, 1984].

Avant son adsorption, le soluté va passer par plusieurs étapes :

- 1)- Diffusion de l'adsorbât de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant.
- 2)- Diffusion extra granulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains).
- 3)- Transfert intra granulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des graines vers les sites actifs).
- 4)- Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile.

VIII.6.3.5. Cinétique d'adsorption

L'adsorption et la désorption dépendent du temps que prend le processus. Le taux d'adsorption/désorption est important pour la conception, l'évaluation et la régénération de l'adsorbant.

La cinétique d'adsorption est définie par l'évolution de la quantité adsorbée en fonction du temps de contact adsorbant/adsorbat [Ho et McKay, 2000]. La vitesse d'adsorption d'un soluté à partir d'une solution dépend de nombreux facteurs, notamment la nature de l'adsorbant, l'adsorbat, ainsi que de la vitesse d'agitation du milieu [Guignard, 1992]. Azizian, 2004 ; Dzombak et al. 1986 ont montré que l'adsorption des adsorbats est relativement rapide sur un solide non poreux. L'équilibre



est atteint en quelques minutes. Cependant, l'adsorption sur un solide poreux est beaucoup plus lente [Gailliez-Degremont, 1996].

De nombreux modèles peuvent être appliqués pour analyser la cinétique d'adsorption. L'équation de pseudo-premier ordre appelée Lagergren [Yuh-Shan, 2004] est utilisée pour la sorption des solutés d'une solution liquide. Cette équation est:

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (I.26)$$

Il'intégration de l'équation I.26 pour les conditions aux limites $t = 0$ à $t = t$ et $q = 0$ à $q = q$ donne

$$\ln \frac{(q_e - q_t)}{q_e} = -k_1 t \quad (I.27)$$

Où k_1 est la constante de vitesse de l'adsorption du premier ordre et q et q_e sont les quantités de soluté adsorbé par gramme de sorbant à l'instant t et à l'équilibre, respectivement.

Un autre modèle largement utilisé est le pseudo-deuxième ordre. La loi du taux d'adsorption pour ce système est exprimée par :

$$\frac{dq}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (I.28)$$

L'intégration de l'équation (I.28) pour les conditions aux limites $t = 0$ à $t = t$ et $q = 0$ à $q = q$ donne la forme linéaire :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e^2} t \quad (I.29)$$

Où k_2 est la constante de vitesse de pseudo-deuxième ordre de sorption. En plus de ces modèles qui sont largement utilisés et basée sur la cinétique d'adsorption sur la surface de l'adsorbant, il existe d'autres modèles basés sur la diffusion cinétique interne [Ho et McKay, 2000].

Il existe également différents types de modèles cinétiques, par exemple, la cinétique de Langmuir, la cinétique de Freundlich, les modèles de pseudo-premier ordre modifié et de diffusion de Bangham, mais comme ils sont rarement utilisés, ils ne sont pas abordés ici.



VIII.6.4. Paramètres influençant la dégradation photocatalytique des polluants organiques dans le traitement des eaux usées

Il a été démontré que le taux d'oxydation et l'efficacité du système photocatalytique ne dépendent pas seulement des propriétés et de charge du catalyseur (phase cristalline, surface spécifique et porosité) [Kozlova et Vorontsov, 2010], concentration initiale du composé cible [Doll et Frimmel, 2004], l'intensité lumineuse [Bouanimba et al., 2011], mais aussi sur la concentration en O_2 [Muzyka et Fox 1991], le pH [Bouanimba et al., 2015 ; Laid et al., 2016] et la présence de la matière organique et inorganique dans la solution [Yang et al., 2010 ; Vamathevan et al., 2001 ; Zhao et al., 2012]..

VIII.6.4.1. Effet de la concentration de TiO_2

La concentration du catalyseur affecte la vitesse globale de la réaction de photocatalyse dans un régime catalytique hétérogène. En général, les vitesses d'oxydation photocatalytique augmentent avec l'augmentation de la concentration du catalyseur en raison d'une zone de contact plus élevée entre le catalyseur et les composés cibles. Les réactions photocatalytiques hétérogènes sont connus pour montrer une augmentation proportionnelle de la photodégradation avec la charge du catalyseur. De manière générale, dans toute application photocatalytique donnée, la concentration optimale du catalyseur doit être déterminée afin d'éviter un excès de catalyseur et d'assurer l'absorption totale des photons efficaces. Ceci est dû au fait que l'on observe une diffusion et une réduction défavorables de la lumière dans la solution avec une charge de photocatalyseur en excès [Gaya et Abdullah, 2008].

De nombreuses études ont rapporté l'effet de la concentration de TiO_2 sur l'efficacité du processus [Nomikos et al., 2014 ; Rammohan et Nadagouda, 2013]. La concentration optimale de TiO_2 varie, et dépend principalement de la géométrie du réacteur, des caractéristiques d'irradiation UV (puissance, longueur d'onde) et du type de substances organiques dégradées.

VIII.6.4.2. Effet du pH de la solution

La valeur du pH est un paramètre important de la photocatalyse qui affecte les états d'ionisation des composés organiques, les charges de surface et la taille d'agrégation du catalyseur ainsi que le taux de formation de $\cdot OH$ et d'autres radicaux actifs dans la solution réactionnelle [Haroune et al.,



2014 ; Schwegmann et al., 2013]. Pour certaines substances organiques faiblement acides, la diminution du pH entraîne une augmentation du taux d'oxydation photocatalytique en raison de l'augmentation de l'adsorption. Au contraire, pour certaines substances organiques alcalines, la vitesse de dégradation photocatalytique augmente à des pH plus élevés [Haroune et al., 2014]. Le point de charge nulle (PZC) de TiO₂ est également considéré comme ayant un impact sur les performances d'oxydation photocatalytique. Le PZC de TiO₂ se situe dans la plage de pH de 6,5 ± 0,5 [Chong et al., 2010]. Au pH de PZC, l'interaction entre les particules de TiO₂ et les contaminants organiques est négligeable en raison de l'absence de toute force électrostatique. Lorsque le pH < PZC, les nanoparticules de TiO₂ présentent une charge positive et exercent une force d'attraction électrostatique sur les composés chargés négativement, ce qui peut intensifier l'adsorption sur la surface de TiO₂ activée par les photons pour des réactions photocatalytiques ultérieures [Gogniat et al., 2006], à pH > PZC, les nanoparticules de TiO₂ présentent une charge négative et repoussent les composés anioniques dans l'eau, et la dégradation photocatalytique diminue en conséquence. Les réactions suivantes montrent la charge de TiO₂ en fonction de pH :



La distribution des espèces chimiques en fonction du pH est présentée dans le **tableau 1.5**.

Tableau 1.5 : Distribution des espèces chimiques en fonction du pH.

pH	Espèce chimique
pH < 3	TiOH ₂ ⁺ ≥ 20%
3 < pH < 10	TiOH ≥ 80%
pH > 10	TiO ⁻ ≥ 20%

VIII.6.4.3. Effet de l'oxygène dissous

L'oxygène dissous (OD) joue plusieurs rôles importants dans le processus photocatalytique. Il est considéré comme un piège à électrons hautement efficaces dans la photocatalyse pour former des radicaux superoxydes O₂^{•-}, réduisant ainsi la recombinaison de charge et favorisant les réactions avec les radicaux organiques cationiques [Youn et al., 2010]. L'absence de l'OD peut altérer la voie de la dégradation photocatalytique de certaines matières organiques. Il a été rapporté que



l'oxydation photocatalytique du 3,4-dichlorophénol se produisait avec un mécanisme réactionnel différent en absence de l'O₂. En présence d'O₂ [Axelsson et Dunne, 2001], on a observé l'addition de $\cdot\text{OH}$ à la molécule de 3,4-dichlorophénol, tandis qu'une déchloration partielle du composé organique a été observée en raison du transfert d'électrons du site Ti^{3+} vers le cycle aromatique en l'absence d'O₂.

VIII.6.4.4. Effet des agents oxydants (accepteur d'électron)

Dans l'application de la photocatalyse en présence de TiO₂, la recombinaison électron-trou est l'étape majeure limitant le processus et conduite à une perte d'énergie. En absence des accepteurs d'électrons appropriés, l'étape de recombinaison est prédominante et limite la réaction photocatalytique. La présence d'un oxydant (accepteurs d'électrons) dans la solution peut accélérer la vitesse de dégradation photocatalytique en (1) empêchant la recombinaison d'électron-trou (2) en augmentant la concentration des espèces réactives de l'oxygène et le taux d'oxydation du composé intermédiaire [Muruganandham et Swaminathan, 2006 ; Singh et al., 2007 ; Ahmed et al., 2011]. Généralement, l'oxygène dissous dans la solution est utilisé comme accepteur d'électrons et favorise la réaction photocatalytique. Outre l'oxygène, d'autres oxydants tels que H₂O₂, K₂S₂O₈, KBrO₃ peuvent également agir comme accepteurs d'électrons. Les effets de ces accepteurs d'électrons sur la dégradation photocatalytique des colorants ont été étudiés par plusieurs chercheurs [Eskandarloo et al., 2014 ; Yu et al., 2010]. Tous les résultats indiquent une vitesse de dégradation photocatalytique plus élevée lorsque des accepteurs d'électrons supplémentaires ont été introduits.

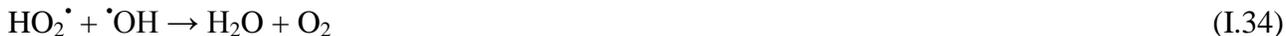
So et al., 2002 ont rapporté que l'ajout d'une petite quantité de H₂O₂ peut améliorer l'efficacité de la dégradation photocatalytique des colorants azoïques, des effets similaires ont également été observés dans la dégradation photocatalytique d'autres contaminants tels que le monochlorobenzène [Tseng et al., 2012] et le triclosan [Jimmy et al., 2006]. Le peroxyde d'hydrogène est considéré comme un meilleur accepteur d'électrons que l'oxygène (équation [I.32]) à des concentrations optimales.



Cependant, l'excès de peroxyde d'hydrogène peut réagir avec les radicaux hydroxyles générés (équations [I.33] ~ [I.34]) et retarder la dégradation photocatalytique. En outre, des fortes concentrations de peroxyde d'hydrogène peuvent absorber la lumière UV disponible pour l'excitation du TiO₂ et par conséquent diminuer l'efficacité du système en jouant donc ici le rôle



d'un obstacle de la lumière incidente et d'un piègeur des radicaux libres formés [Muruganandham et Swaminathan, 2006 ; Chu et Wong, 2004].



VIII.6.4.5. Effet du contenu de dopant sur l'activité photocatalytique des photocatalyseurs

La photocatalyse hétérogène impliquant du dioxyde de titane (TiO_2) semble être la technique la plus prometteuse pour la dégradation des colorants organiques. Cependant, l'un des problèmes majeurs dans l'utilisation du TiO_2 en tant que catalyseur est son faible rendement photo-quantique qui est dû à la recombinaison rapide des électrons et des trous photogénérés. De plus, le TiO_2 est inactif sous la lumière visible en raison de sa large bande interdite (3,03 eV pour le rutil et 3,18 eV pour la forme anatase). Cela provoque un faible rendement à exploiter le rayonnement solaire comme source d'irradiation dans le processus photocatalytique. Malheureusement, seules 5% de la lumière solaire naturelle irradiée totale ont suffisamment d'énergie pour provoquer une photosensibilisation efficace [Wilke et Breuer, 1999 ; Gaya et Abdullah, 2008]. Diverses techniques ont été employées pour que le TiO_2 absorbe également les photons de faible énergie. Des dopants, tels que des métaux de transition, ont été ajoutés au TiO_2 pour améliorer sa réponse et également réduire la recombinaison des électrons photogénérés et des trous photogénérés [Tang and Chen, 2004 ; Rajeshwar et al., 2008]. L'objectif principal du dopage est d'induire un décalage bathochromique, c'est-à-dire une diminution de la bande interdite ou l'introduction d'états intra-bande interdite, ce qui entraîne plus d'absorption de la lumière visible. L'utilisation de métaux de transition appropriés comme dopants améliore les performances du TiO_2 [Choi et al., 2007 ; Zaleska, 2008]. Le TiO_2 a été dopé avec de nombreux métaux de transition [Hong et al., 2005 ; Grätzel et Russell, 1990 ; Chong et al., 2010 ; Kansal et al., 2007 ; Joshi et al., 2009 ; Xin et al., 2007 ; Li et al., 2009]. Grätzel et al. [Grätzel et Russell, 1990] ont étudié l'effet de dopage du TiO_2 avec des métaux de transition tels que Fe, V et Mo par résonance paramagnétique électronique. Choi et al. [Choi et al., 1994] ont mené une étude systématique de la photoréactivité du TiO_2 dopé avec 21 ions métalliques différents. Des dopants tels que Fe (III), Mo (V), Ru (III), Os (III), Re (V) et V (V) ont sensiblement amélioré la réactivité photochimique du TiO_2 pour l'oxydation de CHCl_3 et la réduction de CCl_4 . L'amélioration du taux de photoréduction en dopant un semi-conducteur avec des ions métalliques peut produire un photocatalyseur avec un rapport de taux de piégeage amélioré



sur la recombinaison. Cependant, lorsque des ions métalliques ou des oxydes sont incorporés au TiO_2 par dopage, les niveaux d'énergie des impuretés formés dans la bande interdite du TiO_2 peuvent également entraîner une augmentation du taux de recombinaison entre électrons photogénérés et trous. Les réactions photocatalytiques ne peuvent se produire que si l'électron et le trou piégés sont transférés à la surface du photocatalyseur. Cela signifie que les ions métalliques doivent être dopés près de la surface du photocatalyseur pour permettre un transfert de charge efficace. Dans le cas d'un dopage à haute concentration, les ions métalliques peuvent se comporter comme des centres de recombinaison. Joshi et al. [Joshi et al., 2009] ont synthétisé et évalué l'activité photocatalytique de l'oxyde de titane mésoporeux dopé au N par la dégradation du méthyl orange (MO) comme molécule modèle, ils ont observé que la photodégradation par l'oxyde de titane mésoporeux dopé au N était remarquablement supérieure à celle obtenue avec le photocatalyseur Degussa P25. Xin et al. [Xin et al., 2007] ont rapporté une activité photocatalytique accrue de TiO_2 contenant une faible concentration en Fe^{3+} ($\text{Fe}/\text{Ti} \leq 0,03$ mol) et une activité photocatalytique réduite à des concentrations plus élevées. El-Bahy et al. [El-Bahy et al., 2009] ont synthétisé des nanoparticules de TiO_2 dopées avec des ions lanthanides (La^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Gd^{3+} et Yb^{3+}) par une méthode sol-gel. Le TiO_2 dopé au Gd^{3+} avait la bande interdite la plus basse, la plus petite taille de particule et la surface et le volume de pores les plus élevés des échantillons. Les ions lanthanides dopants renforçaient dans une certaine mesure l'activité photocatalytique du TiO_2 par rapport au TiO_2 pur et le TiO_2 dopé au Gd^{3+} était le photocatalyseur le plus efficace. Li et al. [Li et al., 2009] ont préparé des nano-tiges de TiO_2 dopées au fer zéro valent. Ils ont trouvé que la photoactivité des nano-tiges de TiO_2 dopé au Fe était beaucoup plus élevée que celle de Degussa P-25 sous irradiation à la lumière UV. Khan et O-Bong. [Khan et O-Bong., 2009] ont synthétisé des nanotubes de TiO_2 de manière hydrothermale et les ont dopés avec du ruthénium en utilisant une méthode d'échange d'ions. Le photocatalyseur résultant était actif sous la lumière visible et présentait une activité photocatalytique supérieure ($> 80\%$) pour la dégradation du bleu de méthylène par rapport aux nanotubes non dopés. La méthode de chargement, la taille des particules de ruthénium et le schéma de dispersion des métaux à la surface des nanotubes ont eu une grande influence sur leurs performances photocatalytiques. Prasad et al. [Prasad et al., 2009] ont étudié des nanotubes de TiO_2 modifiés comme décontaminants en poudre pour la moutarde au soufre, agent de guerre chimique mortel. Les réactions de décontamination ont été effectuées à température ambiante. L'hydrolyse de la moutarde au soufre a été accélérée sur des nanotubes de TiO_2 dopés à l' Ag^+ par rapport aux nanotubes de TiO_2 dopés à Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} et Ru^{2+} . Il a été observé que



le thiodiglycol et le 1,4-oxathiane étaient les principaux produits formés, à l'exception des nanotubes de TiO_2 dopés au Ru^{3+} , qui formaient un sulfoxyde de moutarde au soufre.

La dégradation des colorants est généralement plus rapide dans les systèmes mixtes que dans les systèmes simples, car l'oxydation des colorants consomme rapidement et efficacement des trous photoexcités, atténuant ainsi la recombinaison électron-trou [Selvam et al., 2007].

VIII.6.4.6. Taille, superficie et structure du photocatalyseur

La morphologie de surface, comme la taille des particules et la taille des agglomérats, est un facteur important à considérer dans le processus de dégradation photocatalytique, car il existe une relation directe entre les composés organiques et la couverture superficielle du photocatalyseur [Kormann et al., 1988]. Le nombre de photons atteignant le photocatalyseur contrôle la vitesse de réaction ce qui signifie que la réaction ne se produit que dans la phase absorbée du photocatalyseur [Zhu et al., 2006]. Un certain nombre de formes différentes de TiO_2 ont été synthétisées pour atteindre les caractéristiques souhaitées du photocatalyseur [Nakata et Fujishima, 2012].

La morphologie de la surface du TiO_2 est un facteur crucial dans son utilisation comme photocatalyseur, car tous les événements chimiques ont lieu à la surface, son agrandissement a été tenté, généralement en utilisant de très fines particules, soit en suspension dans des solvants, soit en film poreux. Les matériaux nanostructurés dont la taille des grains et des cristallites est inférieure à 20 nm présentent un grand intérêt pour la recherche, principalement en raison du fait que leurs propriétés physiques peuvent être nettement différentes de celles des particules de tailles supérieures. Cela a également ouvert des voies pour leurs applications en tant que photocatalyseur dans de nombreux domaines [Ameen et al., 2012].

VIII.6.4.7. Effet de la nature et la concentration initiale de substrat

Les molécules organiques qui peuvent adhérer efficacement à la surface du photocatalyseur seront plus sensibles à l'oxydation directe [Abu Tariq et al., 2007]. Ainsi, la dégradation photocatalytique des aromatiques dépend du groupe substituant. Il a été rapporté que le nitrophénol est un substrat adsorbant beaucoup plus résistant que le phénol et se dégrade donc plus rapidement [Bhatkhande et al., 2004]. Dans la dégradation des chloroaromatiques, Hügül et al. [Hügül et al., 2002] ont souligné que le phénol monchloré se dégrade plus rapidement que les éléments dichlorés ou trichlorés. En général, les molécules avec un groupe attracteur d'électrons, telles que le nitrobenzène



et l'acide benzoïque, se sont adsorbées de manière significative dans l'obscurité par rapport à celles avec des groupes donneurs d'électrons [**Palmisano et al., 2007**].

La concentration initiale du composé organique aussi influence l'efficacité de la dégradation du photocatalyseur. La probabilité de formation des radicaux $\cdot\text{OH}$ sur la surface du catalyseur et les radicaux OH réagissant avec les molécules de colorants déterminent le taux de dégradation. À mesure que les concentrations initiales de colorants augmentent, davantage de molécules de colorant sont disponibles pour l'excitation et le transfert d'énergie [**Avasarala et al., 2010**]. Cette dépendance est peut-être liée à la formation de plusieurs monocouches de colorant adsorbé sur la surface de TiO_2 , ce qui est favorisé à des concentrations élevées de colorant. Jusqu'à ce que le niveau critique soit atteint, la surface n'est pas complètement recouverte, ce qui entraîne des taux de réaction constants [**Kiriakidou et al., 1999**].

D'autre part, la diminution de l'efficacité de la dégradation avec l'augmentation de la concentration de colorants se produit pour plusieurs raisons. Lorsque les concentrations initiales du colorant augmentent de plus en plus, les molécules de colorants sont adsorbées sur la surface du catalyseur et une quantité importante d'UV est absorbée par les molécules de colorant plutôt que par les particules de TiO_2 . Par conséquent, la pénétration de la lumière à la surface du catalyseur diminue. La production de radicaux hydroxyles diminue puisque les sites actifs étaient occupés par des colorants [**Daneshvar et al., 2004 ; Grzechulska et Morawski, 2002 ; Kiriakidou et al 1999 ; Saquib et Muneer 2003 ; Augugliaro et al., 2002**]. Le colorant adsorbé sur le photocatalyseur inhibe également la réaction des molécules adsorbées avec les trous positifs photo-induits ou les radicaux hydroxyles, puisqu'il n'y a pas de contact direct du semi-conducteur avec le substrat [**Daneshvar et al., 2004 ; Kiriakidou et al., 1999 ; Poullos et Aetopoulou, 1999**]. La forte concentration de colorant bloque également la diffusion de lumière UV dans le milieu [**Saggiaro et al., 2011 ; Segne et al., 2011 ; Liu et al., 2006**]. Cela réduit la longueur du trajet des photons entrant dans la solution [**Saggiaro et al., 2011 ; Davis et al., 1994**]. De nouveau, lorsque la concentration initiale du colorant augmente, l'exigence de surface du catalyseur nécessaire pour la dégradation augmente également. Puisque le temps d'illumination et la quantité de catalyseur sont constants, le radical $\cdot\text{OH}$ (oxydant primaire) formé à la surface de TiO_2 est également constant. Ainsi, le nombre relatif de radicaux libres attaquant les molécules de colorants diminue avec l'augmentation de la quantité de colorant [**Mengyue et al., 1995**].



VIII.6.4.8. Effet du flux photonique

L'intensité lumineuse est un autre paramètre clé de la photocatalyse au TiO_2 . Une relation de loi de puissance (équation I.35) entre la constante de vitesse de réaction photocatalytique (k) et l'intensité lumineuse (I) a été observée dans un certain nombre d'études expérimentales [Al-Sayyed et al., 1991 ; Ollis et al., 1991 ; Bouanimba et al., 2011 ; Obee et Brown, 1995 ; Ohko et al., 1997]. L'exposant (α) varie de un à zéro à mesure que l'intensité lumineuse augmente.

$$K \propto I^\alpha \quad (\text{I.35})$$

L'effet de l'intensité de la lumière sur la cinétique du processus de dégradation photocatalytique dû à la compétition entre la génération électron-trou et la recombinaison électron-trou a été résumé par Ollis et al., [1991] comme suit:

- À faible intensité lumineuse, la formation de paire électron-trou positif domine et la vitesse de réaction photocatalytique apparente est proportionnelle à l'intensité lumineuse;
- Aux intensités lumineuses intermédiaires, la génération de paire électron-trou positif est en compétition avec la recombinaison de paire électron-trou et la vitesse de réaction photocatalytique est linéaire à la racine carrée de l'intensité lumineuse;
- À des intensités lumineuses élevées, l'absorption du photocatalyseur devient un facteur limitant, par conséquent, l'intensité lumineuse accrue n'améliore pas la vitesse de réaction photocatalytique.

L'utilisation optimale de la puissance incidente correspond donc à la région où la vitesse de dégradation est proportionnelle à l'intensité lumineuse [Zouaghi, 2006].

La nature de la lumière n'affecte pas la voie de réaction. En d'autres termes, le mécanisme de sensibilisation à la bande interdite n'a pas d'importance dans la dégradation photocatalytique [Gaya et Abdullah, 2008].

VIII.6.4.9. Effet de la température

La photocatalyse n'est pas grandement affectée par des différences mineures de température [Fox et Dulay, 1993]. Ceci est dû au fait que la réaction est amorcée par adsorption et activation des photons [Martins et al., 2009], ce qui peut être réalisé à température ambiante. De plus, comme



l'eau possède naturellement une grande capacité calorifique, le chauffage peut être considéré comme non économique [Herrmann, 2005].

Néanmoins, des études ont corrélé l'activité photocatalytique avec la température [Chong et al., 2010]. Une température de fonctionnement comprise entre 20 et 80 °C est considérée comme optimale car elle correspond directement à l'énergie d'activation apparente [Malato et al., 2009], Martins et al., 2009]. Cependant, un refroidissement est recommandé pour une température supérieure à 80 °C, afin d'éviter une diminution de la vitesse, car l'adsorption des composés devient défavorable et tend à être l'étape limitant de la vitesse [Gogate et al., 2004].

En conclusion la température n'affecte que très peu la cinétique de dégradation ce qui permet de travailler à température ambiante, d'où des économies d'énergie considérables.

VIII.6.4.10. Effet de la présence des ions inorganiques.

Il a été observé que les performances photocatalytiques changent lorsque les polluants cibles sont présents dans l'eau de surface au lieu de l'eau ultra pure, dans les mêmes conditions opératoires, en raison de la présence de composés en solution [Chong et al., 2010]. En particulier, les ions inorganiques sont couramment présents dans l'eau et les eaux usées, affectant négativement la réactivité du TiO₂ en interférant avec les réactions chimiques et physiques. Plusieurs travaux de recherche ont déjà été publiés sur le sujet, entre autres [Abdullah et al., 1990 ; Chen et al., 1997, Guillard et al., 2005], montrant que les ions inorganiques peuvent diminuer la réactivité du TiO₂ en interférant potentiellement avec trois mécanismes de processus: l'absorption des photons, l'adsorption sur la surface de semi-conducteur et compétition avec la dégradation photocatalytique.

Dans le passé, l'effet néfaste des ions inorganiques a été observé en référence à la dégradation des polluants modèles. Jassby et al. ont rapporté une diminution de la production des radicaux hydroxyles en présence des chlorures. Dans le détail, une diminution de 15% de production des radicaux hydroxyles a été détectée lorsque 0,2 M de chlorure a été ajouté dans une suspension de 40 mg L⁻¹ de TiO₂ P25 [Jassby et al., 2012].

Il a été rapporté que l'ion nitrate inhibait l'activité photocatalytique par sa compétition avec le catalyseur pour l'absorption des UV plutôt qu'en occupant des sites actifs en surface. Il ne forme pas des complexes forts avec les surfaces d'oxydes métalliques [Burns et al., 1999], l'adsorption en surface et le piégeage des espèces réactives sont de loin les phénomènes les plus importants



impliqués dans la réduction de la réactivité du TiO_2 par les ions inorganiques. D'une part, les ions inorganiques entrent en compétition pour des sites actifs sur la surface du TiO_2 , ayant deux effets néfastes: (i) inhibition de l'adsorption des polluants par compétition d'adsorption avec ces ions sur la surface de catalyseur ce qui réduit la vitesse de dégradation photocatalytique, (ii) réduction de la quantité d'ions hydroxydes liés à la surface de TiO_2 , qui sont les précurseurs des espèces radicalaires. D'autre part, la dégradation photocatalytique est inhibée lorsque les espèces réactives sont directement piégées par des ions. Cependant, le degré d'inhibition des espèces réactives est lié à la réactivité spécifique de chaque anion avec les espèces réactives [**Chong et al., 2010**].

Quant à l'adsorption sur la surface de TiO_2 , la compétition pour les sites actifs entre les ions inorganiques et autres composés a été décrite dans le passé en appliquant le modèle de Langmuir [**Chen et al. 1997**]. En outre, l'influence des ions inorganiques adsorbés dans la détermination d'un changement dans les propriétés électrostatiques de la surface de TiO_2 doit être considérée [**Malato et al., 2009**].

En ce qui concerne l'effet piègeur des espèces réactives, la présence d'ions inorganiques peut être modélisée en introduisant les réactions entre les espèces réactives et les ions inorganiques dans les relations décrivant le taux de consommation des espèces réactives. Par conséquent, l'effet néfaste est plus pertinent lorsque les concentrations des ions inorganiques sont les plus grandes et en fonction des constantes de vitesse entre les ions inorganiques et les espèces réactives simples. Certaines constantes de réaction pour le radical hydroxyle sont rapportées dans le tableau 1.6 [**Guillard et al., 2005**]. Il devrait également tenir compte de la production d'autres espèces radicalaires à partir de la réaction entre les ions inorganiques et les espèces réactives, généralement caractérisée par un potentiel d'oxydation inférieur. A titre d'exemple, le potentiel d'oxydation du radical carbonate, généré par la réaction des ions carbonate et bicarbonate avec le radical hydroxyle, est de 1,85 V [**Lair et al., 2008**].



Tableau 1.6 : Constantes de vitesse de second ordre pour plusieurs ions inorganiques avec un radical hydroxyle. [Guillard et al. 2005].

Ion inorganique	Constante de vitesse ($L \text{ mol}^{-1} \text{ s}$)
Bicarbonate	$8,5 \times 10^6$
Carbonate	$3,9 \times 10^8$
Chlorure	$4,3 \times 10^9$
Nitrate	$1,4 \times 10^8$
Phosphate	$< 10^6$
Sulfate	1×10^{10}

Dans le cas des cations inorganiques. La présence des ions métalliques augmente ou diminue la vitesse de réaction photocatalytique en fonction du mécanisme de la réaction. A ce jour, les effets des cations inorganiques (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Mg^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} et Al^{3+}) sur le traitement photocatalytique de l'eau ont été étudiés par plusieurs chercheurs [Habibi et al., 2005 ; Özkan et al., 2004 ; Rincon et Pulgarin, 2004 ; Schmelling et al., 1997 ; Wong et Chu, 2003].

La présence de divers cations est courante dans les effluents industriels. Ils peuvent avoir un effet positif ou négatif sur le taux de dégradation photocatalytique. Divers chercheurs ont rapporté des résultats contradictoires. Par conséquent, une étude systématique est nécessaire pour définir les effets des différents cations. Wei et al.[Wei et al., 1990] ont étudié l'effet des ions de métaux de transition tel que Fe^{3+} et Cu^{2+} sur la dégradation photocatalytique du phénol. Ils ont constaté que l'élimination du phénol augmentait rapidement avec l'augmentation progressive de la concentration de l'ion ferrique. Il a atteint une valeur maximale dans le voisinage de $4,8 \text{ mmol L}^{-1}$. Cependant, des ions ferriques excessifs ont réduit l'effet catalytique. La dégradation de phénol a diminué de 26 % à 15% avec l'ajout de 20 mmol L^{-1} d'ions cuivriques. Sclafani et al.[Sclafani et al., 1991] ont étudié l'effet de Fe^{3+} , Fe^{2+} et Ag^+ sur la dégradation photocatalytique du phénol dans une dispersion aqueuse de TiO_2 polycristallin. Ils ont observé que la photoactivité maximale de TiO_2 (anatase) était obtenue en présence d'oxygène et de $[\text{Fe}^{3+}] = 5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. L'effet de Fe^{2+} était similaire et la photoactivité de l'anatase était influencée de manière bénéfique en présence d'oxygène et une concentration de $\text{Ag}^+ = 5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.



De plus, certains cations métalliques, tels que Fe^{3+} et Cu^{2+} , ont une influence différente sur l'efficacité globale du procédé, selon le type et la concentration du métal [Chong et al., 2010]. L'effet de ces ions est essentiellement lié à leur réaction directe avec des charges séparées. Les ions métalliques peuvent augmenter la dégradation photocatalytique en raison de la capacité des ions métalliques à piéger les électrons ou les trous par des réactions d'oxydation et de réduction, sinon, l'effet est négatif si les ions métalliques s'adsorbent ou piègent les radicaux générés [Carp et al., 2004].

Enfin, dans le cas de la suspension de TiO_2 , la présence d'ions inorganiques peut déterminer la modification de l'état d'agrégation des nanoparticules, entraînant une modification de la réactivité du TiO_2 [Jassby et al., 2012].

VIII.6.5. Dégradation des colorants par les POA

La dégradation photocatalytique a émergé comme un potentiel puissant et méthode polyvalente pour traiter le problème des eaux usées contenant différents colorants. Un certain nombre de groupes de recherche ont traité la décomposition photocatalytique de cette classe de contaminants en présence d'UV-A ou de lumière visible avec des résultats très encourageants [Bendjabeur et al., 2017 ; Laid et al., 2016 ; Bouanimba et al., 2015 ; Bouanimba et al., 2011 ; Vinodgopal et al., 1996 ; Davis et al., 1994]. Dans le but d'élucider les applications potentielles de procédés photocatalytiques avantageux, les aspects cinétiques et mécanistiques de la dégradation des colorants ont été étudiés et rapportés dans la littérature [Galindo et al., 2002; Bauer et al., 2001; Houas et al., 2001].

Gomathi Devi et Krishnaiah, 1999 ont étudié la dégradation photocatalytique de deux colorants azoïques (p-aminoazobenzène et p-hydroxy-zo-benzène) en utilisant du TiO_2 traités thermiquement comme photocatalyseur. La forme anatase (TiO_2 recuit à 600 °C- 650 °C) s'est révélée être un catalyseur efficace comparé à la forme de rutile (recuite à plus de 700 °C) et également à l'échantillon de Degussa P-25 pour la dégradation de ces colorants. Liu et Zhao, 2000 ont examiné la dégradation photocatalytique directe du colorant polluant la sulfo-rhodamine B (SRB) dans des suspensions aqueuses de TiO_2 et comparé aux processus de photosensibilisation. L'étendue de la minéralisation de la dégradation du SRB, la formation d'intermédiaires et de produits finaux ont été suivis pour évaluer les voies de dégradation causées par la photocatalyse directe. Sivakumar et Shanthi, 2001 ont rapporté la décoloration des colorants textiles réactifs à savoir procion orange



brillant M-2R (PBO), procion brillant magenta M - B (PBM), et Procion jaune brillant M-4G (PBY) en utilisant TiO_2 comme catalyseur sous la lumière du soleil simulée. **Chakrabarti et Dutta, 2004** ont exploré le potentiel d'un semi-conducteur, comme catalyseur efficace pour la photodégradation de deux colorants modèles: Bleu de méthylène et l'Eosine Y. L'effet de paramètres comme la concentration de catalyseur, la concentration initiale de colorant, le débit d'air, l'intensité d'irradiation UV et le pH ont été étudiés. **Bouras et al., 2004** ont démontré l'efficacité de la photodégradation du bleu basique par des films de dioxyde nanocristallin. Ces films transparents ont été déposés sur des lames de verre en utilisant une procédure sol-gel réalisée en présence de tensioactifs, le triton X-100. Les films ont été calcinés à $550\text{ }^\circ\text{C}$ pour assurer la destruction de tous les résidus organiques. Ces films se sont révélés très efficaces pour la photodégradation du colorant bleu basique, dans des solutions aqueuses. **Konstantinou et Albanis, 2004** ont étudié la dégradation photocatalytique de colorants azoïques contenant différentes fonctionnalités en utilisant du TiO_2 comme photocatalyseur dans une solution aqueuse et sous irradiation solaire et UV. Ils ont observé que le mécanisme de photodégradation dépend de la source d'irradiation utilisée. L'analyse cinétique indique que les vitesses de photodégradation des colorants azoïques peuvent généralement être approchées sous la forme d'une cinétique de pseudo-premier ordre pour les deux mécanismes de dégradation, selon le modèle de Langmuir–Hinshelwood. La dégradation des colorants a été trouvée dépendante de plusieurs paramètres tels que le pH, la concentration en catalyseur, la concentration du substrat et de la présence d'accepteurs d'électrons tels que le peroxyde d'hydrogène et le persulfate d'ammonium et l'oxygène moléculaire, en plus de la présence d'autres substances telles que des ions inorganiques, des acides humiques et des solvants. **Daneshvar et al., 2004** ont rapporté que ZnO semble être une alternative appropriée au TiO_2 puisque son mécanisme de photodégradation s'est avéré être similaire à celle de TiO_2 pour l'acide rouge 14. Ils ont trouvé que l'efficacité de la photodégradation était faible lorsque la photolyse était réalisée en l'absence de ZnO, et était également négligeable en l'absence de lumière ultraviolette (adsorption seule). Ils ont aussi examiné l'effet de certains paramètres tels que le pH, la quantité de photocatalyseur, la concentration en peroxyde d'hydrogène et en éthanol. Ils ont remarqué que l'addition d'une quantité appropriée de peroxyde d'hydrogène a amélioré la décoloration, tandis que l'excès de peroxyde d'hydrogène pouvait empêcher la formation de radicaux hydroxyles ($\cdot\text{OH}$). L'ajout de piège aux radicaux $\cdot\text{OH}$ comme l'éthanol inhibait la photodégradation du colorant, indiquant que les radicaux hydroxyles jouent un rôle important dans la photodégradation du colorant. Cela ne devrait pas compromettre l'oxydation directe causée par les trous positifs. **Comparelli et al., 2005** ont



immobilisé la poudre de ZnO sur un support transparent et comparé en tant que photocatalyseur pour la dégradation induite par les rayons UV de deux colorants azoïques : le rouge de méthyle et le methyl orange, dans l'eau. Les effets du pH, de l'état de surface du catalyseur et de la structure chimique du colorant sur l'évolution de la photocatalyse sont discutés. Des voies de dégradation raisonnables pour les deux molécules cibles sont proposées sur la base de l'identification structurale de plusieurs sous-produits. Les résultats démontrent que les nanocristaux de ZnO couverts par un agent tensioactif (surfactant-capped) présentent des performances plus polyvalentes que celles des photocatalyseurs à base de ZnO classiques, car le revêtement organique de surface rend l'oxyde résistant à la photocorrosion et aux variations de pH. Les nanocristaux protégés de ZnO en surface peuvent être considérés comme une alternative intéressante aux photocatalyseurs au TiO₂ standard. **Hasnat et al., 2005** ont examiné la dégradation photocatalytique du bleu de méthylène, un colorant cationique, et du rouge de procion, un colorant anionique dans des suspensions de TiO₂ sous lumière visible ($\lambda = 400\text{--}580$ nm). Ils ont trouvé que l'adsorption est une condition préalable à la photodégradation assistée par TiO₂ et la cinétique de la dégradation a été discutée en termes de modèle de Langmuir–Hinshelwood. Comme la plupart des semi-conducteurs, la nature photocatalytique du TiO₂ a été trouvée dépendante du pH en raison de sa nature amphotère. Il a été constaté que les pH $\approx 9,5$ et pH $\approx 3,22$ étaient appropriés pour le bleu de méthylène et le rouge de Procion, respectivement. La voie de dégradation du rouge Procion s'est avérée un peu différente de celle du bleu de méthylène. **Kaur et Singh., 2007** ont rapporté l'accélération de la dégradation sonophotocatalytique du colorant réactive rouge (RR) 198 sous lumière visible en utilisant du TiO₂ activé par ultrasons. L'effet de la sonolyse, de la photocatalyse et de la sonophotocatalyse à la lumière visible a été examiné pour étudier l'influence sur les vitesses de dégradation en faisant varier la concentration initiale en substrat, le pH et la charge du catalyseur afin de déterminer l'effet synergique sur les techniques de dégradation. L'activation ultrasonique à 47 kHz contribue à la cavitation qui conduit à la séparation de H₂O₂ produit à la fois par la photocatalyse et la sonolyse.

Jing et al., 2015 ont développé un nouveau photocatalyseur magnétique prometteur, ils ont synthétisé des nanotubes de CuFe₂O₄ (t-CuFe₂O₄) tétragonaux homogènes par la technique d'électrofilage suivi d'un traitement thermique. Le spectre d'adsorption UV–visible, l'isotherme de désorption d'adsorption de N₂ et la boucle d'hystérésis magnétique indiquent que ces nanotubes de t-CuFe₂O₄ présentent une distribution uniforme des composants, une réponse lumineuse forte dans la plage de 200 nm à 800 nm, une surface spécifique importante de 12,8 m² g⁻¹ et une porosité de



15,5 nm et une magnétisation suffisante d'environ 18 emu g^{-1} . En raison de l'effet synergique de la forte réponse à la lumière, de la structure tubulaire polyporeuse stable et du composant uniforme du photocatalyseur de nanotubes $t\text{-CuFe}_2\text{O}_4$, il présente une efficacité catalytique et une endurance remarquables dans la photodécomposition de la fuchsine acide en solution aqueuse. De plus, les poudres de $t\text{-CuFe}_2\text{O}_4$ utilisées dans la solution résiduelle pourraient être efficacement recyclées à l'aide d'un champ magnétique externe, ce qui pourrait grandement favoriser leurs applications potentielles dans l'élimination des polluants organiques et la purification des eaux usées. Par conséquent, les nanotubes de $t\text{-CuFe}_2\text{O}_4$ présentent une activité catalytique et une durabilité excellentes pour la photodécomposition de la fuchsine acide en solution aqueuse sous une source de lumière solaire simulée. En outre, ces nanotubes de CuFe_2O_4 pourraient servir de photocatalyseurs respectueux de l'environnement et recyclables, car ils peuvent être efficacement séparés de la solution résiduelle. Enfin, un mécanisme est présenté pour la performance photocatalytique significative des nanotubes poreux de CuFe_2O_4 .

Wang et al., 2014 ont synthétisé des photocatalyseurs hybrides $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Ag}_3\text{VO}_4$ par ancrage de Ag_3VO_4 à la surface de $g\text{-C}_3\text{N}_4$. Le microscope électronique à transmission, la diffraction des rayons X, la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier et la spectroscopie photoélectronique aux rayons X ont montré que les nanoparticules d' Ag_3VO_4 ont été bien réparties à la surface du $g\text{-C}_3\text{N}_4$ et des hétérojonctions $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Ag}_3\text{VO}_4$ étaient formées. Comparés aux $g\text{-C}_3\text{N}_4$ et Ag_3VO_4 purs, les matériaux hybrides $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Ag}_3\text{VO}_4$ ont montré une activité photocatalytique beaucoup plus élevée pour la dégradation de la fuchsine basique (20 mg L^{-1} , 50 mL) sous irradiation à la lumière visible. Le photocatalyseur à 40% en poids de $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Ag}_3\text{VO}_4$ présentait une constante de vitesse d'élimination optimale de $0,92 \text{ h}^{-1}$, soit 11,5 et 6,6 fois supérieure à celle des $g\text{-C}_3\text{N}_4$ et Ag_3VO_4 purs, respectivement. Les calculs de la théorie de la densité fonctionnelle ont indiqué que la conduction complémentaire et l'hybridation bord-bande de valence entre $g\text{-C}_3\text{N}_4$ et Ag_3VO_4 pourrait apparemment augmenter l'efficacité de la séparation des paires électrons-trous de composites $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Ag}_3\text{VO}_4$, qui a été confirmée par les spectres de photoluminescence. En outre, il a été constaté que h^+ et $\text{O}_2^{\bullet -}$ générés au cours du processus photocatalytique jouaient un rôle clé dans la dégradation de la fuchsine basique.

Li et al., 1999 ont étudié la dégradation photocatalytique de deux colorants cationiques triarylméthane, le cristal violet (CV) et la fuchsine basique (FB), dans des suspensions aqueuses de TiO_2 sous irradiation par la lumière visible. Les techniques de $^1\text{H NMR}$, UV-Vis et EPR ont été



utilisées pour identifier les photo-produits et les intermédiaires photodécomposés et pour démontrer le mécanisme photocatalytique du colorant à la surface du semi-conducteur. Ils ont trouvé que la dégradation subit un processus primaire compétitif entre déméthylation et décomposition de toute la structure conjuguée. La comparaison des cinétiques de dégradation des deux colorants montre que la fuchsine basique se dégrade mieux que le cristal violet par dégradation photocatalytique sous lumière visible dans les mêmes conditions opératoires.

Dong et al., 2012 ont évalué de manière approfondie et détaillée à l'aide de divers colorants cationiques (le bleu de méthylène, la safranine O, le cristal violet, le vert brillant, la fuchsine basique et la rhodamine-6G), colorants anioniques (la fuchsine acide, l'orange II, le rouge brillant réactif X3B et le rouge acide 1) et la microcystine-LR l'efficacité de dégradation photocatalytique par des nanocomposites $\text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$ mésoporeux 2-D hexagonale ordonnés. Ils ont utilisé le $80\text{TiO}_2-20\text{SiO}_2-900$ mésoporeux pour la dégradation des colorants cationiques et le MC-LR, en raison de l'adsorption dominante des groupes SiOH et du rôle synergique de l'adsorption couplée à l'oxydation photocatalytique. En ce qui concerne les colorants anioniques, en raison des résultats d'adsorption principalement issus des groupes TiOH, leur stratégie a été de visée à renforcer l'oxydation photocatalytique par les acides de surface forts et la surface spécifique disponible plus grande. Sur cette base, ils ont préparé le $90\text{TiO}_2-10\text{SiO}_2-700$ pour les dégrader. Les résultats montrent que leurs échantillons présentent une excellente activité de dégradation de tous les contaminants, beaucoup plus élevée que celle du photocatalyseur P25. Les colorants ne sont pas seulement décolorés rapidement mais ils se sont dégradés facilement. Il est fortement indiqué que leurs nanocomposites mésoporeux sont considérablement stables et réutilisables. Ces résultats démontrent que leurs nanocomposites mésoporeux $\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$ présentent une application étendue et prometteuse dans la dégradation rapide et hautement efficace de divers polluants organiques.

Liu et al., 2008 ont synthétisé des nanofibres et des nanoparticules de ZnO pour application photocatalytique. Ils ont constaté que le diamètre moyen des nanofibres et nanoparticules de ZnO était d'environ 78 et 30 nm, respectivement. La photodégradation de molécules de colorant telles que la rhodamine B et la fuchsine acide catalysée par les nanofibres et les nanoparticules de ZnO ont été évaluées sous irradiation de la lumière visible. Les deux espèces morphologiques de ZnO ont montré une forte activité photocatalytique. Ils ont expliqué ce résultat par la structure poreuse des nanofibres en ZnO, qui présente une efficacité photocatalytique bien supérieure à celle des nanoparticules de ZnO qui sont faciles à agréger lors de la dégradation de certains colorants. Une



étude comparative de l'activité photocatalytique des nanofibres de ZnO et des nanoparticules de ZnO a montré que le taux de dégradation de la fuchsine acide était de 85% et 73% en 20 minutes, respectivement, ce qui indique que l'activité photocatalytique des nanoparticules de ZnO est inférieure à celle des nanofibres de ZnO, bien que la première à une taille plus petite. Les nanofibres de ZnO ont dégradé aussi près de 60% de RhB en 2 h sous irradiation par la lumière visible, alors que seulement 28% de RhB a été décomposé par les nanoparticules de ZnO dans les mêmes conditions. Les nanofibres en ZnO sont des photocatalyseurs très efficaces et peuvent être potentiellement utilisés dans le traitement des eaux usées.

Zhang et al., 2011 ont étudié la dégradation de la fuchsine acide en solution aqueuse sous irradiation par micro-ondes (MW) associée au $MgFe_2O_4$. Les expériences réalisées ont démontré que $MgFe_2O_4$ pouvait agir comme catalyseur efficace dans le processus de dégradation par micro-ondes. L'activité catalytique de $MgFe_2O_4$ pourrait provenir de la forte propriété d'absorption des micro-ondes, du rôle de l'oxygène électrophile, et des groupes $\cdot OH$ sous irradiation par micro-ondes. Les résultats ont indiqué que la fuchsine acide a été dégradée en produits finaux (CO_2 , H_2O , NO_2^- , NO_3^- et SO_4^{2-}) par la méthode de dégradation catalytique renforcée par micro-ondes, et le pourcentage de dégradation de la fuchsine acide était d'environ 99% en 1,5 min. Sur la base de la dégradation efficace de la fuchsine acide et des mécanismes réactionnels, le processus de dégradation catalytique induit par micro-ondes avec le catalyseur $MgFe_2O_4$ pourrait être une technologie prometteuse pour éliminer les polluants organiques des eaux usées. Le pourcentage de dégradation de la fuchsine acide pouvait atteindre 99,78%, ce qui correspond à 91,2% de l'élimination du COT.

Zhao et al., 2015 ont synthétisé un nouveau photocatalyseur plasmonique ternaire $Ag/AgVO_3/C_3N_4$ par une méthode hydrothermale facile in situ en une étape. Ces photocatalyseurs synthétisés présentent d'excellentes performances catalytiques, pour la dégradation de la fuchsine basique (FB) avec une constante de vitesse apparente de $0,0701 \text{ min}^{-1}$, soit environ 12,5 et 3 fois supérieure à la C_3N_4 pure ($0,0056 \text{ min}^{-1}$) et à $Ag/AgVO_3$ ($0,0226 \text{ min}^{-1}$), respectivement. Ce résultat peut être attribué à l'absorption dans la région de la lumière visible, à l'excellente capacité d'adsorption des molécules de la fuchsine basique et à la facilité de transfert de charge dans $Ag/AgVO_3/C_3N_4$.

Yang et al., 2005 ont préparé un nouveau composite nanoporeux hautement cristallin de polyoxotungstate–anatase ($H_3PW_{12}O_{40}/TiO_2$) par des méthodes sol–gel et hydrothermales



combinées. Ce nouveau photocatalyseur présentait une activité photocatalytique à la lumière visible pour décomposer 10 colorants organiques différents dans des systèmes aqueux. Ils ont tenté de déterminer la faisabilité d'une telle dégradation en faisant varier les structures chimiques, qu'elles soient azoïques (rouge congo (RC), methyl orange (MO), ponceau G (PG), orange II (OII) et eriochrome blue black B (EB)), anthraquinonique (Alizarine S (AS)) ou hétéropolyaromatique (bleu de méthylène (MB)), ou fluorescent (rouge neutre (NR), rhodamine B (RB)) ou sulfonique (la fuchsine acide (FA)). Les intermédiaires et les produits de dégradation finaux ont été détectés par spectromètre de masse à électrospray (ES-MS) et par chromatographie ionique (IC). Ils ont proposé un mécanisme possible de photodégradation de colorants sous irradiation par la lumière visible dans le système aqueux. Ils ont conclu que l'application du matériau tel qu'ils ont préparé présente un potentiel pour le traitement des colorants, car il peut pleinement utiliser le rayonnement solaire.

Eskandarloo et al., 2014 ont préparé des nanoparticules couplées TiO_2/NiO à partir d'un mélange en poudre des oxydes solides correspondants en utilisant une technique d'imprégnation. Ensuite, les nanoparticules TiO_2/NiO préparées ont été immobilisées sur une plaque de verre et utilisées en tant que système photocatalytique à lit fixe pour la photodégradation de la fuchsine acide (FA), un colorant triphénylméthane en tant que polluant. Les effets de la nature et de la concentration de divers additifs comprenaient des oxydants inorganiques (tels que HSO_5^- , IO_4^- , ClO_3^- , $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, H_2O_2 et BrO_3^-), des anions inorganiques (tels que CH_3COO^- , CO_3^{2-} , NO_3^- , Cl^- , H_2PO_4^- et SO_4^{2-}) et les ions de métaux de transition (tels que Co^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} et Mn^{2+}) sur la dégradation photocatalytique de la FA, ont été étudiés. Il a été constaté que la nature et la concentration des additifs étudiés affectaient de manière significative la dégradation photocatalytique du polluant colorant dans les systèmes à lit fixe. Les ions de métaux de transition et les oxydants inorganiques ont un effet positif sur le taux de dégradation photocatalytique du colorant FA, alors que les anions inorganiques ont un effet négatif. Un modèle de réseau neuronal artificiel (RNA) a été conçu pour modéliser le taux de dégradation photocatalytique du colorant. Les résultats ont montré que les données prédites à partir du modèle RNA conçu concordaient bien avec les données expérimentales. Le RNA conçu fournit une méthode fiable pour modéliser l'activité photocatalytique de nanoparticules de TiO_2/NiO immobilisée en présence de divers additifs.

Zhao et al., 2013 ont synthétisé un nano-photocatalyseur $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}/\text{TiO}_2$ ($\text{PW}_{12}/\text{TiO}_2$) par une méthode sol-gel hydrothermale modifiée. Des expériences ont été menées pour étudier les facteurs influençant l'efficacité de la dégradation photocatalytique sous une irradiation simulée à la lumière



du soleil (320 nm $<\lambda<$ 780 nm). La dégradation de la fuchsine acide, du vert de malachite et du p-nitrophénol (PNP) a été réalisée afin d'évaluer l'activité photocatalytique de PW_{12}/TiO_2 . Les résultats ont montré que la dégradation des polluants suivait la cinétique de premier ordre et que les constantes cinétiques de dégradation photocatalytique de la fuchsine acide, du vert de malachite et du PNP étaient respectivement 2,82, 4,66 et 3,48 fois supérieures à celles utilisant du TiO_2 seul. Les constantes cinétiques ont été influencées par la quantité de charge de $H_3PW_{12}O_{40}$, le dosage du catalyseur et la concentration initiale en polluant. La capacité photocatalytique élevée du PW_{12}/TiO_2 a été attribuée à une efficacité de captage de la lumière en agrandissant la région de l'absorbance de la lumière et à un rendement quantique accru en supprimant la recombinaison de charges photogénérées.

Mahyaret al., 2011 ont préparé des nanoparticules composites TiO_2-SiO_2 par la méthode d'hydrolyse thermique en utilisant du tétrachlorure de titane et du tétraéthylorthosilicate en tant que précurseurs de TiO_2 et SiO_2 , respectivement. Les résultats ont montré que, par rapport au TiO_2 pur, les nanoparticules composites TiO_2-SiO_2 présentaient une stabilité thermique supérieure, ce qui empêchait la transformation de phase de l'anatase au rutile. De plus, les nanoparticules TiO_2-SiO_2 avaient une surface spécifique plus grande, un volume de pores plus grand, une énergie de bande interdite plus grande et une taille de cristallite plus petite. Ainsi, la surface des nanoparticules composites de $TiO_2-(40\%)SiO_2$ était environ 17 fois supérieure à celle de nanoparticules de TiO_2 pur. L'activité photocatalytique des nanoparticules composites TiO_2-SiO_2 a été étudiée pour la photodégradation de basique violet 2 (nouvelle fuchsine). Le taux de photodégradation du basique violet 2 en utilisant des nanoparticules de $TiO_2-(40\%)SiO_2$ calcinées à 600 °C était beaucoup plus rapide que celui utilisant du TiO_2 pur et du TiO_2 Degussa P25 de 10,9 et 4,3 fois, respectivement. La photoactivité plus élevée des nanoparticules composites TiO_2-SiO_2 a été attribuée à leur surface spécifique plus grande, à leur volume de pores plus grand, à leur énergie de bande interdite plus grande et à leur taille de cristallite inférieure à celle du TiO_2 pur.

Zhao et al., 2015 ont synthétisé un nouveau photocatalyseur plasmoniques $Ag/AgVO_3$ par réduction in situ d' $AgVO_3$ par $NaBH_4$ à température ambiante. Les activités photocatalytiques des photocatalyseurs $Ag/AgVO_3$ ont été évaluées en utilisant la dégradation photocatalytique de la fuchsine basique (FB). Les résultats ont montré que l'efficacité photocatalytique d' $Ag/AgVO_3$ était meilleure que celle d' $AgVO_3$. $Ag/AgVO_3$ a démontré une activité photocatalytique élevée avec 93,6% d'élimination de la FB en 90 min.



Wang et al., 2014 ont synthétisé un photocatalyseur de haute performance AgBr–Ag₃PO₄/MWCNT par méthode de précipitation chimique en utilisant le bromure d'hexadécyltriméthyl ammonium, (NH₄)₂HPO₄ et AgNO₃ en présence de MWCNT (Multi-walled carbon nanotubes ou Nanotubes de carbone à parois multiples). L'activité photocatalytique du photocatalyseur a été évaluée en dégradant un mélange de la fuchsine basique et de rouge basique 9. Environ 99% de la décoloration et 47% de la minéralisation ont été obtenus sous irradiation à la lumière visible pendant 10 min. L'augmentation de l'activité photocatalytique d'AgBr–Ag₃PO₄/MWCNT et les voies de dégradation de la fuchsine basique et du rouge basique 9 ont été étudiés en détail.

Wang et al., 2014 ont synthétisé avec succès un nouveau matériau bifonctionnel à forte propriété d'adsorption/photocatalytique, BiOI/Ag₃VO₄ en utilisant une méthode solvothermique facile suivie d'une précipitation chimique. Parmi les matériaux hétérogènes, le BiOI/Ag₃VO₄ à 30% en poids présentait les performances optimales de l'adsorption et de photocatalyse. L'élimination de 25 mg L⁻¹ de la fuchsine basique, de vert de malachite et de cristal violet à plus de 30% en poids de BiOI/Ag₃VO₄ était d'environ 97%, 92% et 85%, respectivement, après l'adsorption pendant 1 h, puis une dégradation à la lumière visible pendant 2 heures. Les recherches sur la cinétique d'adsorption et l'isotherme ont démontré que le processus d'adsorption suivait le modèle cinétique pseudo-second ordre et l'isotherme d'adsorption de Freundlich, respectivement.

Xi et al., 2012 ont rapporté et décrit une méthode facile pour la croissance directe de particules de métal noble sur WO₃ par une réaction redox in situ entre WO_{2.72} faiblement réducteur et des sels métalliques oxydants en solution aqueuse. Les activités photocatalytiques des échantillons de métaux/WO₃ ainsi synthétisés ont été évaluées sous irradiation par la lumière visible ($\lambda \geq 420$ nm) pour la dégradation de certains colorants, y compris la fuchsine acide (FA). Des pourcentages significatifs de dégradation de la FA ont été obtenus avec les échantillons Rh/WO₃, Au/WO₃, Pt/WO₃ et Ag/WO₃. Les matériaux hybrides métal/WO₃ ont également montré des activités photocatalytiques nettement améliorées.

Gupta et al., 2015 ont synthétisé des nanoparticules d'oxyde de zinc (ZnO) auto-assemblées sous forme de nanofibres de ZnO à unidimensionnel. La photodégradation de la fuchsine acide présente dans les eaux usées sous le rayonnement solaire montre une dégradation de 99% dans un délai de 2,5 heures avec 25 mg L⁻¹ de concentration initiale de la FA. Cela montre que les irradiations solaires naturelles sont suffisantes pour exciter ces nanofibres de ZnO et que la structure



nanofibreuse de ZnO auto-assemblée peut être un photocatalyseur solaire rentable et durable pour différentes applications.

Ouyanget al., 2009 ont synthétisé un oxyde d'argent et de germanium, Ag_2GeO_3 et a été mis au point comme nouveau photocatalyseur pour la dégradation des colorants organiques. L'activité générale du matériau a été caractérisée en testant la photodégradation des colorants organiques, tels que le bleu de méthylène (l'un des colorants hétéropolyaromatiques), la rhodamine B (l'un des colorants xanthènes), la fuchsine acide (l'un des colorants sulfoniques), et l'orange II (un des colorants azoïques). Tous ces colorants ont été dégradés à plus de 90% en l'espace de 25 minutes sous l'irradiation par la lumière visible de la lampe Xe. De plus, avec une lampe fluorescente blanche commercial comme source lumineuse (avec une intensité lumineuse de $61 \mu\text{W cm}^{-2}$), une décoloration et une minéralisation efficaces des colorants organiques ont été obtenues sur ce matériau: un pourcentage d'élimination de 79% et 90% du carbone organique de bleue de méthylène et de la rhodamine B ont été obtenu respectivement. La haute performance de ce matériau est due aux propriétés photophysiques de l'absorption et de la réponse dans le domaine visible, ainsi qu'au potentiel oxydant suffisant du bord de la bande de valence.

Saquib et Muneer, 2003 ont étudié la dégradation photocatalytique d'un colorant triphénylméthane (gentian violet), dans des suspensions aqueuses de dioxyde de titane. La dégradation du colorant a été étudiée dans diverses conditions telles que le pH, la concentration de catalyseur, la concentration de substrat, différents types de TiO_2 et en présence d'accepteurs d'électrons tels que le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) et le persulfate d'ammonium ($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$) et l'oxygène moléculaire.. Les taux de dégradation se sont avérés fortement influencés par tous les paramètres ci-dessus. Le photocatalyseur Degussa P25 s'est avéré plus efficace que d'autres photocatalyseurs. Les produits de dégradation ont été analysés par technique GC-MS et des voies probables pour la formation des sous-produits ont été proposées.

Ameta et al., 2009 ont synthétisé un oxyde de fer au cérium (CeFeO_3) en utilisant un procédé de co-précipitation et un cycle de chauffage spécifique. Le catalyseur synthétisé a été caractérisé par diffraction des rayons X. Le gentian violet, un colorant triphénylméthane a été utilisé comme polluant modèle pour évaluer l'efficacité de dégradation photocatalytique en utilisant ce catalyseur. L'effet de la variation de différents paramètres tels que la concentration initiale de gentian violet, le



pH, la quantité de semi-conducteur et l'intensité lumineuse ont été également étudiés. Un mécanisme de décoloration photocatalytique du gentian violet a été proposé.

Zhang et al., 2017 ont synthétisé des nanotiges d'oxyde de bismuth dopés au Li par voie hydrothermale. L'activité photocatalytique des nanorodes d'oxyde de bismuth dopé au Li a été évaluée par la dégradation photocatalytique du gentian violet (GV). Le GV ayant une concentration de $10 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ peut être totalement photodégradé en présence de 10 mg de nanorodes d'oxyde de bismuth dopé au Li sous irradiation aux rayons ultraviolets pendant 60 min. Le rapport de photodégradation des nanotiges d'oxyde de bismuth dopé au Li est étroitement lié à la teneur en nanorodes et à la concentration initiale de GV. Le rapport de photodégradation diminue évidemment avec la diminution de la teneur des nanotiges et l'augmentation de la concentration initiale en GV.

Umar et al., 2013 ont synthétisé des particules de TiO_2 nanocristallines dopées avec différentes concentrations de molybdène (Mo), de manganèse (Mn) et de Lanthane (La) (de 0,25 à 1,0%) par la méthode sol-gel. L'activité photocatalytique des particules synthétisées a été testée en étudiant la décoloration de trois colorants chromophores différents, tels que l'acide rouge 88, le Gentian Violet et le remazol brillant bleu R en fonction du temps d'irradiation en suspension aqueuse dans un réacteur photochimique immergé avec une lampe linéaire halogène de 500 W en présence d'oxygène atmosphérique. Les résultats indiquent que le TiO_2 avec une concentration en dopant de 0,75% (Mo) et 1,0% (Mn, La) présentait l'activité photocatalytique la plus élevée par rapport aux autres concentrations en dopant pour la décoloration des colorants étudiés.

Miao et al., 2010 ont synthétisé des anatases mésoporeux d'oxyde de titane avec de nouvelles morphologies en utilisant des peaux de tomates, les oignons, les raisins et les bulbes d'ail, respectivement, et les utiliser pour la photodégradation du violet de gentiane, le violet de méthyle, l'orange de xylénol, et rhodamine B sous la lumière UV. Les échantillons ont été caractérisés par une combinaison de diverses techniques analytiques. Il a été constaté que tous les échantillons d'oxyde de titane mésoporeux synthétisés présentaient des morphologies similaires à celles des modèles d'origine. La photoactivité de TiO_2 P25 pour les quatre colorants est presque identique, tandis que les échantillons d'oxyde de titane mésoporeux synthétisés en utilisant les quatre peaux comme modèles présentent des photoactivités variées pour les quatre colorants.



Li et al., 2008 ont synthétisé un photocatalyseur du titane – silice mésoporeuse amorphe dopée au cobalt avec un rapport massique Ti/Si de 0,8 (Co–TiO₂–SiO₂) et utilisée pour la photodégradation de six colorants cationiques (le gentian violet, le méthyle violet, le bleu de méthylène, la fuchsine basique, la safranine T, et la rhodamine B) sous irradiation UV et visible. Le Co–TiO₂–SiO₂ a montré une activité sous la lumière UV et une meilleure activité sous la lumière visible que celle de Degussa P25 TiO₂. L'activité de Co–TiO₂–SiO₂ a également été comparée à celle de Co-MCM-41 (MCM-41: Mobil Composition of Matter No. 41), d'oxyde de titane mésoporeux dopé au Co avec un réseau cristallin (Co – MTiO₂) et de MCM-41 dopé au Co-chargé de titane pour la dégradation du gentian violet sous irradiation par lumière visible. Il a également été constaté que les taux de dégradation des colorants suivants : le gentian violet, le méthyle violet, le bleu de méthylène, la fuchsine basique, la safranine T en présence du Co–TiO₂–SiO₂ étaient plus élevés dans les milieux alcalins que dans les milieux acides et neutres, alors qu'il ne présentait aucune activité significative pour la photodégradation de la rhodamine B en milieu alcalin ou en milieu acide sous irradiation par la lumière visible.

Lin et al., 2015 ont synthétisé des nanotiges de vanadate de Cu par le procédé hydrothermal en utilisant du polymère polyvinylpyrrolidone (PVP) comme tensioactif. Le gentian violet (GV) est utilisé pour évaluer les activités photocatalytiques des nanotiges de vanadate de Cu sous la lumière solaire. Ils ont trouvé que la concentration de GV diminue clairement avec l'augmentation de la durée d'irradiation et de la teneur des nanotiges de vanadate de Cu. Une solution de GV à la concentration de 10 mg/L peut être totalement dégradée sous irradiation solaire pendant 4 h avec 10 mg de vanadate de cuivre. Les nanotiges de vanadate de Cu ont de bonnes activités photocatalytiques pour la dégradation de GV sous la lumière solaire.

Gong et al., 2009 ont synthétisé de TiO₂ mésoporeux à structure cristalline anatase (MTiO₂/CAS) en utilisant du chrome azurol S (CAS, 2 ", 6" -dichloro-3,3'-diméthyl-4'-hydroxy-3 "-sulfofuchson-5,5' -Acide dicarboxylique) comme matrice. Il a été constaté que MTiO₂/CAS avait une activité photocatalytique importante dans la dégradation du chlorure de méthylthionine, la rhodamine B, le gentian violet, la safranine T, méthyle violet et de la fuchsine basique, alors que le Degussa P25 présentait un rendement de photodégradation négligeable (<6%) sous irradiation par la lumière visible.



IX. Traitement par voie sonochimique

Les méthodes de dégradation sonochimiques sont relativement nouvelles et impliquent la dégradation de la solution aqueuse contenant les polluants organiques par les ultrasons. Le son est une forme d'onde constituée de variations de densité dans un milieu élastique, se propageant à partir d'une source.

La fréquence, la composante fondamentale du son est la mesure physique qui détermine la hauteur entendue. Elle se mesure en Hertz (Hz). L'audition humaine se situe entre 20 Hz et 20 kHz. Les termes sonore, ultrasonique et infrasonore sont définis en fonction de la fréquence des ondes sonores. Les ondes ultrasoniques se réfèrent au son des fréquences supérieures à 20 kHz [Leighton, 1994]. La limite supérieure de la fréquence ultrasonique n'est pas clairement définie, mais elle est généralement de 5 MHz pour les gaz et de 500 MHz pour les solides et les liquides [Lorimer et Mason, 1987].

IX.1. Théorie et principes de base

L'effet chimique des ultrasons est produit par le phénomène de cavitation, qui est causé par l'expansion et la contraction des noyaux de cavitation dus aux cycles de compression et de raréfaction des ondes ultrasonores. La cavitation provoque la formation, la croissance rapide et finalement l'effondrement implosif des bulles, entraînant un environnement de réaction inhabituelle au voisinage des bulles [Joseph et al., 2000].

La compression du gaz et de la vapeur dans les bulles génère une chaleur intense et peut générer des points chauds locaux. Suslick et al., [1986] ont théoriquement montré que la température à l'intérieur de la cavité pouvait atteindre environ 5200 K dans les bulles d'effondrement et 1900 K dans la région interfaciale entre la solution et les bulles qui s'effondrent. L'effet sonochimique se produit soit par la dégradation pyrolytique à l'intérieur des bulles, soit par la réduction et l'oxydation dues à la génération de H^\bullet et $^{\bullet}OH$ des radicaux à l'interface gaz-liquide [De Visscher et al., 1998].

Récemment, des chercheurs du monde entier se sont intéressés à l'utilisation des ultrasons pour traiter les polluants provenant des eaux usées [Villaroel, et al., 2014]. Les ondes ultrasonores couvrent les fréquences d'environ 18 kHz à 10 MHz avec des longueurs d'onde acoustiques associées de 10 à 0,01 cm [Abbasi et Asl, 2008]. Les ondes ultrasonores composées de



compression et d'expansions sont capables de produire une cavitation acoustique, comme le montre la figure I.6 [Leong, et al., 2011].

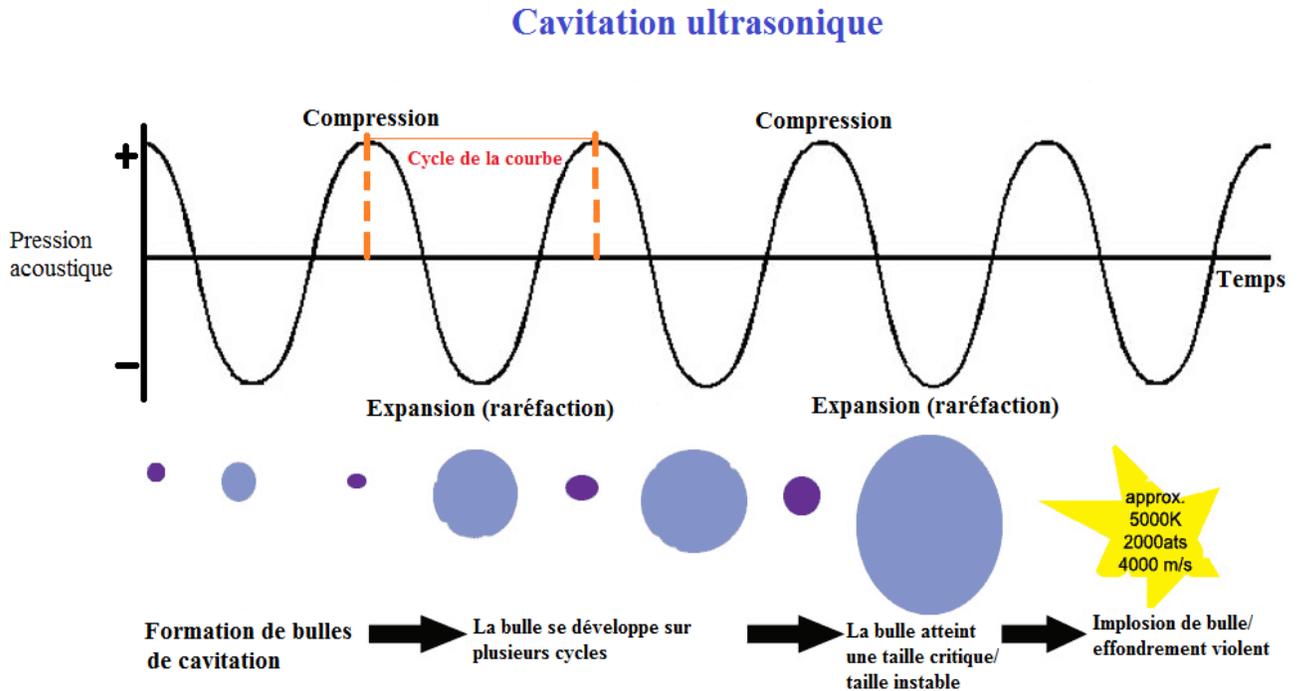


Figure I.6: *Processus de formation de bulles, de croissance et d'effondrement après quelques cycles acoustiques [Leong, et al., 2011].*

Les bulles de cavitation constituent des microréacteurs chimiques dans lesquelles sont atteintes des températures et des pressions très élevées au stade final de leur implosion [Suslick, 1989]. La taille critique de la bulle est déterminée par la fréquence ultrasonique. Lorsque la bulle s'effondre, l'implosion génère une énorme quantité de chaleur, par conséquent la température et la pression seront augmentées à quelques milliers de degrés Kelvin et quelques centaines de fois la pression atmosphérique [Leong, et al., 2011].

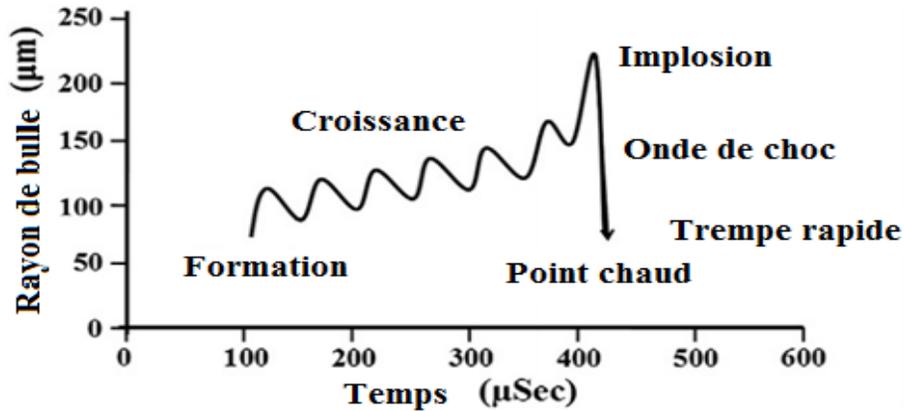


Figure I.7: Croissance et implosion de la bulle de cavitation sous irradiation ultrasonique [Abbasi & Asl, 2008].

Les bulles de cavitation peuvent s'effondrer de deux manières différentes. Si les bulles s'effondrent violemment dans un seul cycle acoustique, on parle de cavitation transitoire, alors que si les bulles restent dans leur taille critique pendant de nombreux cycles, on parle de cavitation stable [Leong, et al., 2011]. Le violent effondrement transitoire de la bulle peut parfois émettre de la lumière et c'est ce qu'on appelle la sonoluminescence. Lorsque la bulle subit l'étape de compression, le contenu est chauffé et cela provoque une excitation des espèces gazeuses dans la bulle, ce qui entraîne la formation et la recombinaison d'espèces excitées. Jarman, 2005 ; Yasui, et al., 2008 ont découvert que la lumière émise en sonoluminescence est en fait un rayonnement de freinage qui se produit dans le plasma ionisé faible qui se forme à l'intérieur de la bulle chauffée.

IX.1.1. La cavitation transitoire:

Ces bulles sont des bulles vides ou remplies de vapeur et sont produites à forte intensité ultrasonore, supérieure à 10 W cm^{-2} . Ils grossissent très rapidement puis implosent violemment lors de la compression, résultant en de plus petites bulles. Finalement, les bulles se dissolvent dans la masse de la solution. Les bulles transitoires sont caractérisées par l'évaporation libre et la condensation du liquide. On suppose qu'il n'y a pas de temps pour la diffusion du gaz dans ou hors des bulles. Leur durée de vie n'excède pas quelques cycles et parfois même pas la fin d'un seul cycle.

Noltingk et Neppiras [1950] ont calculé la température maximale à l'intérieur des bulles de cavitation effondrées. Ils ont supposé que l'effondrement est de nature adiabatique. Ils ont également fait l'hypothèse simplificatrice que le liquide est incompressible et que l'onde de pression ultrasonique est exactement sinusoïdale.



IX.1.2. La cavitation stable:

Ces bulles contiennent principalement du gaz et de la vapeur et sont produits à des intensités plus faibles. L'échelle de temps permet la diffusion de masse de gaz avec condensation et évaporation. Lorsque la bulle se contracte, la concentration de gaz (moles par litre) à l'intérieur de la bulle augmente et le gaz diffuse à partir de la bulle.

Elles évoluent lentement par un transfert de gaz ou de vapeur du liquide. En effet, le flux de gaz lors de la phase de dépression, de l'extérieur vers l'intérieur de la bulle, est supérieur à celui de la phase de compression (de l'intérieur vers l'extérieur de la bulle). La taille des bulles augmente ainsi par diffusion rectifiée. Ces bulles peuvent ensuite, soit coalescé et remonter à la surface (effet de dégazage) soit disparaître par dissolution. Avec la croissance de la bulle, les conditions acoustiques et environnantes vont changer et la bulle peut remonter à la surface ou s'effondrer. L'effondrement dans ces conditions n'est pas très violent [Leighton, 1994].

IX.2. Principe de la sonochimie

La sonochimie est le domaine de la chimie où les réactions chimiques sont induites par ultrasons [Leong, et al., 2011]. La cavitation induite par les ultrasons peut être un outil très utile dans la réalisation de réactions chimiques.

L'irradiation par les ultrasons (sonolyse) est également acceptée en tant que type de POA car elle génère des espèces radicalaires réactives par pyrolyse des molécules d'eau pendant la cavitation. Les conditions extrêmes générées par une bulle effondrée conduisent à la formation d'espèces chimiques radicalaires. L'oxygène dissous et la vapeur d'eau dans l'eau subissent une rupture de liaison dans de telles conditions extrêmes pour produire des radicaux hydroxyles et perhydroxyle [Villaroel, et al., 2014]. Les réactions chimiques impliquées sont montrées dans les équations (I.36) à (I.47):





Les équations (I.36) à (I.39) représentent la dissociation thermique de l'eau et de l'oxygène à l'intérieur de la bulle et dans la région interfaciale. Les équations (I.40) à (I.43) montrent les réactions chimiques qui se produisent à l'interface et dans le liquide par les radicaux réactifs. Les radicaux qui n'ont pas encore réagi avec le substrat seront diffusés dans la solution pour produire du peroxyde d'hydrogène comme indiqué dans l'équation (I.44) et (I.45). Le H_2O_2 généré peut en outre réagir avec les radicaux $\cdot\text{OH}$ et $\cdot\text{H}$ pour produire plus de radicaux $\text{HOO}\cdot$ et $\cdot\text{OH}$ via les équations (I.46) et (I.47).

IX.3. Systèmes de réaction à ultrasons

Dans la sonolyse du liquide, il y a trois zones de réaction associées à une bulle de cavitation, comme le montre la figure I.8 [Sathishkumar et al., 2016]. La première zone est le point chaud au centre de la bulle de cavitation où la température et la pression peuvent atteindre jusqu'à 5000 K et 500 atm lorsque la bulle s'effondre. Dans cette zone, les molécules d'eau se pyrolysent en radicaux $\cdot\text{H}$ et $\cdot\text{OH}$ en phase gazeuse. Le polluant subira une pyrolyse ou réagira avec les radicaux OH.

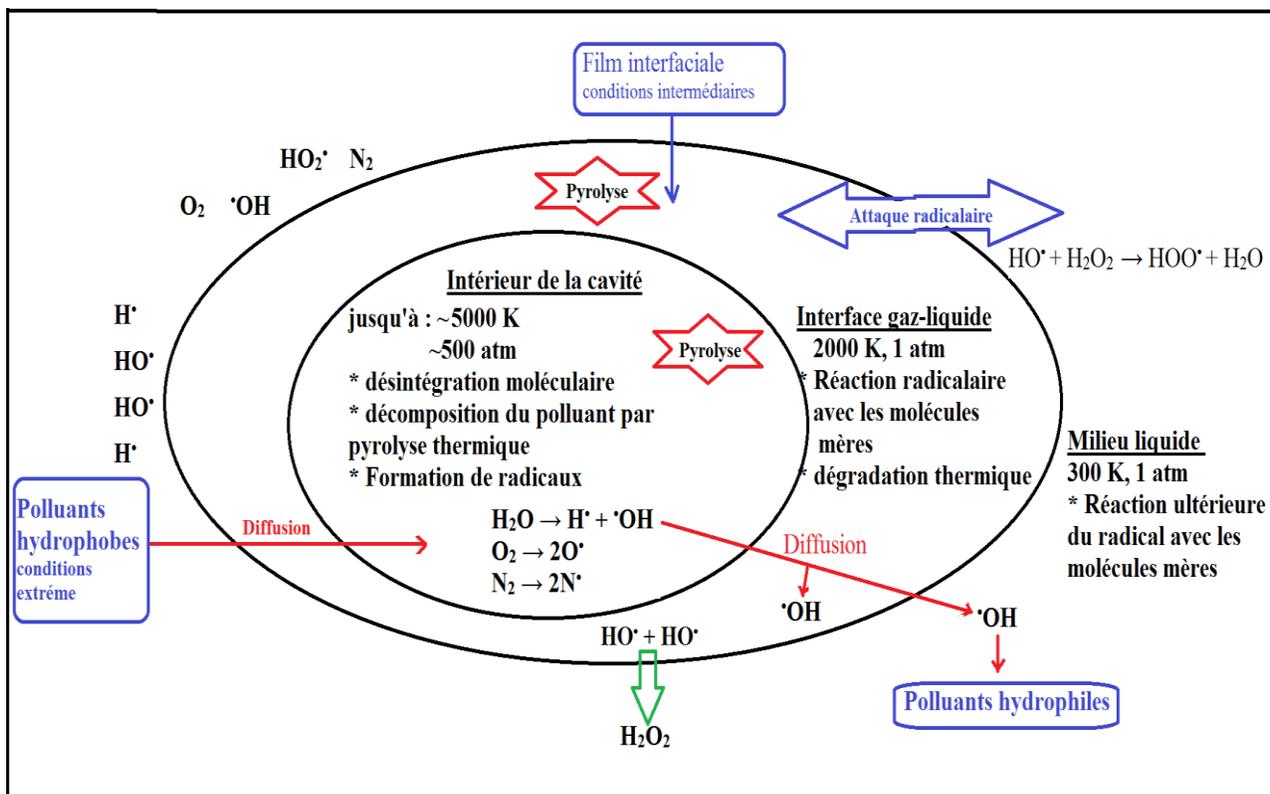


Figure.I.8 : Zones réactionnelles dans le processus de cavitation.

La deuxième zone de réaction est la région interfaciale entre le liquide et la bulle de cavitation où la réaction dans la première zone a lieu mais en phase aqueuse. La température est très élevée dans l'interface mais la pression est à la pression atmosphérique. Dans cette région, les radicaux $\cdot\text{OH}$ se recombineraient pour former H_2O_2 .

La troisième région est la région à l'extérieur de la bulle. Dans cette région, la température et la pression sont les mêmes que l'environnement atmosphérique. La réaction qui se produit ici est principalement entre le polluant, H_2O_2 et $\cdot\text{OH}$.

La dégradation des polluants organiques peut se produire par décomposition thermique à l'intérieur de la bulle de cavitation et dans la région interfaciale entre la solution brute et la bulle de cavitation ou par des réactions avec les radicaux et le peroxyde d'hydrogène à l'interface et dans le liquide. La dégradation des polluants dépend de leur hydrophobicité. Si le polluant est hydrophobe, la décomposition aura lieu dans la région interfaciale de la cavitation alors que si le polluant est hydrophile, la décomposition aura lieu dans la solution [Son et al., 2012].



IX.4. Dégradation des colorants par les ultrasons

Lorimer et al., 2001 ont étudié la dégradation des solutions contenant des colorants basiques et acides, soumises à une sonolyse, une électrolyse et une sonoélectrolyse. Seuls les colorants basiques ont été décolorés par sonolyse seule. L'élimination du colorant acide Sandolan jaune a nécessité l'utilisation d'un procédé d'électrooxydation. La vitesse de décoloration électrochimique en l'absence d'ultrasons dépend du type d'électrolyte, de la concentration en électrolyte, de la température de réaction et de la densité de courant. La sonoélectrooxydation de Sandolan jaune devait être effectuée dans une cellule scellée afin de minimiser les effets du dégazage par ultrasons.

Ince et Gökçe, 2001 ont examiné la dégradation d'un colorant réactif associé à une sonolyse (520 kHz) et à une ozonation en utilisant le reactive black 5 en tant que colorant modèle. Il a été constaté que l'action conjointe des ultrasons et de l'ozone induisait un effet synergique à la fois sur la décoloration du colorant et sur le processus de dégradation global.

Wang et al., 2003 ont rapporté la dégradation sonochimique de méthyle violet dans une solution aqueuse, qui a été choisi comme modèle d'un colorant basique. La cinétique de dégradation par ultrasons dans l'eau s'est révélée être du premier ordre et la constante de vitesse de dégradation était de $1,35 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ ($R^2 = 0,99$) à 20 ± 1 ° C. L'influence de la concentration initiale du colorant, de la température de réaction et du pH du milieu ont été aussi sur la décomposition de méthyle violet par ultrasons

Ge et Jiuhui., 2004 ont étudié la dégradation du colorant azoïque Acid Rouge B (ARB) sur MnO_2 renforcé par irradiation par ultrasons. L'effet des paramètres tels que l'effet du pH initial, la présence des anions (Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-}), et la saturation en gaz (argon/oxygène) ont été aussi étudié. L'efficacité de décoloration du colorant sur MnO_2 était fortement dépendante du pH et augmentait avec la diminution du pH. Les ions SO_4^{2-} et NO_3^- ont fortement inhibé l'adsorption de l'ARB sur MnO_2 , suggérant une nature compétitive pour l'adsorption avec le colorant. L'irradiation par ultrasons augmentait la décoloration et la minéralisation du colorant.

Rehorek et Al., 2004 ont observé que les ultrasons de puissance sont capables de minéraliser les colorants azoïques à des produits finis non toxiques, cela a été confirmé par le test d'inhibition respiratoire de *Pseudomonas putida*. Tous les colorants ont été décolorés et dégradés dans un temps de 3 à 15 heures à 90 W et de 1 à 4 heures à 120 W. Les études par spectrométrie de masse montrent que les radicaux hydroxyles attaquent les colorants azoïques par scission simultanée des



liaisons azoïques, oxydation des atomes d'azote et hydroxylation des structures cycliques aromatiques.

Tauber et al., 2005 ont étudié la décomposition de colorants azoïques par des méthodes d'oxydation, telles que les traitements enzymatiques à la laccase et aux ultrasons. Le traitement à la laccase présentait des taux de décoloration élevés mais ne pouvait pas dégrader tous les colorants étudiés (colorants réactifs), car la force anionique élevée conduisait à la désactivation de l'enzyme. Le traitement par ultrasons pourrait décolorer tous les colorants testés après 3 h avec des puissances élevées et une sonication prolongée conduisant à des espèces ioniques non toxiques, comme démontré par la chromatographie ionique et les tests de toxicité. Pour la première fois, il a été démontré qu'une combinaison de traitements à la laccase et de la sonolyse pourrait avoir un effet synergique, ce qui se traduit par des taux de dégradation plus élevés.

González et Al., 2008 ont effectué une dégradation sonophotocatalytique du colorant textile industriel Basic Blue 9 en présence d'ultrasons (20 kHz) sur une suspension de TiO_2 utilisant une lampe UV (15 W, 352 nm). Il a été observé que l'efficacité d'élimination de la couleur était influencée par le pH de la solution, la concentration initiale de colorant et la quantité de TiO_2 . Il a été constaté que la dégradation du colorant suivait une cinétique apparente du premier ordre.

Meshram et al., 2010 ont étudié la dégradation induite par la cavitation ultrasonore du rouge congo en solution aqueuse sous l'influence de différentes conditions opératoire telle que la concentration initiale en rouge Congo, la température et le pH du milieu aqueux. Les effets de l'ajout de Fe^{+2} et de réactif de Fenton sur la dégradation sonochimique du rouge congo ont également été étudiés. Les résultats obtenus indiquent que le taux de dégradation du rouge congo en solution aqueuse était sensiblement accéléré par addition de Fe^{+2} , NaCl ou réactif de Fenton.

Kavitha et Palanisamy, 2011 ont évalué la dégradation sonophotocatalytique du colorant reactive rouge (RR) 120 sous lumière visible par couplage du TiO_2 , lumière et des ultrasons. Les effets de la sonolyse, de la photocatalyse et de la sonophotocatalyse à la lumière visible ont été examinés afin d'étudier l'influence sur les vitesses de dégradation en faisant varier la concentration initiale en substrat, le pH et la charge du catalyseur pour déterminer l'effet synergique sur les techniques de dégradation. L'activation par ultrasons contribue à la dégradation par cavitation conduisant à la scission de H_2O_2 produit à la fois par la photocatalyse et la sonolyse. Cela a entraîné la formation



d'espèces oxydantes, telles que l'oxygène singulier ($^1\text{O}_2$) et les radicaux superoxydes ($\text{O}_2^{\bullet-}$) en présence d'oxygène.

Salehi et al., 2012 ont étudié la dégradation du bleu de méthylène en présence de nanopoudres de TiO_2 en utilisant les systèmes de photolyse et de sonolyse séparément et simultanément. L'effet de différents paramètres tels que la concentration du catalyseur, la concentration initiale de colorant, la puissance de la lampe UV, le pH et le type de catalyseur sur l'efficacité de l'élimination a été étudié. Les résultats ont montré que le pH basique convient à l'élimination photocatalytique du colorant. En outre, une puissance UV supérieure et une concentration initiale de colorant plus faible entraînent un pourcentage d'élimination plus élevé. De plus, le TiO_2 présentait plus d'activité photocatalytique que le ZnO sous forme de nanopoudre. Les données cinétiques expérimentales suivaient le modèle de pseudo-premier ordre dans les processus photocatalytiques et sonophotocatalytiques, mais la constante de vitesse de la sonophotocatalyse était supérieure à celle du processus de photocatalyse.

Ertugay et Filiz, 2013 ont observé une dégradation sonocatalytique du colorant azoïque Direct Blue 71 (DB71) en présence d'ultrasons à basse fréquence (20 kHz). Une concentration initiale de 50 mg de colorant a été utilisée. Des études de sorption ont été menées pour étudier les effets de divers paramètres tels que la dose de fer à valence zéro (ZVI), l'effet de pH et l'effet de différents niveaux de puissance (20, 55 et 95 W) sur l'oxydation du DB71. L'oxydation du DB71 à l'aide des ultrasons a été renforcée par l'augmentation de la concentration initiale en ZVI et de la puissance des ultrasons, ainsi que par la diminution du pH. Il a été observé que l'efficacité de l'élimination de la couleur était influencée par la quantité de H_2O_2 dans la solution. En conséquence, une élimination de 91,2% de couleur et de 97,2% de carbone organique total du colorant a été obtenue en appliquant les paramètres opérationnels optimaux avec $0,3 \text{ g L}^{-1}$ de catalyseur, 2,5 de pH à 25°C et une durée de sonication de 20 min.

Lan et al., 2013 ont utilisé des ultrasons à 25 kHz (200 - 500 W) en association avec des POA pour éliminer la fuchsine basique à pH (3 - 6,5) et plage de températures (15 - 60°C) contrôlés. La dégradation suivait la cinétique de réaction du premier ordre pseudo et l'addition de Fe (II) augmentait le pourcentage de dégradation de ce colorant. Une dégradation de 84,1% a été obtenue à la concentration initiale de colorant $10 \mu\text{m L}^{-1}$, puissance ultrasonore 400 W, fréquence des ultrasons 25 kHz, dosage de Fe (II) 4 mg L^{-1} , pH initial 6,5 et température 22°C . Mais l'addition de



TiO₂ a légèrement affecté la dégradation. L'ajout d'un piègeur des radicaux a considérablement réduit la dégradation de la fuchsine basique.

Wang et al., 2007 ont préparé un semiconducteur TiO₂ nanométrique à cristaux de transition à forte activité sonocatalytique en utilisant le procédé d'irradiation par ultrasons dans une solution de peroxyde d'hydrogène. L'activité sonocatalytique de la poudre de TiO₂ nanométrique à cristaux de transition a été validée par dégradation des solutions de rouge acide B et de fuchsine azoïque par irradiation par les ultrasons. Les résultats montrent que l'activité sonocatalytique de la poudre de TiO₂ nanométrique à cristal de transition est évidemment supérieure à celle des poudres à la fois nanométriques de rutile et de TiO₂ anatase. Les rapports de dégradation du rouge acide B et de la fuchsine azoïque en présence du catalyseur TiO₂ nanométrique à cristaux de transition dépassent respectivement 96,5% et 85,3% en moins de 40 minutes d'irradiation par ultrasons. Dans les mêmes conditions, les taux de dégradation sont respectivement de 62,5% et 45,0% en présence de poudres de TiO₂ anatase d'origine nanométrique, de 73,5% et de 59,5% en présence de poudres de TiO₂ d'origine nanométrique rutile, alors que les pourcentages de dégradation correspondantes ne sont que de 29,8% et 14,2% en l'absence de catalyseur au TiO₂. Les processus de dégradation des solutions de rouge acide B et de la fuchsine azoïque sont des réactions de pseudo-premier ordre.

Li et al., 2013 ont étudié l'élimination de la fuchsine basique dans des solutions aqueuses par ultrasons. Les effets de paramètres opératoires tels que la puissance ultrasonore (200 W – 500 W), le pH initial (3–6,5) et la température (15, 22, 35 et 60 ° C) sur la dégradation par ultrasons ont été étudiés. Il a été constaté que la dégradation de la fuchsine basique sous irradiation aux ultrasons obéissait à une cinétique de réaction de pseudo-premier ordre. L'ajout de catalyseur Fe (II) a eu un effet nettement positif sur la dégradation. Une dégradation de 84,1% a été obtenue avec une concentration initiale de colorant de 10 μmol L⁻¹, une puissance ultrasonore 400 W, une fréquence des ultrasons 25 kHz, et une dose de Fe (II) 4 mg L⁻¹, un pH initial 6,5 et une température de 22 °C. Mais l'addition de catalyseur hétérogène TiO₂ a légèrement affecté la dégradation. L'ajout d'un capteur de radicaux a considérablement réduit la dégradation de la fuchsine basique.

Zhen et al., 2004 ont étudié la dégradation de l'acide fuchsine par les ultrasons en utilisant l'anatase nanométrique activé et le TiO₂ rutile ordinaire comme catalyseurs. L'influence de plusieurs facteurs affectant le processus a été discutée. Les résultats ont montré que la dégradation par ultrasons avec TiO₂ anatase nanométrique était bien meilleure que celle du TiO₂ rutile ordinaire. Une dégradation



de 85 % de colorant est atteinte dans les conditions expérimentales suivantes : fréquence de 40 kHz, quantité de catalyseur nanométrique anatase TiO_2 $0,5 \text{ g L}^{-1}$, une concentration initiale en colorant de 20 mg L^{-1} et un temps de réaction de 3,0 heures.

Taamallahet al., 2016 ont étudié la dégradation sonochimique de la fuchsine basique (BF) dans l'eau à l'aide d'ondes ultrasonores à haute fréquence (600 kHz). Les effets de plusieurs paramètres opératoires, tels que la concentration initiale en substrat, la puissance ultrasonore et la température du liquide (25–45 °C), sur l'efficacité du processus ultrasonore ont été étudiés. De plus, des expériences ont été menées en présence de sels (NaCl et Na_2SO_4) ainsi que de l'alcool tert-butyle en tant que piègeur des radicaux. La faisabilité des ultrasons pour dégrader la BF dans l'eau naturelle a également été examinée. Les résultats obtenus ont montré que l'irradiation par les ultrasons (600 kHz) est une technique efficace pour éliminer la BF. Il a été constaté que le taux de dégradation initiale de la BF augmentait avec la concentration initiale de colorant dans la plage de 1 à 15 mg L^{-1} et la température du liquide dans l'intervalle de 25 à 35 °C. Le taux de dégradation initiale a été multiplié par 2,8 lorsque la puissance délivrée est passée de 30 à 90 W. À l'exception de l'effet de relargage, la présence de sels, même à forte concentration, n'a pratiquement aucun effet significatif sur l'efficacité de l'élimination de la BF, ce qui rend le traitement par ultrasons une technique prometteuse pour éliminer les polluants organiques des eaux industrielles et naturelles. La présence d'alcool tert-butyle dans un rapport massique de 1: 1 (BF: alcool) inhibait considérablement le taux de dégradation de la BF, garantissant que le radical hydroxyle était la principale espèce impliquée dans la dégradation de ce composé.

Chadi et al., 2018 ont étudié la dégradation de bleu de toluidine (BT) sous irradiation ultrasonore à haute fréquence. Pour cela ils ont caractérisé et appliqué un champ de cavitation induit dans l'eau par un réacteur à ultrasons fonctionnant à 1700 kHz et 15 W. Ils ont constaté que la taille des bulles actives variait de 0,23 à $3 \mu\text{m}$ et que le nombre de bulles actives est passé de $6,1142 \times 10^8 \text{ s}^{-1} \text{ L}^{-1}$ à 25 °C à $4,464 \times 10^9 \text{ s}^{-1} \text{ L}^{-1}$ à 55 °C et que les bulles les plus actives étaient celles atteignant une température de 4000 K et une pression de 1000 atm au moment de l'effondrement. Le BT a été éliminé efficacement par ce champ de cavitation par réaction avec les radicaux hydroxyles. Le meilleur taux d'élimination de la BT a été obtenu avec une saturation en argon, mais le CO_2 a complètement supprimé le processus. Le taux de dégradation de la BT était augmenté de manière sensible avec l'augmentation de la concentration initiale en substrat et du pH de la solution, alors



que la température du liquide n'affectait pas le taux de dégradation. L'acide formique, en tant que concurrent organique, a considérablement réduit la dégradation du polluant.

Guzmanet al., 2011 ont étudié la dégradation du cristal violet (CV) par ultrasons (à 800 kHz) dans différentes conditions expérimentales. Les effets des gaz saturants (argon, dioxyde de carbone et air), de la concentration en CV ($2,45\text{--}1225\ \mu\text{mol L}^{-1}$), du pH (3–9) et de la puissance (20–80 W) ont été évalués. Les meilleures performances ont été obtenues à 80 W avec de l'argon comme gaz saturant. Le pH n'a eu aucun effet significatif. L'influence de plusieurs matrices d'eau contenant des anions (chlorure, sulfate et bicarbonate) et des cations (Fe^{2+}) sur la dégradation sonolytique du CV a également été étudiée. Aucune différence significative n'a été observée avec la présence de chlorure et de sulfate. Cependant, à une concentration relativement faible en polluant ($2,45\ \mu\text{mol L}^{-1}$), le bicarbonate avait un effet particulier: une concentration élevée en bicarbonate ($350\ \text{mmol L}^{-1}$) produisait un effet néfaste, tandis qu'une faible concentration en bicarbonate ($3\ \text{mmol L}^{-1}$) augmentait l'efficacité du processus. La présence de Fe^{2+} ($1\ \text{mmol L}^{-1}$) augmentait également la dégradation du CV ($49\ \mu\text{mol L}^{-1}$) de 32% après 180 min. Les analyses des intermédiaires par GC–MS ont conduit à l'identification de plusieurs sous-produits sonochimiques: le N, N-diméthylaminobenzène, le 4- (N, N-diméthylamino) -4 '- (N', N'-diméthylamino) benzophénone et le N , N , N ' , N'-tétraméthyl-4,4'-diaminodiphénylméthane. La présence de ces structures aromatiques a montré que la principale voie de dégradation de CV par ultrasons est liée à la réaction avec les radicaux $\cdot\text{OH}$. À la fin du traitement, ces premiers produits ont été convertis en sous-produits organiques biodégradables pouvant être facilement traités lors d'un traitement biologique ultérieur.

YAN et al., 2005 ont étudiée la dégradation sonochimique du colorant cationique le cristal violet (CV). Les effets de la concentration initiale, du pH, de l'intensité de l'énergie ultrasonore, du temps de sonication et de la température du milieu sur le processus ont été étudiés. Les résultats indiquent que le processus de dégradation ultrasonore du CV suit une réaction de premier ordre et que le processus dépend principalement de la réaction de pyrolyse. Le taux de décoloration du CV a atteint 97,8% en 50 minutes avec une concentration initiale de $30\ \text{mg L}^{-1}$, pH 8,0 et l'intensité de l'énergie ultrasonore $47,5\ \text{W cm}^{-2}$. La présence de H_2O_2 ou de magnésium lors d'une irradiation ultrasonore pourrait produire un radical $\cdot\text{OH}$, ce qui améliore la décoloration sonochimique et la dégradation du CV.



Ghodbane et al., 2009 ont étudié la dégradation sonolytique d'un colorant anthraquinonique, C.I. L'Acid Blue 25 (AB25), en phase aqueuse, par des ondes ultrasonores à haute fréquence (1700 kHz) avec une puissance acoustique de 14W. L'efficacité sonochimique du réacteur a été évaluée par dosimètre à l'iodure de potassium, réaction de Fricke et rendement de production de peroxyde d'hydrogène. Les trois méthodes étudiées montrent clairement la production d'espèces oxydantes au cours de la sonication et reflètent bien les effets sonochimiques d'une irradiation par ultrasons à haute fréquence. L'effet des paramètres opératoires telles que la concentration initiale en AB25, la température de la solution et le pH sur la dégradation de l'AB 25 ont été étudiés. De plus, l'influence de l'addition de sels sur la dégradation du colorant a été examinée. Le taux de dégradation de l'AB25 dépendait de la concentration initiale du colorant, du pH et de la température. L'ajout de sels augmente la dégradation du colorant. Des expériences menées à l'aide d'eaux distillées et naturelles ont montré que la dégradation était plus efficace dans les eaux naturelles que dans les eaux distillées. Pour augmenter l'efficacité de la dégradation d'AB 25, des expériences combinant des ultrasons avec Fe (II) ou H₂O₂ ont été menées. Fe (II) a induit la dissociation du peroxyde d'hydrogène produit par les ultrasons, conduisant à la formation des radicaux $\cdot\text{OH}$ supplémentaires qui améliorent la dégradation du colorant. La combinaison des ultrasons avec du peroxyde d'hydrogène semble être une option prometteuse pour augmenter la génération de radicaux libres. Ils ont trouvé que la concentration en peroxyde d'hydrogène joue un rôle crucial dans la détermination du degré d'amélioration obtenu pour le processus combiné. Les procédés ultrasons/H₂O₂ et ultrasons/Fe (II) ont été efficaces pour la dégradation de AB25 dans des solutions aqueuses par irradiation ultrasonore à haute fréquence.

Moumeni et al., 2012 ont étudié l'élimination du vert de malachite (VM), un colorant cationique triphénylméthane, par ultrasons à 300 kHz. Les effets de paramètres opératoires tels que la concentration initiale de colorant, la puissance des ultrasons et le pH initial sur la dégradation sonochimique ont été étudiés. La vitesse initiale de dégradation de VM et de formation de peroxyde d'hydrogène en fonction de la concentration initiale a été déterminée. Les résultats obtenus montrent que le taux de dégradation augmente avec l'augmentation de la concentration initiale de colorant jusqu'à un plateau. Le taux de formation de peroxyde d'hydrogène diminue avec l'augmentation de la concentration en substrat et atteint un minimum, suivi d'un taux de production presque constant pour les concentrations plus élevées de VM. Le mécanisme de dégradation dominant est la réaction du substrat avec les radicaux $\cdot\text{OH}$ à la fois à l'interface de bulle liquide-gaz et dans la solution. Ils



ont trouvé que la dégradation sonochimique de VM se produit via deux processus compétitifs: la N-déméthylation et la destruction de la structure conjuguée. Le taux de dégradation augmentait proportionnellement avec l'augmentation de la puissance ultrasonore, mais diminuait avec l'augmentation de la valeur initiale du pH de 2 à 7. En présence de 10 mg L^{-1} de Fe (II), le taux de dégradation initiale du VM devenait deux fois plus important pour une concentration initiale de colorant de 5 mg L^{-1} et 1,5 fois supérieure pour une concentration initiale du substrat de 10 mg L^{-1} .

Rayarothet al., 2017 ont étudié la dégradation sonolytique de la decoomassie brillant bleu (CBB), dans l'eau pure ainsi que dans l'eau de rivière. Dans le cas de l'eau pure, une dégradation de 90% a été obtenue après 30 min de sonication (fréquence de 350 kHz, puissance de 60 W), alors que dans l'eau de rivière, la même efficacité n'a été atteinte qu'au bout de 90 min. La dégradation a également été effectuée en présence de diverses concentrations d'ions inorganiques ($10\text{-}100 \text{ mg L}^{-1}$), tels que les ions chlorure, sulfate, nitrate, bicarbonate et carbonate, détectés dans l'échantillon d'eau de rivière. Une concentration plus élevée en chlorure accentuait la dégradation due au mécanisme de relargage. L'amélioration de la dégradation en présence de nitrate est principalement due à la variation du potentiel de surface à l'interface de la bulle de cavitation. Les ions bicarbonate et carbonate ont amélioré la dégradation en raison de l'implication des radicaux carbonate. Un mécanisme de dégradation possible est proposé en fonction du profil du produit déterminé par LC-MS. La faible efficacité de dégradation dans l'eau de rivière par rapport à celle de l'eau pure est probablement due à l'augmentation du taux de dissolution des bulles ou de la fuite des bulles (effet de dégazage), et au piégeage des $\cdot\text{OH}$ par la matière organique (demande chimique élevée en oxygène (DCO)).

Ferkous et al., 2015 ont étudié la dégradation sonochimique du naphthol bleu noir (NBN), un colorant acide diazoïque, dans l'eau. Les effets de plusieurs paramètres opératoires tels que la concentration initiale en NBN, l'intensité acoustique, la fréquence ultrasonore, la nature du gaz dissous et le pH de la solution sur la dégradation du colorant ont été effectués. Les résultats obtenus ont montré que les ultrasons dégradaient complètement le NBN (5 mg L^{-1}) après 45 min de sonication et que la plus grande partie de la demande chimique en oxygène était éliminée après 90 min de traitement. Il a été constaté que le taux initial de dégradation sonolytique augmentait avec l'augmentation de la concentration initiale de NBN. L'adaptation des données expérimentales par un modèle de cinétique de Langmuir hétérogène a montré que le NBN se dégradait principalement au niveau de la région interfaciale de la bulle par attaque de radicaux hydroxyles ($\cdot\text{OH}$). Le taux de



dégradation du colorant augmentait considérablement avec l'intensité acoustique dans la plage de 0,44 à 3,58 W cm⁻² et diminuait avec la fréquence dans la plage de 585 à 1140 kHz. La vitesse de dégradation de la NBN a diminué dans l'ordre de : Ar > air > N₂. La dégradation significative a été obtenue dans des conditions acides (pH=2) où la vitesse de dégradation initial était supérieure à 1,37 et à 1,66 que celui observé à pH=6 et pH=10, respectivement.

X. Conclusion

Dans ce chapitre, une synthèse bibliographique sur les colorants est réalisée, concernant les méthodes de traitement des eaux, les procédés d'oxydation avancée (POA) utilisés dans cette thèse et les travaux publiés sur la dégradation des polluants organiques et plus précisément : les colorants textiles. Cette étude bibliographiquement en évidence les dangers, les risques et les problèmes environnementaux causés par cette pollution, et la nécessité de la dépollution de ces eaux usées contenant ces polluants.

Dans ce chapitre nous avons aussi discuté et démontré le pouvoir oxydant des radicaux hydroxyles qui pouvaient dégrader efficacement la quasi-totalité des polluants organiques persistant à cause de leur pouvoir oxydant très élevé et de leur non sélectivité vis-à-vis des micropolluants organiques en milieu aqueux. Ces radicaux peuvent être générés par divers processus photochimiques, sonochimique, électrique et catalytique (Fenton et autres métaux de transition), etc. cette réactivité très élevée initie un mécanisme radicalaire par trois modes d'action : addition électrophile, abstraction d'atome d'hydrogène et transfert électronique et conduit à la fin à la minéralisation en eau, CO₂ et acide inorganique.

La production de ces entités radicalaires par différentes techniques et leur efficacité en terme de dépollution peuvent être affectée par plusieurs paramètres en milieu réactionnel comme le pH de la solution, la concentration du polluant, l'intensité d'irradiation, la présence des oxydants, des piègeurs des radicaux libres et des ions inorganiques, etc.

Et à la fin de cette recherche bibliographique nous avons donné quelques exemples des travaux antérieurs sur la dégradation des colorants par quelques procédés d'oxydation avancée telle que la photocatalyse hétérogène et la sonolyse.



XI. Références Chapitre I :

Abbasi, Mahmood, and Nima Razzaghi Asl. "Sonochemical degradation of Basic Blue 41 dye assisted by nanoTiO₂ and H₂O₂." *Journal of hazardous materials* 153, no. 3 (2008): 942-947.

Abdullah, Mohammad, Gary KC Low, and Ralph W. Matthews. "Effects of common inorganic anions on rates of photocatalytic oxidation of organic carbon over illuminated titanium dioxide." *Journal of Physical Chemistry* 94, no. 17 (1990): 6820-6825.

Abu Tariq M., M. Faisal, M. Muneera, and D. Bahnemann. "Photochemical reactions of a few selected pesticides derivatives and other priority organic pollutants in aqueous suspensions of titanium dioxide." *J. Mol. Catal. A: Chem* 265 (2007): 231-236.

Ahmed, Saber, M. G. Rasul, R. Brown, and M. A. Hashib. "Influence of parameters on the heterogeneous photocatalytic degradation of pesticides and phenolic contaminants in wastewater: a short review." *Journal of Environmental Management* 92, no. 3 (2011): 311-330.

Ahn, K. H., K. Y. Park, S. K. Maeng, K. G. Song, K. P. Kim, S. H. Lee, and J. H. Kweon. "Color removal and disinfection with UV/H₂O₂ system for wastewater reclamation and reuse." *Water Science and Technology: Water Supply* 5, no. 1 (2005): 51-57.

Al-Sayyed, Ghassan, Jean-Christophe D'Oliveira, and Pierre Pichat. "Semiconductor-sensitized photodegradation of 4-chlorophenol in water." *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 58, no. 1 (1991): 99-114.

Alaton, Idil Arslan, Isil Akmehmet Balcioglu, and Detlef W. Bahnemann. "Advanced oxidation of a reactive dyebath effluent: comparison of O₃, H₂O₂/UV-C and TiO₂/UV-A processes." *Water Research* 36, no. 5 (2002): 1143-1154.

Alivisatos, A. Paul. "Perspectives on the physical chemistry of semiconductor nanocrystals." *The Journal of Physical Chemistry* 100, no. 31 (1996): 13226-13239.

Amalric, Laurence, Chantal Guillard, Emanuelle Blanc-Brude, and Pierre Pichat. "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* 30, no. 5 (1996): 1137-1142.

Ameen, Sadia, Hyung-Kee Seo, M. Shaheer Akhtar, and Hyung Shik Shin. "Novel graphene/polyaniline nanocomposites and its photocatalytic activity toward the degradation of rose Bengal dye." *Chemical engineering journal* 210 (2012): 220-228.

Ameta, J., A. Kumar, R. Ameta, V. K. Sharma, and S. C. Ameta. "Synthesis and characterization of CeFeO₃ photocatalyst used in photocatalytic bleaching of gentian violet." *Journal of the Iranian Chemical Society* 6, no. 2 (2009): 293-299.

Andreozzi, Roberto, Vincenzo Caprio, Amedeo Insola, and Raffaele Marotta. "Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery." *Catalysis today* 53, no. 1 (1999): 51-59.

ANGELINI, Luciana G., BERTOLI, Alessandra, ROLANDELLI, Sabina & Pistelli, L. Agronomic potential of Reseda luteola L. as new crop for natural dyes in textiles production. *Industrial Crops and Products*, vol. 17, no 3 (2003) p. 199-207.



Anjaneyulu, Y., N. Sreedhara Chary, and D. Samuel Suman Raj. "Decolourization of industrial effluents–available methods and emerging technologies–a review." *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology* 4, no. 4 (2005): 245-273.

Antonopoulou, M., E. Evgenidou, D. Lambropoulou, and I. Konstantinou. "A review on advanced oxidation processes for the removal of taste and odor compounds from aqueous media." *Water research* 53 (2014): 215-234.

APHA, Standard Methods for Water and Wastewater Analysis, 21st edition, Washington DC, USA, (2003).

Arpac, E., F. Sayilkan, M. Asiltürk, P. Tatar, Nadir Kiraz, and H. Sayilkan. "Photocatalytic performance of Sn-doped and undoped TiO₂ nanostructured thin films under UV and vis-lights." *Journal of hazardous materials* 140, no. 1-2 (2007): 69-74.

Arslan, Idil, Isil Akmehmet Balcioglu, Tuula Tuhkanen, and Detlef Bahnemann. "H₂O₂/UV-C and Fe²⁺/H₂O₂/UV-C versus TiO₂/UV-a treatment for reactive dye wastewater." *Journal of Environmental Engineering* 126, no. 10 (2000): 903-911.

Arslan, Idil, and Isil Akmehmet Balcioglu. "Advanced oxidation of raw and biotreated textile industry wastewater with O₃, H₂O₂/UV-C and their sequential application." *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 76, no. 1 (2001): 53-60.

Augugliaro, Vincenzo, Claudio Baiocchi, Alessandra Bianco Prevot, Elisa García-López, Vittorio Loddo, Sixto Malato, Giuseppe Marci, Leonardo Palmisano, Marco Pazzi, and Edmondo Pramauro. "Azo-dyes photocatalytic degradation in aqueous suspension of TiO₂ under solar irradiation." *Chemosphere* 49, no. 10 (2002): 1223-1230.

Augustynski, Jan. "The role of the surface intermediates in the photoelectrochemical behaviour of anatase and rutile TiO₂." *Electrochimica Acta* 38, no. 1 (1993): 43-46.

Avasarala, Balaram Kiran, Siva Rao Tirukkovalluri, and Sreedhar Bojja. "Synthesis, characterization and photocatalytic activity of alkaline earth metal doped titania." (2010).49A:1189–1196.

Azam, Aleboye, and Aleboye Hamid. "Effects of gap size and UV dosage on decolorization of CI Acid Orange 7 by UV/H₂O₂ process." *Journal of hazardous materials* 133, no. 1-3 (2006): 167-171.

Azizi, Soulef. "Photooxydation de l'isoproturon 3-(4-isopropyl phényle)-1, 1-diméthyl urée) par des espèces réactives intervenant en photocatalyse en solution aqueuse." (2009).

Azizian, Saeid. "Kinetic models of sorption: a theoretical analysis." *Journal of colloid and Interface Science* 276, no. 1 (2004): 47-52.

Axelsson, Anna-Karin, and Lawrence J. Dunne. "Mechanism of photocatalytic oxidation of 3, 4-dichlorophenol on TiO₂ semiconductor surfaces." *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 144, no. 2-3 (2001): 205-213.

Bahnemann, Detlef. "Photocatalytic water treatment: solar energy applications." *Solar energy* 77, no. 5 (2004): 445-459.

Bahnemann, D. W., S. N. Kholuiskaya, R. Dillert, A. I. Kulak, and A. I. Kokorin. "Photodestruction of dichloroacetic acid catalyzed by nano-sized TiO₂ particles." *Applied Catalysis B: Environmental* 36, no. 2 (2002): 161-169.

Bahnemann, Detlef W., Claudius Kormann, and Michael R. Hoffmann. "Preparation and characterization of quantum size zinc oxide: a detailed spectroscopic study." *Journal of physical chemistry* 91, no. 14 (1987): 3789-3798.



- Barclay, Susan, and Chris Buckley.** "Waste Minimization Guide for the Textile Industry." *A Step Towards Cleaner Production* 1 (2000).
- Barden, Timothy C.** "Indoles: Industrial, agricultural and over-the-counter uses." In *Heterocyclic Scaffolds II.*, pp. 31-46. Springer, Berlin, Heidelberg, 2010..
- BARKA N.**, (2008).L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO₂ supporté.Thèse Université Ibn zohr Agadir, N°65, p40-65.
- Bauer, Christophe, Patrice Jacques, and André Kalt.** "Photooxidation of an azo dye induced by visible light incident on the surface of TiO₂." *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 140, no. 1 (2001): 87-92.
- Behnajady, M. A., N. Modirshahla, and M. Shokri.** "Photodestruction of Acid Orange 7 (AO7) in aqueous solutions by UV/H₂O₂: influence of operational parameters." *Chemosphere* 55, no. 1 (2004): 129-134.
- Bekbölet, M., Z. Boyacioglu, and B. Özkaraova.** "The influence of solution matrix on the photocatalytic removal of color from natural waters." *Water Science and Technology* 38, no. 6 (1998): 155-162.
- Bendjabeur, Seyfeddine, Razika Zouaghi, O. N. H. Kaabeche, and Tahar Sehili.** "Parameters Affecting Adsorption and Photocatalytic Degradation Behavior of Gentian Violet under UV Irradiation with Several Kinds of TiO₂ as a Photocatalyst." *International Journal of Chemical Reactor Engineering* 15, no. 4 (2017).
- Bhatkhande, Dhananjay S., Sanjay P. Kamble, Sudhir B. Sawant, and Vishwas G. Pangarkar.** "Photocatalytic and photochemical degradation of nitrobenzene using artificial ultraviolet light." *Chemical Engineering Journal* 102, no. 3 (2004): 283-290.
- Bideau, Mr, B. Claudel, C. Dubien, L. Faure, and H. Kazouan.** "On the "immobilization" of titanium dioxide in the photocatalytic oxidation of spent waters." *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 91, no. 2 (1995): 137-144.
- Blaise, C., G. Sergy, P. Wellis, N. Bermingham, and R. Van Coillie.** "Biological testing—Development, application, and trends in Canadian environmental protection laboratories." *Environmental Toxicology* 3, no. 4 (1988): 385-406.
- Blake, D.M.** Bibliography of Work on the Heterogeneous Photocatalytic Removal of Hazardous Compounds from Water and Air; National Renewable Energy Laboratory: Denver, CO, USA, 2001; pp. 1–158.
- Blake, Daniel M., John Webb, Craig Turchi, and Kimberly Magrini.** "Kinetic and mechanistic overview of TiO₂-photocatalyzed oxidation reactions in aqueous solution." *Solar Energy Materials* 24, no. 1-4 (1991): 584-593.
- Braun, Juergen H., Andrejs Baidins, and Robert E. Marganski.** "TiO₂ pigment technology: a review." *Progress in organic coatings* 20, no. 2 (1992): 105-138.
- Brezova, V., A. Staško, and E. Lapčík Jr.** "Electron paramagnetic resonance study of photogenerated radicals in titanium dioxide powder and its aqueous suspensions." *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 59, no. 1 (1991): 115-121.
- Bouanimba, Nour, Razika Zouaghi, Nassima Laid, and Tahar Sehili.** "Factors influencing the photocatalytic decolorization of Bromophenol blue in aqueous solution with different types of TiO₂ as photocatalysts." *Desalination* 275, no. 1-3 (2011): 224-230.
- Bouanimba, Nour, Nassima Laid, Razika Zouaghi, and Tahar Sehili.** "Effect of pH and inorganic salts on the photocatalytic decolorization of methyl orange in the presence of TiO₂ P25 and PC500." *Desalination and Water Treatment* 53, no. 4 (2015): 951-963.



- Bouras, Panagiotis, Elias Stathatos, Panagiotis Lianos, and Christos Tsakiroglou.** "Photodegradation of Basic Blue by highly efficient nanocrystalline titania films." *Applied Catalysis B: Environmental* 51, no. 4 (2004): 275-281.
- Boutiti, Ameer, Razika Zouaghi, Seyf Eddine Bendjabeur, Sylvie Guittonneau, and Tahar Sehili.** "Photodegradation of 1-hexyl-3-methylimidazolium by UV/H₂O₂ and UV/TiO₂: Influence of pH and chloride." *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 336 (2017): 164-169.
- Bull, RANDY A., and JACK D. Zeff.** "Hydrogen peroxide in advanced oxidation processes for treatment of industrial process and contaminated groundwater." In *First Int. Symposium: Chemical Oxidation, Tech. For the 90s Nashville, Tennessee*. Eckenfelder, WW, Bowers, AR, Roth, JA, (Eds.), vol. 26. 1991.
- Buchanan, W., F. Roddick, N. Porter, and M. Drikas.** "Fractionation of UV and VUV pretreated natural organic matter from drinking water." *Environmental science & technology* 39, no. 12 (2005): 4647-4654.
- Burns, Robert A., John C. Crittenden, David W. Hand, Volker H. Selzer, Lawrence L. Sutter, and Salman R. Salman.** "Effect of inorganic ions in heterogeneous photocatalysis of TCE." *Journal of Environmental Engineering* 125, no. 1 (1999): 77-85.
- Carberry, J. B., and T. M. Benzing.** "Peroxide pre-oxidation of recalcitrant toxic waste to enhance biodegradation." *Water Science and Technology* 23, no. 1-3 (1991): 367-376.
- Calabro, V., G. Pantano, M. Kang, R. Molinari, and E. Drioli.** "Experimental study on integrated membrane processes in the treatment of solutions simulating textile effluents. Energy and exergy analysis." *Desalination* 78, no. 2 (1990): 257-277.
- Carp, Oana, Carolien L. Huisman, and Armin Reller.** "Photoinduced reactivity of titanium dioxide." *Progress in solid state chemistry* 32, no. 1-2 (2004): 33-177.
- Carneiro, Joana T., Tom J. Savenije, Jacob A. Moulijn, and Guido Mul.** "Toward a physically sound structure-activity relationship of TiO₂-based photocatalysts." *The Journal of Physical Chemistry C* 114, no. 1 (2009): 327-332.
- Chadi, Nor Elhouda, Slimane Merouani, and Oualid Hamdaoui.** "Characterization and application of a 1700-kHz acoustic cavitation field for water decontamination: a case study with toluidine blue." *Applied Water Science* 8, no. 6 (2018): 160.
- Chakrabarti, Sampa, and Binay K. Dutta.** "Photocatalytic degradation of model textile dyes in wastewater using ZnO as semiconductor catalyst." *Journal of hazardous materials* 112, no. 3 (2004): 269-278.
- Chakraborty, J. N., ed.** *Fundamentals and practices in colouration of textiles*. CRC Press, 2015.
- Chan, Samuel Hong Shen, Ta Yeong Wu, Joon Ching Juan, and Chee Yang Teh.** "Recent developments of metal oxide semiconductors as photocatalysts in advanced oxidation processes (AOPs) for treatment of dye waste-water." *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* 86, no. 9 (2011): 1130-1158.
- Chaudhuri, Swades K., and Babita Sur.** "Oxidative decolorization of reactive dye solution using fly ash as catalyst." *Journal of environmental engineering* 126, no. 7 (2000): 583-594.
- Chen, Jian, David F. Ollis, Wim H. Rulkens, and Harry Bruning.** "Photocatalyzed oxidation of alcohols and organochlorides in the presence of native TiO₂ and metallized TiO₂ suspensions. Part (I): photocatalytic activity and pH influence." *Water Research* 33, no. 3 (1999): 661-668.



- Chen, Jian, David F. Ollis, Wim H. Rulkens, and Harry Bruning.** "Photocatalyzed oxidation of alcohols and organochlorides in the presence of native TiO₂ and metallized TiO₂ suspensions. Part (II): photocatalytic mechanisms." *Water Research* 33, no. 3 (1999): 669-676.
- Chen, J. Paul, and Lin Wang.** "Characterization of metal adsorption kinetic properties in batch and fixed-bed reactors." *Chemosphere* 54, no. 3 (2004): 397-404.
- Chen, Xiaobo, Yongbing Lou, Smita Dayal, Xiaofeng Qiu, Robert Krolicki, Clemens Burda, Chengfang Zhao, and James Becker.** "Doped semiconductor nanomaterials." *Journal of nanoscience and nanotechnology* 5, no. 9 (2005): 1408-1420.
- Chen, H. Y., O. Zahraa, and M. Bouchy.** "Inhibition of the adsorption and photocatalytic degradation of an organic contaminant in an aqueous suspension of TiO₂ by inorganic ions." *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 108, no. 1 (1997): 37-44.
- Chiavola, Agostina.** "Textiles." *Water Environment Research* 81, no. 10 (2009): 1696-1730.
- Choi, Hyeok, Elias Stathatos, and Dionysios D. Dionysiou.** "Photocatalytic TiO₂ films and membranes for the development of efficient wastewater treatment and reuse systems." *Desalination* 202, no. 1-3 (2007): 199-206.
- Choi, Wonyong, Andreas Termin, and Michael R. Hoffmann.** "The role of metal ion dopants in quantum-sized TiO₂: correlation between photoreactivity and charge carrier recombination dynamics." *The Journal of Physical Chemistry* 98, no. 51 (1994): 13669-13679.
- Chong, Meng Nan, Bo Jin, Christopher WK Chow, and Chris Saint.** "Recent developments in photocatalytic water treatment technology: a review." *Water research* 44, no. 10 (2010): 2997-3027.
- Christie, Robert M.** *Colour chemistry*. Royal Society of Chemistry, 2001.
- Christie, Robert M.** *Environmental aspects of textile dyeing*. Elsevier, 2007.
- Chu, W., and C. C. Wong.** "The photocatalytic degradation of dicamba in TiO₂ suspensions with the help of hydrogen peroxide by different near UV irradiations." *Water research* 38, no. 4 (2004): 1037-1043.
- Clarke, N., and G. Knowles.** "High purity water using H₂O₂ and UV radiation." (1982).
- Comparelli, Roberto, E. Fanizza, M. L. Curri, P. D. Cozzoli, G. Mascolo, and A. Agostiano.** "UV-induced photocatalytic degradation of azo dyes by organic-capped ZnO nanocrystals immobilized onto substrates." *Applied Catalysis B: Environmental* 60, no. 1-2 (2005): 1-11.
- Crittenden, John C., Shumin Hu, David W. Hand, and Sarah A. Green.** "A kinetic model for H₂O₂/UV process in a completely mixed batch reactor." *Water research* 33, no. 10 (1999): 2315-2328.
- Daneshvar, Nezamaddin, Darioush Salari, and A. R. Khataee.** "Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water on ZnO as an alternative catalyst to TiO₂." *Journal of photochemistry and photobiology A: chemistry* 162, no. 2-3 (2004): 317-322.
- Daneshvar, N., M. Rabbani, N. Modirshahla, and M. A. Behnajady.** "Photooxidative degradation of Acid Red 27 in a tubular continuous-flow photoreactor: influence of operational parameters and mineralization products." *Journal of hazardous materials* 118, no. 1-3 (2005): 155-160.
- Das, Laboni, Suchandra Chatterjee, Devidas B. Naik, and Soumyakanti Adhikari.** "Role of surfactant derived intermediates in the efficacy and mechanism for radiation chemical degradation of a hydrophobic azo dye, 1-phenylazo-2-naphthol." *Journal of hazardous materials* 298 (2015): 19-27.



- Davis, Robert J., John L. Gainer, Gilbert O'Neal, and I-Wen Wu.** "Photocatalytic decolorization of wastewater dyes." *Water Environment Research* 66, no. 1 (1994): 50-53.
- De Visscher, Alex, and Herman Van Langenhove.** "Sonochemistry of organic compounds in homogeneous aqueous oxidising systems." *Ultrasonics sonochemistry* 5, no. 3 (1998): 87-92.
- Demirbas, Ayhan.** "Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: a review." *Journal of hazardous materials* 157, no. 2-3 (2008): 220-229.
- Di Paola, Agatino, Elisa García-López, Giuseppe Marcì, and Leonardo Palmisano.** "A survey of photocatalytic materials for environmental remediation." *Journal of hazardous materials* 211 (2012): 3-29.
- Doll, Tusnelda E., and Fritz H. Frimmel.** "Kinetic study of photocatalytic degradation of carbamazepine, clofibric acid, iomeprol and iopromide assisted by different TiO₂ materials—determination of intermediates and reaction pathways." *Water research* 38, no. 4 (2004): 955-964.
- Dong, Weiyang, Yaojun Sun, Qingwei Ma, Li Zhu, Weiming Hua, Xinchun Lu, Guoshun Zhuang, Shicheng Zhang, Zhigang Guo, and Dongyuan Zhao.** "Excellent photocatalytic degradation activities of ordered mesoporous anatase TiO₂-SiO₂ nanocomposites to various organic contaminants." *Journal of hazardous materials* 229 (2012): 307-320.
- DOW, FILMTEC™ Reverse Osmosis Membranes Technical Manual.** Retrieved from www.dowwaterandprocess.com, (2012).
- Dwyer, Jason, Lydia Kavanagh, and Paul Lant.** "The degradation of dissolved organic nitrogen associated with melanoidin using a UV/H₂O₂ AOP." *Chemosphere* 71, no. 9 (2008): 1745-1753.
- Dzombak, David A., and François MM Morel.** "Sorption of cadmium on hydrous ferric oxide at high sorbate/sorbent ratios: equilibrium, kinetics, and modeling." *Journal of Colloid and Interface Science* 112, no. 2 (1986): 588-598.
- El-Bahy, Zeinhom M., Adel A. Ismail, and Reda M. Mohamed.** "Enhancement of titania by doping rare earth for photodegradation of organic dye (Direct Blue)." *Journal of Hazardous Materials* 166, no. 1 (2009): 138-143.
- El-Ghenymy, Abdellatif, Francesc Centellas, Rosa María Rodríguez, Pere Lluís Cabot, José Antonio Garrido, Ignasi Sirés, and Enric Brillas.** "Comparative use of anodic oxidation, electro-Fenton and photoelectro-Fenton with Pt or boron-doped diamond anode to decolorize and mineralize Malachite Green oxalate dye." *Electrochimica Acta* 182 (2015): 247-256.
- Ertugay, Nese, and Filiz Nuran Acar.** "Sonocatalytic degradation of Direct Blue 71 azo dye at the presence Zero-Valent Iron (ZVI)." *Desalination and water treatment* 51, no. 40-42 (2013): 7570-7576.
- Eskandarloo, Hamed, Alireza Badieli, and Mohammad A. Behnajady.** "Study of the effect of additives on the photocatalytic degradation of a triphenylmethane dye in the presence of immobilized TiO₂/NiO nanoparticles: artificial neural network modeling." *Industrial & Engineering Chemistry Research* 53, no. 17 (2014): 6881-6895.
- Ferkous, Hamza, Oualid Hamdaoui, and Slimane Merouani.** "Sonochemical degradation of naphthol blue black in water: Effect of operating parameters." *Ultrasonics sonochemistry* 26 (2015): 40-47.
- Fox, Marye Anne, and Maria T. Dulay.** "Heterogeneous photocatalysis." *Chemical reviews* 93, no. 1 (1993): 341-357.
- Frimmel, Fritz H.** "Photochemical aspects related to humic substances." *Environment International* 20, no. 3 (1994): 373-385.



- Fujishima, Akira, and Kenichi Honda.** "Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode." *nature* 238, no. 5358 (1972): 37.
- Fujishima, Akira, Tata N. Rao, and Donald A. Tryk.** "Titanium dioxide photocatalysis." *Journal of photochemistry and photobiology C: Photochemistry reviews* 1, no. 1 (2000): 1-21.
- Gailliez-Degremont, Emmanuelle.** "Polyamines adsorbées sur silice: caractérisation physico-chimique: application au traitement des eaux." PhD diss., Lille 1, 1996.
- García-Montaño, Julia, Xavier Domenech, José A. García-Hortal, Francesc Torrades, and Jose Peral.** "The testing of several biological and chemical coupled treatments for Cibacron Red FN-R azo dye removal." *Journal of hazardous materials* 154, no. 1-3 (2008): 484-490.
- Gaya, Umar Ibrahim, and Abdul Halim Abdullah.** "Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: a review of fundamentals, progress and problems." *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 9, no. 1 (2008): 1-12.
- Georgiou, D., P. Melidis, A. Aivasidis, and K. Gimouhopoulos.** "Degradation of azo-reactive dyes by ultraviolet radiation in the presence of hydrogen peroxide." *Dyes and pigments* 52, no. 2 (2002): 69-78.
- Ghodbane, Houria, and Oualid Hamdaoui.** "Degradation of Acid Blue 25 in aqueous media using 1700 kHz ultrasonic irradiation: ultrasound/Fe (II) and ultrasound/H₂O₂ combinations." *Ultrasonics sonochemistry* 16, no. 5 (2009): 593-598.
- Glaze, William H., Joon-Wun Kang, and Douglas H. Chapin.** "The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation." (1987): 335-352.
- Glaze, William H., and Joon Wun Kang.** "Advanced oxidation processes. Description of a kinetic model for the oxidation of hazardous materials in aqueous media with ozone and hydrogen peroxide in a semibatch reactor." *Industrial & engineering chemistry research* 28, no. 11 (1989): 1573-1580.
- Ge, Jiantuan, and Jiuhui Qu.** "RETRACTED: Ultrasonic irradiation enhanced degradation of azo dye on MnO₂." (2004): 133-140.
- Gregory, P., and P. F. Gordon.** "Organic chemistry in colour." (1983): 200-208.
- Gogate, Parag R., and Aniruddha B. Pandit.** "A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions." *Advances in Environmental Research* 8, no. 3-4 (2004): 501-551.
- Gogniat, Gaëtan, Melilotus Thyssen, Michel Denis, Cesar Pulgarin, and Sam Dukan.** "The bactericidal effect of TiO₂ photocatalysis involves adsorption onto catalyst and the loss of membrane integrity." *FEMS microbiology letters* 258, no. 1 (2006): 18-24.
- Gomathi Devi, L., and G. M. Krishnaiah.** "Photocatalytic degradation of p- aminoazobenzene and p- hydroxyazobenzene using various heat treated TiO₂ photocatalysts." *Journal of Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry* 121, no. 2 (1999): 141-145.
- Gong, Wen-Juan, Hui-Wang Tao, Guo-Li Zi, Xiao-Yun Yang, Ya-Li Yan, Bin Li, and Jia-Qiang Wang.** "Visible light photodegradation of dyes over mesoporous titania prepared by using chrome azurol S as template." *Research on Chemical Intermediates* 35, no. 6-7 (2009): 751.



- González, Antonia Sandoval, and Susana Silva Martínez.** "Study of the sonophotocatalytic degradation of basic blue 9 industrial textile dye over slurry titanium dioxide and influencing factors." *ultrasonics sonochemistry* 15, no. 6 (2008): 1038-1042.
- Grätzel, Michael.** "Photoelectrochemical cells." *nature* 414, no. 6861 (2001): 338.
- Grätzel, Michael.** "Conversion of Sunlight to Electric Power by Nanocrystalline Dye Sensitized Solar Cells." *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 164 (2004): 3-14.
- Grätzel, Michael.** "Dye-sensitized solid-state heterojunction solar cells." *Mrs Bulletin* 30, no. 1 (2005): 23-27.
- Grätzel, Michael, and Russell F. Howe.** "Electron paramagnetic resonance studies of doped titanium dioxide colloids." *Journal of Physical Chemistry* 94, no. 6 (1990): 2566-2572.
- Greenwood, Norman Neill, and Alan Earnshaw.** "Chemistry of the Elements." (1984).
- Grzechulska, Joanna, and Antoni Waldemar Morawski.** "Photocatalytic decomposition of azo-dye acid black 1 in water over modified titanium dioxide." *Applied Catalysis B: Environmental* 36, no. 1 (2002): 45-51.
- Guignard, D.** L'essentiel de la cinétique et de la thermodynamique chimique, Edition Eyrolles, 85-96, Paris, 1992.
- Guillard, Chantal, Hinda Lachheb, Ammar Houas, Mohamed Ksibi, Elimame Elaloui, and Jean-Marie Herrmann.** "Influence of chemical structure of dyes, of pH and of inorganic salts on their photocatalytic degradation by TiO₂ comparison of the efficiency of powder and supported TiO₂." *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 158, no. 1 (2003): 27-36.
- Guillard, Chantal, Eric Puzenat, Hinda Lachheb, Ammar Houas, and Jean-Marie Herrmann.** "Why inorganic salts decrease the TiO₂ photocatalytic efficiency." *International Journal of Photoenergy* 7, no. 1 (2005): 1-9.
- Gupta, V. K.** "Suhas, 2009. Application of low-cost adsorbents for dye removal ea review." *J. Environ. Manage* 90: 231.
- Gupta, Ashish, Deoram V. Nandanwar, and Sanjay R. Dhakate.** "Electrospun self-assembled ZnO nanofibers structures for photocatalytic activity in natural solar radiations to degrade acid fuchsin dye." *Adv. Mater. Lett* 6, no. 8 (2015): 706-710.
- Guzman-Duque, Fernando, Christian Pétrier, Cesar Pulgarin, Gustavo Peñuela, and Ricardo A. Torres-Palma.** "Effects of sonochemical parameters and inorganic ions during the sonochemical degradation of crystal violet in water." *Ultrasonics sonochemistry* 18, no. 1 (2011): 440-446.
- Habibi, Mohammad Hossein, Ali Hassanzadeh, and Shahla Mahdavi.** "The effect of operational parameters on the photocatalytic degradation of three textile azo dyes in aqueous TiO₂ suspensions." *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 172, no. 1 (2005): 89-96.
- Hameed, A., and M. A. Gondal.** "Laser induced photocatalytic generation of hydrogen and oxygen over NiO and TiO₂." *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 219, no. 1 (2004): 109-119.
- Hansen, Kamilla Marie Speht, Aikaterini Spiliotopoulou, Ravi Kumar Chhetri, Kai Bester, and Henrik Rasmus Andersen.** "Ozonation for degradation of pharmaceutical of hospital wastewater." In *22nd IOA World Congress and Exhibition*. 2015.
- Haroune, Lounes, Maria Salaun, Alain Ménard, Claude Y. Legault, and Jean-Philippe Bellenger.** "Photocatalytic degradation of carbamazepine and three derivatives using TiO₂ and ZnO: Effect of pH, ionic strength, and natural organic matter." *Science of the Total Environment* 475 (2014): 16-22.



- Hashimoto, Kazuhito, Hiroshi Irie, and Akira Fujishima.** "TiO₂ photocatalysis: a historical overview and future prospects." *Japanese journal of applied physics* 44, no. 12R (2005): 8269.
- Hasnat, M. A., I. A. Siddiquey, and A. Nuruddin.** "Comparative photocatalytic studies of degradation of a cationic and an anionic dye." *dyes and Pigments* 66, no. 3 (2005): 185-188.
- Herrmann, Jean Marie.** "Heterogeneous photocatalysis: state of the art and present applications In honor of Pr. RL Burwell Jr.(1912–2003), Former Head of Ipatieff Laboratories, Northwestern University, Evanston (Ill)." *Topics in Catalysis* 34, no. 1-4 (2005): 49-65.
- Herrmann, Jean Marie, Chantal Guillard, M. Arguello, Ana Agüera, Ana Tejedor, Luis Piedra, and Amadeo Fernandez-Alba.** "Photocatalytic degradation of pesticide pirimiphos-methyl: Determination of the reaction pathway and identification of intermediate products by various analytical methods." *Catalysis Today* 54, no. 2-3 (1999): 353-367.
- Hesham, Abd El-Latif, Rong Qi, and Min Yang.** "Comparison of bacterial community structures in two systems of a sewage treatment plant using PCR-DGGE analysis." *Journal of Environmental Sciences* 23, no. 12 (2011): 2049-2054.
- Hoffmann, Michael R., Scot T. Martin, Wonyong Choi, and Detlef W. Bahnemann.** "Environmental applications of semiconductor photocatalysis." *Chemical reviews* 95, no. 1 (1995): 69-96.
- Hoigné, Jürg.** "Inter-calibration of OH radical sources and water quality parameters." *Water Science and Technology* 35, no. 4 (1997): 1-8.
- Hoigné, J., and H. Bader.** "Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water—II: dissociating organic compounds." *Water research* 17, no. 2 (1983): 185-194.
- Hong, Xiaoting, Zhengpeng Wang, Weimin Cai, Feng Lu, Jun Zhang, Yanzhu Yang, Na Ma, and Yingjun Liu.** "Visible-light-activated nanoparticle photocatalyst of iodine-doped titanium dioxide." *Chemistry of Materials* 17, no. 6 (2005): 1548-1552.
- Houas, Ammar, Hinda Lachheb, Mohamed Ksibi, Elimame Elaloui, Chantal Guillard, and Jean-Marie Herrmann.** "Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water." *Applied Catalysis B: Environmental* 31, no. 2 (2001): 145-157.
- Huang, C. P., Chengdi Dong, and Zhonghung Tang.** "Advanced chemical oxidation: its present role and potential future in hazardous waste treatment." *Waste management* 13, no. 5-7 (1993): 361-377.
- Hunger, Klaus.** "Health and safety aspects." *Industrial dyes: Chemistry, properties, applications* (2003): 625-641.
- Hügül, Mehmet, Erol Erçağ, and Reşat Apak.** "Kinetic studies on UV-photodegradation of some chlorophenols using TiO₂ catalyst." *Journal of Environmental Science and Health, Part A* 37, no. 3 (2002): 365-383.
- Ikehata, Keisuke, and Mohamed Gamal El-Din.** "Degradation of recalcitrant surfactants in wastewater by ozonation and advanced oxidation processes: a review." *Ozone: science & engineering* 26, no. 4 (2004): 327-343.
- Ince, Nilsun H., and Gökçe Tezcanlı.** "Reactive dyestuff degradation by combined sonolysis and ozonation." *Dyes and pigments* 49, no. 3 (2001): 145-153.
- Jarman, P.,** Sonoluminescence: a discussion. *Journal of the Acoustical Society of America*, 32(11) 2005 ,pp. 1459-1462.



- Jassby, David, Jeffrey Farner Budarz, and Mark Wiesner.** "Impact of aggregate size and structure on the photocatalytic properties of TiO₂ and ZnO nanoparticles." *Environmental science & technology* 46, no. 13 (2012): 6934-6941.
- Jimmy, C. Yu, T. Y. Kwong, Q. Luo, and Zongwei Cai.** "Photocatalytic oxidation of triclosan." *Chemosphere* 65, no. 3 (2006): 390-399.
- Jin, Xian-Chun, Gao-Qiang Liu, Zheng-Hong Xu, and Wen-Yi Tao.** "Decolorization of a dye industry effluent by *Aspergillus fumigatus* XC6." *Applied microbiology and biotechnology* 74, no. 1 (2007): 239-243.
- Jing, Panpan, Jianan Li, Lining Pan, Jianbo Wang, Xiaojun Sun, and Qingfang Liu.** "Efficient photocatalytic degradation of acid fuchsin in aqueous solution using separate porous tetragonal-CuFe₂O₄ nanotubes." *Journal of hazardous materials* 284 (2015): 163-170.
- Joseph, Jiju M., Hugo Destailats, Hui-Ming Hung, and Michael R. Hoffmann.** "The sonochemical degradation of azobenzene and related azo dyes: rate enhancements via Fenton's reactions." *The Journal of Physical Chemistry A* 104, no. 2 (2000): 301-307.
- Joshi, Meenal M., Nitin K. Labhsetwar, Priti A. Mangrulkar, Saumitra N. Tijare, Sanjay P. Kamble, and Sadhana S. Rayalu.** "Visible light induced photoreduction of methyl orange by N-doped mesoporous titania." *Applied Catalysis A: General* 357, no. 1 (2009): 26-33.
- Kaur, Sumandeep, and Vasundhara Singh.** "Visible light induced sonophotocatalytic degradation of Reactive Red dye 198 using dye sensitized TiO₂." *Ultrasonics sonochemistry* 14, no. 5 (2007): 531-537.
- Kamel, M. M., Reda M. El-Shishtawy, B. M. Yusef, and H. Mashaly.** "Ultrasonic assisted dyeing: III. Dyeing of wool with lac as a natural dye." *Dyes and Pigments* 65, no. 2 (2005): 103-110.
- Kansal, S. K., M. Singh, and D. Sud.** "Studies on photodegradation of two commercial dyes in aqueous phase using different photocatalysts." *Journal of hazardous materials* 141, no. 3 (2007): 581-590.
- Karci, Akin, Idil Arslan-Alaton, Miray Bekbolet, Gul Ozhan, and Buket Alpertunga.** "H₂O₂/UV-C and Photo-Fenton treatment of a nonylphenol polyethoxylate in synthetic freshwater: Follow-up of degradation products, acute toxicity and genotoxicity." *Chemical Engineering Journal* 241 (2014): 43-51.
- Karci, Akin, Idil Arslan-Alaton, Miray Bekbolet, Gul Ozhan, and Buket Alpertunga.** "H₂O₂/UV-C and Photo-Fenton treatment of a nonylphenol polyethoxylate in synthetic freshwater: Follow-up of degradation products, acute toxicity and genotoxicity." *Chemical Engineering Journal* 241 (2014): 43-51.b
- Kassa, R. M.** (2007). Biological organic matter and nutrient removal from textile wastewater using anaerobic-aerobic bioprocess. Msc. thesis, Ethiopia: Addis Ababa University.
- Kavitha, S. K., and P. N. Palanisamy.** "Photocatalytic and sonophotocatalytic degradation of reactive red 120 using dye sensitized TiO₂ under visible light." *International Journal of Civil and Environmental Engineering* 3, no. 1 (2011): 1-6.
- Khan, Tabrez A., Ved Vati Singh, and D. Kumar.** "Removal of some basic dyes from artificial textile wastewater by adsorption on Akash Kinari coal." (2004).
- Khan, M. Alam, and O-Bong Yang.** "Enhanced photoresponse towards visible light in Ru doped titania nanotube." *Applied Surface Science* 255, no. 6 (2009): 3687-3690.



- Kim, Hyunjung, Sanghun Lee, Yoseop Han, and Jaikoo Park.** "Preparation of dip-coated TiO₂ photocatalyst on ceramic foam pellets." *Journal of materials science* 40, no. 19 (2005): 5295-5298.
- Kim, Wooyul, Takashi Tachikawa, Gun-hee Moon, Tetsuro Majima, and Wonyong Choi.** "Molecular-level understanding of the photocatalytic activity difference between anatase and rutile nanoparticles." *Angewandte Chemie* 126, no. 51 (2014): 14260-14265.
- Kirchner, J. R.** "Hydrogen peroxide." *Chemischer Informationsdienst* 12, no. 27 (1981)..
- Kiriakidou, Fotini, Dimitris I. Kondarides, and Xenophon E. Verykios.** "The effect of operational parameters and TiO₂-doping on the photocatalytic degradation of azo-dyes." *Catalysis Today* 54, no. 1 (1999): 119-130.
- Kokorin, Alexander I., and Detlef Bahnemann.** *Chemical physics of nanostructured semiconductors*. CRC Press, 2003.
- Kolen'ko, Yu V., B. R. Churagulov, M. Kunst, L. Mazerolles, and C. Colbeau-Justin.** "Photocatalytic properties of titania powders prepared by hydrothermal method." *Applied Catalysis B: Environmental* 54, no. 1 (2004): 51-58.
- Kommineni, Sunil, Jeffrey Zoeckler, Andrew Stocking, P. S. Liang, Amparo Flores, Rey Rodriguez, T. Brown, R. Per, and Anthony Brown.** "3.0 Advanced oxidation processes." *center for groundwater restoration and protection national water research institute* (2000).
- Konstantinou, Ioannis K., and Triantafyllos A. Albanis.** "TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations: a review." *Applied Catalysis B: Environmental* 49, no. 1 (2004): 1-14.
- Konstantinou, Ioannis K., and Triantafyllos A. Albanis.** "Photocatalytic transformation of pesticides in aqueous titanium dioxide suspensions using artificial and solar light: intermediates and degradation pathways." *Applied Catalysis B: Environmental* 42, no. 4 (2003): 319-335.
- Kormann, Claudius, Detlef W. Bahnemann, and Michael R. Hoffmann.** "Photocatalytic production of H₂O₂ and organic peroxides in aqueous suspensions of TiO₂, ZnO, and desert sand." *Environmental Science & Technology* 22, no. 7 (1988): 798-806.
- Kozlova, Ekaterina A., and Alexander V. Vorontsov.** "Photocatalytic hydrogen evolution from aqueous solutions of organophosphorous compounds." *international journal of hydrogen energy* 35, no. 14 (2010): 7337-7343.
- Kumar, A., and G. Pandey.** "A Review on the Factors Affecting the Photocatalytic Degradation of Hazardous Materials." *Material Sci & Eng Int J* 1, no. 3 (2017): 00018.
- Kurbus, Tanja, Yness March Slokar, and Alenka Majcen Le Marechal.** "The study of the effects of the variables on H₂O₂/UV decoloration of vinylsulphone dye: part II." *Dyes and Pigments* 54, no. 1 (2002): 67-78.
- Kusvuran, Erdal, Ali Samil, Osman Malik Atanur, and Oktay Erbatur.** "Photocatalytic degradation kinetics of di- and tri-substituted phenolic compounds in aqueous solution by TiO₂/UV." *Applied Catalysis B: Environmental* 58, no. 3-4 (2005): 211-216.
- Laid, Nassima, Nour Bouanimba, Razika Zouaghi, and Tahar Sehili.** "Comparative study on photocatalytic decolorization of an anionic and a cationic dye using different TiO₂ photocatalysts." *Desalination and Water Treatment* 57, no. 41 (2016): 19357-19373.



- Lair, Antoine, Corinne Ferronato, Jean-Marc Chovelon, and Jean-Marie Herrmann.** "Naphthalene degradation in water by heterogeneous photocatalysis: an investigation of the influence of inorganic anions." *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 193, no. 2-3 (2008): 193-203.
- Lan, Rui-Jia, Ji-Tai Li, and Bao-Hua Chen.** "Ultrasonic degradation of fuchsin basic in aqueous solution: effects of operating parameters and additives." *International Journal of Photoenergy* 2013 (2013).
- Langmuir, Irving.** "Modelisation of adsorption." *Phys. Rev* 6 (1915): 79-80.
- Ledakowicz, Stanislaw, Monika Solecka, and Renata Zylla.** "Biodegradation, decolourisation and detoxification of textile wastewater enhanced by advanced oxidation processes." *Journal of biotechnology* 89, no. 2-3 (2001): 175-184.
- Legrini, Oliveros, E. Oliveros, and A. M. Braun.** "Photochemical processes for water treatment." *Chemical reviews* 93, no. 2 (1993): 671-698.
- Leighton, T. G.** "The Acoustic Bubble (Academic, London, 1994)." *Google Scholar*: 1-613.
- Leong, Thomas, Muthupandian Ashokkumar, and Sandra Kentish.** "The fundamentals of power ultrasound-A review." (2011).
- Li, Renhong, Wenxing Chen, and Wei Wang.** "Magnetoswitchable controlled photocatalytic system using ferromagnetic FeO-doped titania nanorods photocatalysts with enhanced photoactivity." *Separation and Purification Technology* 66, no. 1 (2009): 171-176.
- Li, and Bao-Hua Chen.** "Ultrasonic degradation of fuchsin basic in aqueous solution: effects of operating parameters and additives." *International Journal of Photoenergy* 2013 (2013).
- Li, Junjie, Shiqing Liu, Yuyang He, and Jiaqiang Wang.** "Adsorption and degradation of the cationic dyes over Co doped amorphous mesoporous titania-silica catalyst under UV and visible light irradiation." *Microporous and Mesoporous Materials* 115, no. 3 (2008): 416-425.
- Li, Xiangzhong, Guangming Liu, and Jincai Zhao.** "Two competitive primary processes in the photodegradation of cationic triarylmethane dyes under visible irradiation in TiO₂ dispersions." *New Journal of Chemistry* 23, no. 12 (1999): 1193-1196.
- Limousin, G., J-P. Gaudet, L. Charlet, S. Szenknect, V. Barthes, and M. Krimissa.** "Sorption isotherms: a review on physical bases, modeling and measurement." *Applied geochemistry* 22, no. 2 (2007): 249-275.
- Lin, N., L. Z. Pei, T. Wei, and H. Y. Yu.** "Synthesis of Cu vanadate nanorods for visible-light photocatalytic degradation of gentian violet." *Crystal Research and Technology* 50, no. 3 (2015): 255-262.
- Lin, Sheng H., and Chi M. Lin.** "Treatment of textile waste effluents by ozonation and chemical coagulation." *Water research* 27, no. 12 (1993): 1743-1748.
- Litter, Marta I.** "Introduction to photochemical advanced oxidation processes for water treatment." In *Environmental photochemistry part II*, pp. 325-366. Springer, Berlin, Heidelberg, 2005.
- Liu, Chin-Chuan, Yung-Hsu Hsieh, Pao-Fan Lai, Chia-Hsin Li, and Chao-Lang Kao.** "Photodegradation treatment of azo dye wastewater by UV/TiO₂ process." *Dyes and Pigments* 68, no. 2-3 (2006): 191-195.
- Liu, Guangming, and Jincai Zhao.** "Photocatalytic degradation of dye sulforhodamine B: a comparative study of photocatalysis with photosensitization." *New Journal of Chemistry* 24, no. 6 (2000): 411-417.



- Liu, Haiqing, Jinxia Yang, Jianhe Liang, Yingxing Huang, and Chunyi Tang.** "ZnO nanofiber and nanoparticle synthesized through electrospinning and their photocatalytic activity under visible light." *Journal of the American Ceramic Society* 91, no. 4 (2008): 1287-1291.
- Lorimer, John P., and Timothy J. Mason.** "Sonochemistry. Part 1—the physical aspects." *Chemical Society Reviews* 16 (1987): 239-274.
- Lorimer, J. P., T. J. Mason, M. Plattes, S. S. Phull, and D. J. Walton.** "Degradation of dye effluent." *Pure and applied chemistry* 73, no. 12 (2001): 1957-1968.
- Lucas, Marco S., Albino A. Dias, Ana Sampaio, Carla Amaral, and José A. Peres.** "Degradation of a textile reactive Azo dye by a combined chemical–biological process: Fenton's reagent-yeast." *Water research* 41, no. 5 (2007): 1103-1109.
- Mahyar, Ali, Mohammad Ali Behnajady, and Naser Modirshahla.** "Enhanced photocatalytic degradation of CI Basic Violet 2 using TiO₂–SiO₂ composite nanoparticles." *Photochemistry and photobiology* 87, no. 4 (2011): 795-801.
- Malato, Sixto, Pilar Fernández-Ibáñez, Manuel I. Maldonado, Julián Blanco, and Wolfgang Gernjak.** "Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: recent overview and trends." *Catalysis Today* 147, no. 1 (2009): 1-59.
- Mane, Venkat S., Indra Deo Mall, and Vimal Chandra Srivastava.** "Kinetic and equilibrium isotherm studies for the adsorptive removal of Brilliant Green dye from aqueous solution by rice husk ash." *Journal of Environmental Management* 84, no. 4 (2007): 390-400.
- Marco, Antonio, Santiago Esplugas, and Gabriele Saum.** "How and why combine chemical and biological processes for wastewater treatment." *Water Science and Technology* 35, no. 4 (1997): 321-327.
- Martins, Ayrton F., Francieli Mayer, Eliza C. Confortin, and Carla da S. Frank.** "A study of photocatalytic processes involving the degradation of the organic load and amoxicillin in hospital wastewater." *Clean–Soil, Air, Water* 37, no. 4-5 (2009): 365-371.
- Malinauskiene, Laura.** *Contact allergy to textile dyes. Clinical and experimental studies on disperse azo dyes.* Vol. 2012, no. 95. Occupational and Environmental Dermatology Unit, 2012.
- Matthews, Ralph W.** "Photo-oxidation of organic material in aqueous suspensions of titanium dioxide." *Water Research* 20, no. 5 (1986): 569-578.
- Mckay, Gordon.** *Use of Adsorbents for the Removal of Pollutants from Wastewater.* CRC press, 1995.
- Mengyue, Zhao, Chen Shifu, and Tao Yaowu.** "Photocatalytic degradation of organophosphorus pesticides using thin films of TiO₂." *Journal of chemical technology and biotechnology* 64, no. 4 (1995): 339-344.
- MERZOUG, Nesrine NAIT.** "Application des tiges de dattes dans l'adsorption de polluants organiques." Mémoire de Magister., University of Souk Ahras, 2014.
- Miao, Yingchun, Zhongbiao Zhai, Jiao He, Bin Li, Junjie Li, and Jiaqiang Wang.** "Synthesis, characterizations and photocatalytic studies of mesoporous titania prepared by using four plant skins as templates." *Materials Science and Engineering: C* 30, no. 6 (2010): 839-846.
- Mills, Andrew, Ahmed Belghazi, and Derek Rodman.** "Bromate removal from drinking water by semiconductor photocatalysis." *Water Research* 30, no. 9 (1996): 1973-1978.



- Mills, Andrew, and Stephen Le Hunte.** "An overview of semiconductor photocatalysis." *Journal of photochemistry and photobiology A: Chemistry* 108, no. 1 (1997): 1-35.
- Mansour, Hedi, Oualid Boughzala, Daniel Barillier, Leila Chekir-Ghedira, and Ridha Mosrati.** "Les colorants textiles sources de contamination de l'eau: CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement." *Revue des sciences de l'eau/Journal of Water Science* 24, no. 3 (2011): 209-238.
- Meshram, S. P., D. T. Tayade, P. D. Ingle, Prashant D. Jolhe, B. B. Diwate, and S. B. Biswas.** "Ultrasonic cavitation induced degradation of Congo red in aqueous solutions." *Chemical Engineering Research Bulletin* 14, no. 2 (2010): 119-123.
- Mondal, S.** "Methods of dye removal from dye house effluent—an overview." *Environmental Engineering Science* 25, no. 3 (2008): 383-396.
- Moumeni, Ouarda, Oualid Hamdaoui, and Christian Pétrier.** "Sonochemical degradation of malachite green in water." *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* 62 (2012): 47-53.
- Murabayashi, M., K. Itoh, K. Kawashima, R. Masuda, and S. Suzuki.** "Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air." *Ollis, DF and A1-Ekabi, H., Eds* (1993): 783-788.
- Muruganandham, M., and M. Swaminathan.** "Photocatalytic decolourisation and degradation of Reactive Orange 4 by TiO₂-UV process." *Dyes and pigments* 68, no. 2-3 (2006): 133-142.
- Muzyka, Jennifer L., and Marye Anne Fox.** "Oxidative photocatalysis in the absence of oxygen: methyl viologen as an electron trap in the TiO₂-mediated photocatalysis of the Diels—Alder dimerization of 2, 4-dimethyl-1, 3-pentadiene." *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 57, no. 1-3 (1991): 27-39.
- Nakata, Kazuya, and Akira Fujishima.** "TiO₂ photocatalysis: Design and applications." *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 13, no. 3 (2012): 169-189.
- Nomikos, Georgios N., Paraskevi Panagiotopoulou, Dimitris I. Kondarides, and Xenophon E. Verykios.** "Kinetic and mechanistic study of the photocatalytic reforming of methanol over Pt/TiO₂ catalyst." *Applied Catalysis B: Environmental* 146 (2014): 249-257.
- Noltingk, B. Eo, and Eo A. Neppiras.** "Cavitation produced by ultrasonics." *Proceedings of the Physical Society. Section B* 63, no. 9 (1950): 674.
- Obee, Timothy N., and Robert T. Brown.** "TiO₂ photocatalysis for indoor air applications: effects of humidity and trace contaminant levels on the oxidation rates of formaldehyde, toluene, and 1, 3-butadiene." *Environmental Science & Technology* 29, no. 5 (1995): 1223-1231.
- Ohko, Yoshihisa, Kazuhito Hashimoto, and Akira Fujishima.** "Kinetics of photocatalytic reactions under extremely low-intensity UV illumination on titanium dioxide thin films." *The Journal of Physical Chemistry A* 101, no. 43 (1997): 8057-8062.
- Ohno, Teruhisa, Koji Sarukawa, and Michio Matsumura.** "Photocatalytic activities of pure rutile particles isolated from TiO₂ powder by dissolving the anatase component in HF solution." *The Journal of Physical Chemistry B* 105, no. 12 (2001): 2417-2420.
- Ollis, David F.** "Solar-assisted photocatalysis for water purification: issues, data, questions." In *Photochemical conversion and storage of solar energy*, pp. 593-622. Springer, Dordrecht, 1991.



- O'Neill, Cliona, Freda R. Hawkes, Dennis L. Hawkes, Nidia D. Lourenço, Helena M. Pinheiro, and Wouter Delée.** "Colour in textile effluents—sources, measurement, discharge consents and simulation: a review." *Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental & Clean Technology* 74, no. 11 (1999): 1009-1018.
- Oppenländer, Thomas.** "Mercury-free sources of VUV/UV radiation: application of modern excimer lamps (excilamps) for water and air treatment." *Journal of Environmental Engineering and Science* 6, no. 3 (2007): 253-264.
- Organisation for Economic Cooperation and Development (OECD)** Activated Sludge Respiration Inhibition Test, OECD Method, 209, OECD, Paris, France, (1984).
- Ouyang, Shuxin, Naoki Kikugawa, Zhigang Zou, and Jinhua Ye.** "Effective decolorizations and mineralizations of organic dyes over a silver germanium oxide photocatalyst under indoor-illumination irradiation." *Applied Catalysis A: General* 366, no. 2 (2009): 309-314.
- Özkan, A., M. H. Özkan, R. Gürkan, M. Akcay, and M. Sökmen.** "Photocatalytic degradation of a textile azo dye, Sirius Gelb GC on TiO₂ or Ag-TiO₂ particles in the absence and presence of UV irradiation: the effects of some inorganic anions on the photocatalysis." *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 163, no. 1-2 (2004): 29-35.
- Paphane, Banyaladzi D., and Lisset LZ Ramirez.** "Chemical pre-treatment of anionic surfactants contaminated waste water at Enaspol AS using H₂O₂/UV light waste water pre-treatment method." *J Environ Anal Toxicol* 3, no. 181 (2013): 2161-0525.
- Palmisano, Giovanni, Maurizio Addamo, Vincenzo Augugliaro, Tullio Caronna, Agatino Di Paola, Elisa García López, Vittorio Loddo, Giuseppe Marci, Leonardo Palmisano, and Mario Schiavello.** "Selectivity of hydroxyl radical in the partial oxidation of aromatic compounds in heterogeneous photocatalysis." *Catalysis Today* 122, no. 1-2 (2007): 118-127.
- Pandey, Anjali, Poonam Singh, and Leela Iyengar.** "Bacterial decolorization and degradation of azo dyes." *International biodeterioration & biodegradation* 59, no. 2 (2007): 73-84.
- Pang, Yean L., and Ahmad Z. Abdullah.** "Current status of textile industry wastewater management and research progress in Malaysia: a review." *Clean—Soil, Air, Water* 41, no. 8 (2013): 751-764.
- Pearce, C. I., J. R. Lloyd, and J. T. Guthrie.** "The removal of colour from textile wastewater using whole bacterial cells: a review." *Dyes and pigments* 58, no. 3 (2003): 179-196.
- Peng, Yanrong, Dongmei Fu, Renhua Liu, Feifang Zhang, and Xinmiao Liang.** "NaNO₂/FeCl₃ catalyzed wet oxidation of the azo dye Acid Orange 7." *Chemosphere* 71, no. 5 (2008): 990-997.
- Peternel, Igor, Natalija Koprivanac, and Hrvoje Kusic.** "UV-based processes for reactive azo dye mineralization." *Water research* 40, no. 3 (2006): 525-532.
- Pereira, Luciana, and Madalena Alves.** "Dyes—environmental impact and remediation." In *Environmental protection strategies for sustainable development*, pp. 111-162. Springer, Dordrecht, 2012.
- Peralta-Zamora, Patricio, Airton Kunz, Sandra Games de Moraes, Ronaldo Pelegrini, Patricia de Campos Moleiro, Juan Reyes, and Nelson Duran.** "Degradation of reactive dyes I. A comparative study of ozonation, enzymatic and photochemical processes." *Chemosphere* 38, no. 4 (1999): 835-852.
- Peyton, Gary R.** "Modeling advanced oxidation processes for water treatment." 1990.



- Pelizzetti, Ezio.** "Concluding remarks on heterogeneous solar photocatalysis." *Solar energy materials and solar cells* 38, no. 1-4 (1995): 453-457.
- Pfaff, Gerhard, and Peter Reynders.** "Angle-dependent optical effects deriving from submicron structures of films and pigments." *Chemical reviews* 99, no. 7 (1999): 1963-1982.
- Phillips, Roger.** *Sources and applications of ultraviolet radiation*. No. 544.52/. 54 PHI. 1983.
- Pignatello, Joseph J., Esther Oliveros, and Allison MacKay.** "Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry." *Critical reviews in environmental science and technology* 36, no. 1 (2006): 1-84.
- Poulios, I., and I. Aetopoulou.** "Photocatalytic degradation of the textile dye reactive orange 16 in the presence of TiO₂ suspensions." *Environmental Technology* 20, no. 5 (1999): 479-487.
- Prairie, Michael R., Lindsey R. Evans, Bertha M. Stange, and Sheryl L. Martinez.** "An investigation of titanium dioxide photocatalysis for the treatment of water contaminated with metals and organic chemicals." *Environmental science & technology* 27, no. 9 (1993): 1776-1782.
- Prasad, G. K., Beer Singh, K. Ganesan, Anirudh Batra, Tushar Kumeria, P. K. Gutch, and R. Vijayaraghavan.** "Modified titania nanotubes for decontamination of sulphur mustard." *Journal of hazardous materials* 167, no. 1-3 (2009): 1192-1197.
- Rajeshwar, K., M. E. Osugi, W. Chanmanee, C. R. Chenthamarakshan, Maria Valnice Boldrin Zanoni, P. Kajitvichyanukul, and R. Krishnan-Ayer.** "Heterogeneous photocatalytic treatment of organic dyes in air and aqueous media." *Journal of photochemistry and photobiology C: photochemistry reviews* 9, no. 4 (2008): 171-192.
- Rammohan, Gayathri, and Mallikarjuna N Nadagouda.** "Green photocatalysis for degradation of organic contaminants: a review." *Current Organic Chemistry* 17, no. 20 (2013): 2338-2348.
- Rauf, M. A., M. A. Meetani, and S. Hisaindee.** "An overview on the photocatalytic degradation of azo dyes in the presence of TiO₂ doped with selective transition metals." *Desalination* 276, no. 1-3 (2011): 13-27.
- Rayaroth, Manoj P., Usha K. Aravind, and Charuvila T. Aravindakumar.** "Ultrasound based AOP for emerging pollutants: from degradation to mechanism." *Environmental Science and Pollution Research* 24, no. 7 (2017): 6261-6269.
- Ren, Shijin.** "Assessing wastewater toxicity to activated sludge: recent research and developments." *Environment international* 30, no. 8 (2004): 1151-1164.
- Reza, Khan Mamun, A. S. W. Kurny, and Fahmida Gulshan.** "Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO₂: a review." *Applied Water Science* 7, no. 4 (2017): 1569-1578.
- Reife, Abraham, Abe Reife, and Harold S. Freeman,** eds. *Environmental chemistry of dyes and pigments*. John Wiley & Sons, 1996.
- Rehorek, Astrid, Michael Tauber, and Georg Gübitz.** "Application of power ultrasound for azo dye degradation." *Ultrasonics Sonochemistry* 11, no. 3-4 (2004): 177-182.
- Rincon, Angela-Guiovana, and Cesar Pulgarin.** "Effect of pH, inorganic ions, organic matter and H₂O₂ on E. coli K12 photocatalytic inactivation by TiO₂: implications in solar water disinfection." *Applied Catalysis B: Environmental* 51, no. 4 (2004): 283-302.



- Robinson, Tim, Geoff McMullan, Roger Marchant, and Poonam Nigam.** "Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative." *Bioresource technology* 77, no. 3 (2001): 247-255.
- Rosenfeldt, Erik J., and Karl G. Linden.** "The R OH, UV concept to characterize and the model UV/H₂O₂ process in natural waters." *Environmental science & technology* 41, no. 7 (2007): 2548-2553.
- Ryu, Jungho, and Wonyong Choi.** "Substrate-specific photocatalytic activities of TiO₂ and multiactivity test for water treatment application." *Environmental science & technology* 42, no. 1 (2007): 294-300.
- Saadoun, L., J. A. Ayllón, J. Jiménez-Becerril, J. Peral, X. Domenech, and R. Rodriguez-Clemente.** "1, 2-Diolates of titanium as suitable precursors for the preparation of photoactive high surface titania." *Applied Catalysis B: Environmental* 21, no. 4 (1999): 269-277.
- Saggioro, Enrico Mendes, Anabela Sousa Oliveira, Thelma Pavesi, Cátia Gil Maia, Luis Filipe Vieira Ferreira, and Josino Costa Moreira.** "Use of titanium dioxide photocatalysis on the remediation of model textile wastewaters containing azo dyes." *Molecules* 16, no. 12 (2011): 10370-10386.
- Salehi, Marziyeh, Hassan Hashemipour, and Mohammad Mirzaee.** "Experimental study of influencing factors and kinetics in catalytic removal of methylene blue with TiO₂ nanopowder." *American journal of environmental engineering* 2, no. 1 (2012): 1-7.
- Saquib, M., and M. Muneer.** "TiO₂-mediated photocatalytic degradation of a triphenylmethane dye (gentian violet), in aqueous suspensions." *Dyes and pigments* 56, no. 1 (2003): 37-49.
- Saratale, R. G., G. D. Saratale, Jo-Shu Chang, and S. P. Govindwar.** "Decolorization and biodegradation of textile dye Navy blue HER by *Trichosporon beigeli* NCIM-3326." *Journal of Hazardous Materials* 166, no. 2-3 (2009): 1421-1428.
- Saratale, Rijuta Ganesh, G. D. Saratale, Jen-Shih Chang, and S. P. Govindwar.** "Bacterial decolorization and degradation of azo dyes: a review." *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 42, no. 1 (2011): 138-157.
- Saratale, Rijuta Ganesh, G. D. Saratale, Jen-Shih Chang, and S. P. Govindwar.** "Bacterial decolorization and degradation of azo dyes: a review." *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 42, no. 1 (2011): 138-157.
- Saratale, Ganesh, Satish Kalme, Sanjyot Bhosale, and Sanjay Govindwar.** "Biodegradation of kerosene by *Aspergillus ochraceus* NCIM-1146." *Journal of basic microbiology* 47, no. 5 (2007): 400-405.
- Sathishkumar, Panneerselvam, Ramalinga Viswanathan Mangalaraja, and Sambandam Anandan.** "Review on the recent improvements in sonochemical and combined sonochemical oxidation processes—A powerful tool for destruction of environmental contaminants." *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 55 (2016): 426-454.
- Schmelling, Daniel C., Kimberly A. Gray, and Prashant V. Kamat.** "The influence of solution matrix on the photocatalytic degradation of TNT in TiO₂ slurries." *Water research* 31, no. 6 (1997): 1439-1447.
- Schowanek, Diederik, K. Fox, M. Holt, F. R. Schroeder, V. Koch, G. Cassani, M. Matthies et al.** "GREAT-ER: a new tool for management and risk assessment of chemicals in river basins Contribution to GREAT-ER No. 10." *Water Science and Technology* 43, no. 2 (2001): 179-185.
- Schwegmann, Heiko, Johannes Ruppert, and Fritz H. Frimmel.** "Influence of the pH-value on the photocatalytic disinfection of bacteria with TiO₂—explanation by DLVO and XDLVO theory." *Water research* 47, no. 4 (2013): 1503-1511.



Sclafani, A., and J. M. Herrmann. "Comparison of the photoelectronic and photocatalytic activities of various anatase and rutile forms of titania in pure liquid organic phases and in aqueous solutions." *The Journal of Physical Chemistry* 100, no. 32 (1996): 13655-13661.

Sclafani, Antonino, Leonardo Palmisano, and Eugenio Davi. "Photocatalytic degradation of phenol in aqueous polycrystalline TiO₂ dispersions: the influence of Fe³⁺, Fe²⁺ and Ag⁺ on the reaction rate." *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 56, no. 1 (1991): 113-123.

Segne, Teshome Abdo, Siva Rao Tirukkovalluri, and Subrahmanyam Challapalli. "Studies on characterization and photocatalytic activities of visible light sensitive TiO₂ nano catalysts co-doped with magnesium and copper." *International Research Journal of Pure and Applied Chemistry* 1, no. 3 (2011): 84.

Selvam, K., M. Muruganandham, I. Muthuvel, and M. Swaminathan. "The influence of inorganic oxidants and metal ions on semiconductor sensitized photodegradation of 4-fluorophenol." *Chemical Engineering Journal* 128, no. 1 (2007): 51-57.

Sharma, Sunil Dutta, Davinder Singh, K. K. Saini, Chander Kant, Vikash Sharma, S. C. Jain, and C. P. Sharma. "Sol-gel-derived super-hydrophilic nickel doped TiO₂ film as active photo-catalyst." *Applied Catalysis A: General* 314, no. 1 (2006): 40-46.

Shu, Hung-Yee, Ming-Chin Chang, and Huan-Jung Fan. "Decolorization of azo dye acid black 1 by the UV/H₂O₂ process and optimization of operating parameters." *Journal of Hazardous Materials* 113, no. 1-3 (2004): 201-208.

Sivakumar, T., and K. Shanthi. "Photo catalytic studies on some textile reactive dyes using TiO₂." *INDIAN JOURNAL OF ENVIRONMENTAL PROTECTION* 21, no. 2 (2001): 101-104.

Singh, Hemant K., Mohd Saquib, Malik M. Haque, Mohammad Muneer, and Detlef W. Bahnemann. "Titanium dioxide mediated photocatalysed degradation of phenoxyacetic acid and 2, 4, 5-trichlorophenoxyacetic acid, in aqueous suspensions." *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 264, no. 1-2 (2007): 66-72.

Sivula, Kevin, Florian Le Formal, and Michael Gratzel. "WO₃- Fe₂O₃ photoanodes for water splitting: A host scaffold, guest absorber approach." *Chemistry of Materials* 21, no. 13 (2009): 2862-2867.

Slabbert, J. L., and E. A. Venter. "Biological assays for aquatic toxicity testing." *Water science and technology* 39, no. 10-11 (1999): 367-373.

Sophronia Gallop. "Dyes and dyeing." *Science, Technology and Society*, (1987) volume VI.

Stefan, M. I. "UV photolysis: background." *Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment* (2004): 7-48.

Sun, Bing, Masayuki Sato, and J. Sid Clements. "Optical study of active species produced by a pulsed streamer corona discharge in water." *Journal of Electrostatics* 39, no. 3 (1997): 189-202.

Sun, Bo, and Panagiotis G. Smirniotis. "Interaction of anatase and rutile TiO₂ particles in aqueous photooxidation." *Catalysis Today* 88, no. 1-2 (2003): 49-59.

Suslick, Kenneth S. 1989. The chemical effects of ultrasound. *Scientific American*, 260, pp. 80-86.

Suslick, Kenneth S., David A. Hammerton, and Raymond E. Cline. "Sonochemical hot spot." *Journal of the American Chemical Society* 108, no. 18 (1986): 5641-5642.



- Szygula, Agata, Eric Guibal, Montserrat Ruiz, and Ana Maria Sastre.** "The removal of sulphonated azo-dyes by coagulation with chitosan." *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 330, no. 2-3 (2008): 219-226.
- Taamallah, Ahlem, Slimane Merouani, and Oualid Hamdaoui.** "Sonochemical degradation of basic fuchsin in water." *Desalination and Water Treatment* 57, no. 56 (2016): 27314-27330.
- Tang, C., and V. Chen.** "The photocatalytic degradation of reactive black 5 using TiO₂/UV in an annular photoreactor." *Water Research* 38, no. 11 (2004): 2775-2781.
- Tauber, Michael M., Georg M. Guebitz, and Astrid Rehorek.** "Degradation of azo dyes by laccase and ultrasound treatment." *Applied and environmental microbiology* 71, no. 5 (2005): 2600-2607.
- Thiam, Abdoulaye, Ignasi Sirés, and Enric Brillas.** "Treatment of a mixture of food color additives (E122, E124 and E129) in different water matrices by UVA and solar photoelectro-Fenton." *Water research* 81 (2015): 178-187.
- Thomson, J., F. A. Roddick, and M. Drikas.** "UV photooxidation facilitating biological treatment for the removal of NOM from drinking water." *Journal of Water Supply: Research and Technology-AQUA* 51, no. 6 (2002): 297-306.
- Tonkes, Marcel, Paul JF De Graaf, and Jannes Graansma.** "Assessment of complex industrial effluents in the Netherlands using a whole effluent toxicity (or WET) approach." *Water Science and Technology* 39, no. 10-11 (1999): 55-61.
- TSATSARONI, Eforia et LIAKOPOULOU-KYRIAKIDES, Maria.** Effect of enzymatic treatment on the dyeing of cotton and wool fibres with natural dyes. *Dyes and pigments*, 1995, vol. 29, no 3, p. 203-209.
- Tseng, Dyi-Hwa, Lain-Chuen Juang, and Hsin-Hsu Huang.** "Effect of oxygen and hydrogen peroxide on the photocatalytic degradation of monochlorobenzene in aqueous suspension." *International Journal of Photoenergy* 2012 (2012).
- Umar, K., M. M. Haque, M. Muneer, T. Harada, and M. Matsumura.** "Mo, Mn and La doped TiO₂: synthesis, characterization and photocatalytic activity for the decolourization of three different chromophoric dyes." *Journal of Alloys and Compounds* 578 (2013): 431-438.
- Vaferi, Behzad, Mahmoud Bahmani, Peyman Keshavarz, and Dariush Mowla.** "Experimental and theoretical analysis of the UV/H₂O₂ advanced oxidation processes treating aromatic hydrocarbons and MTBE from contaminated synthetic wastewaters." *Journal of Environmental Chemical Engineering* 2, no. 3 (2014): 1252-1260.
- Van der Bruggen, Bart, Liesbeth Lejon, and Carlo Vandecasteele.** "Reuse, treatment, and discharge of the concentrate of pressure-driven membrane processes." *Environmental science & technology* 37, no. 17 (2003): 3733-3738.
- Vandevivere, Philippe C., Roberto Bianchi, and Willy Verstraete.** "Treatment and reuse of wastewater from the textile wet-processing industry: Review of emerging technologies." *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 72, no. 4 (1998): 289-302.
- Vanhulle Sophie, (1st July 2004- 1st July 2008)** , 'Report on current shortcomings of the existing dyes and changes required to improve it, and create the next generation dyes (standards, market, cost)', Université catholique de Louvain, Belgium, Novel Sustainable Bioprocesses for European Colour Industries, SOPHIED, Integrated Project - FP6-NMP2-CT-2004-505899.



- Vamathevan, Veronica, Helen Tse, Rose Amal, Gary Low, and Stephen McEvoy.** "Effects of Fe³⁺ and Ag⁺ ions on the photocatalytic degradation of sucrose in water." *Catalysis Today* 68, no. 1-3 (2001): 201-208.
- Velmurugan, P., Rathina V. Kumar, and G. Dhinakaran.** "Dye removal from aqueous solution using low cost adsorbent." *International journal of environmental sciences* 1, no. 7 (2011): 1492.
- Venkatadri, Rajagopalan, and Robert W. Peters.** "Chemical oxidation technologies: ultraviolet light/hydrogen peroxide, Fenton's reagent, and titanium dioxide-assisted photocatalysis." *Hazardous Waste and Hazardous Materials* 10, no. 2 (1993): 107-149.
- Venkataraman, K.,** 1965. *The Chemistry of Synthetic Dyes*. Academic Press Inc., New York.
- Villaroel, Erica, Javier Silva-Agredo, Christian Petrier, Gonzalo Taborda, and Ricardo A. Torres-Palma.** "Ultrasonic degradation of acetaminophen in water: effect of sonochemical parameters and water matrix." *Ultrasonics sonochemistry* 21, no. 5 (2014): 1763-1769.
- Vinodgopal, K., and Prashant V. Kamat.** "Photochemistry on surfaces: photodegradation of 1, 3-diphenylisobenzofuran over metal oxide particles." *The Journal of Physical Chemistry* 96, no. 12 (1992): 5053-5059.
- Vinodgopal, K., Darrel E. Wynkoop, and Prashant V. Kamat.** "Environmental photochemistry on semiconductor surfaces: photosensitized degradation of a textile azo dye, acid orange 7, on TiO₂ particles using visible light." *Environmental Science & Technology* 30, no. 5 (1996): 1660-1666.
- Von Sonntag, C.** "Degradation of aromatics by advanced oxidation processes in water remediation: some basic considerations." *Aqua- Journal of Water Supply: Research and Technology* 45, no. 2 (1996): 84-91.
- Wang, Jun, Teng Ma, Zhaohong Zhang, Xiangdong Zhang, Yuefeng Jiang, and Zhijun Pan.** "Preparation of high active nanometer TiO₂ sonocatalyst by partial transition crystal in hydrogen peroxide solution under ultrasonic irradiation." *Catalysis Communications* 8, no. 2 (2007): 118-122.
- Wang, Shaomang, Dinglong Li, Cheng Sun, Shaogui Yang, Yuan Guan, and Huan He.** "Synthesis and characterization of g-C₃N₄/Ag₃VO₄ composites with significantly enhanced visible-light photocatalytic activity for triphenylmethane dye degradation." *Applied Catalysis B: Environmental* 144 (2014): 885-892.
- Wang, Shaomang, Dinglong Li, Cheng Sun, Shaogui Yang, Yuan Guan, and Huan He.** "Highly efficient photocatalytic treatment of dye wastewater via visible-light-driven AgBr–Ag₃PO₄/MWCNTs." *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 383 (2014): 128-136.
- Wang, Shaomang, Yuan Guan, Liping Wang, Wei Zhao, Huan He, Jun Xiao, Shaogui Yang, and Cheng Sun.** "Fabrication of a novel bifunctional material of BiOI/Ag₃VO₄ with high adsorption–photocatalysis for efficient treatment of dye wastewater." *Applied Catalysis B: Environmental* 168 (2015): 448-457.
- Wang, Xiao-Xiang, Satoshi Hayakawa, Kanji Tsuru, and Akiyoshi Osaka.** "A comparative study of in vitro apatite deposition on heat-, H₂O₂-, and NaOH-treated titanium surfaces." *Journal of Biomedical Materials Research Part A* 54, no. 2 (2001): 172-178.
- Wang, Xi Kui, Guan Hong Chen, and Wei Lin Guo.** "Sonochemical degradation kinetics of methyl violet in aqueous solutions." *Molecules* 8, no. 1 (2003): 40-44.
- Weber Jr, Walter J.** "Evolution of a technology." *Journal of environmental engineering* 110, no. 5 (1984): 899-917.
- Weber, Walter J., and Edward H. Smith.** "Simulation and design models for adsorption processes." *Environmental science & technology* 21, no. 11 (1987): 1040-1050.



- Wei, Tsong-Yang, Yung-Yun Wang, and Chi-Chao Wan.** "Photocatalytic oxidation of phenol in the presence of hydrogen peroxide and titanium dioxide powders." *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 55, no. 1 (1990): 115-126.
- Wen, Sheng, Jincai Zhao, Guoying Sheng, Jiamo Fu, and Ping'an Peng.** "Photocatalytic reactions of phenanthrene at TiO₂/water interfaces." *Chemosphere* 46, no. 6 (2002): 871-877.
- Wilke, K., and H. D. Breuer.** "The influence of transition metal doping on the physical and photocatalytic properties of titania." *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 121, no. 1 (1999): 49-53.
- Wong, C. C., and W. Chu.** "The direct photolysis and photocatalytic degradation of alachlor at different TiO₂ and UV sources." *Chemosphere* 50, no. 8 (2003): 981-987.
- Wu, Chung-Hsin.** "Adsorption of reactive dye onto carbon nanotubes: equilibrium, kinetics and thermodynamics." *Journal of hazardous materials* 144, no. 1-2 (2007): 93-100.
- Xi, Guangcheng, Jinhua Ye, Qiang Ma, Ning Su, Hua Bai, and Chao Wang.** "In situ growth of metal particles on 3D urchin-like WO₃ nanostructures." *Journal of the American Chemical Society* 134, no. 15 (2012): 6508-6511.
- Xin, Baifu, Zhiyu Ren, Peng Wang, Jia Liu, Liqiang Jing, and Honggang Fu.** "Study on the mechanisms of photoinduced carriers separation and recombination for Fe³⁺-TiO₂ photocatalysts." *Applied Surface Science* 253, no. 9 (2007): 4390-4395.
- Yajun, Wang, L. U. Kecheng, and Feng Changgen.** "Influence of inorganic anions and organic additives on photocatalytic degradation of methyl orange with supported polyoxometalates as photocatalyst." *Journal of Rare Earths* 31, no. 4 (2013): 360-365.
- YAN, Ye, Yong-feng DU, Bing-hua YAO, and Yi SU.** "Sonochemical degradation of crystal violet." *Chemical Researches* 4 (2005): 020.
- Yang, Hai, Taicheng An, Guiying Li, Weihua Song, William J. Cooper, Haiying Luo, and Xindong Guo.** "Photocatalytic degradation kinetics and mechanism of environmental pharmaceuticals in aqueous suspension of TiO₂: A case of β -blockers." *Journal of Hazardous Materials* 179, no. 1-3 (2010): 834-839.
- Yang, Yu, Qingyin Wu, Yihang Guo, Changwen Hu, and Enbo Wang.** "Efficient degradation of dye pollutants on nanoporous polyoxotungstate-anatase composite under visible-light irradiation." *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 225, no. 2 (2005): 203-212.
- Yasui, Kyuichi, Toru Tuziuti, Judy Lee, Teruyuki Kozuka, Atsuya Towata, and Yasuo Iida.** "The range of ambient radius for an active bubble in sonoluminescence and sonochemical reactions." *The Journal of chemical physics* 128, no. 18 (2008): 184705.
- Youn, Na Kyoung, Jung Eun Heo, Oh Shim Joo, Hyunjoo Lee, Jaehoon Kim, and Byoung Koun Min.** "The effect of dissolved oxygen on the 1, 4-dioxane degradation with TiO₂ and Au-TiO₂ photocatalysts." *Journal of hazardous materials* 177, no. 1-3 (2010): 216-221.
- Yu, Chien-Hwa, Chung-Hsin Wu, Tsung-Han Ho, and PK Andy Hong.** "Decolorization of CI Reactive Black 5 in UV/TiO₂, UV/oxidant and UV/TiO₂/oxidant systems: A comparative study." *Chemical Engineering Journal* 158, no. 3 (2010): 578-583.



- Yuan, Shuai, Wanhua Chen, and Shengshui Hu.** "Fabrication of TiO₂ nanoparticles/surfactant polymer complex film on glassy carbon electrode and its application to sensing trace dopamine." *Materials Science and Engineering: C* 25, no. 4 (2005): 479-485.
- Yue, Po Lock.** "Degradation of organic pollutants by advanced oxidation." *Process safety and environmental protection* 70, no. B3 (1992): 145-148.
- Yue, Po Lock.** "Oxidation reactors for water and wastewater treatment." *Water Science and Technology* 35, no. 4 (1997): 189-196.
- Yuh-Shan, Ho.** "Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions." *Scientometrics* 59, no. 1 (2004): 171-177.
- Zaleska, Adriana.** "Doped-TiO₂: a review." *Recent patents on engineering* 2, no. 3 (2008): 157-164.
- Zallen, R., and M. P. Moret.** "The optical absorption edge of brookite TiO₂." *Solid State Communications* 137, no. 3 (2006): 154-157.
- Zaviska, François, Patrick Drogui, Guy Mercier, and Jean-François Blais.** "Procédés d'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels: Application à la dégradation des polluants réfractaires." *Revue des sciences de l'eau/Journal of Water Science* 22, no. 4 (2009): 535-564.
- Zhang, Lei, Xinyu Zhou, Xingjia Guo, Xiaoyan Song, and Xueyan Liu.** "Investigation on the degradation of acid fuchsin induced oxidation by MgFe₂O₄ under microwave irradiation." *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 335, no. 1-2 (2011): 31-37.
- Zhang, Y., T. Wei, and L. Z. Pei.** "Photocatalytic Degradation of Gentian Violet with Li Doped Bismuth Oxide Nanorods." *Journal of Bionanoscience* 11, no. 5 (2017): 401-405.
- Zhang, Yin, John C. Crittenden, David W. Hand, and David L. Perram.** "Fixed-bed photocatalysts for solar decontamination of water." *Environmental science & technology* 28, no. 3 (1994): 435-442.
- Zhao, Kun, Ying Lu, Nan Lu, Yahui Zhao, Xing Yuan, Hao Zhang, Lianghui Teng, and Fu Li.** "Design of H₃PW₁₂O₄₀/TiO₂ nano-photocatalyst for efficient photocatalysis under simulated sunlight irradiation." *Applied Surface Science* 285 (2013): 616-624.
- Zhao, Wei, Yang Guo, Shaomang Wang, Huan He, Cheng Sun, and Shaogui Yang.** "A novel ternary plasmonic photocatalyst: ultrathin g-C₃N₄ nanosheet hybridized by Ag/AgVO₃ nanoribbons with enhanced visible-light photocatalytic performance." *Applied Catalysis B: Environmental* 165 (2015): 335-343.
- Zhao, Wei, Yang Guo, Yasir Faiz, Wen-Ting Yuan, Cheng Sun, Shao-Mang Wang, Yue-Hua Deng et al.** "Facile in-situ synthesis of Ag/AgVO₃ one-dimensional hybrid nanoribbons with enhanced performance of plasmonic visible-light photocatalysis." *Applied Catalysis B: Environmental* 163 (2015): 288-297.
- Zhao, Xiaolei, Gang Xiao, Xin Zhang, Haijia Su, and Tianwei Tan.** "The Effect of Ni²⁺ and Cu²⁺ on the Photocatalytic Degradation of Dyes by the Chitosan-TiO₂ Complex." *Applied biochemistry and biotechnology* 168, no. 1 (2012): 183-197.
- Zhen-rong, LI Hong WANG Jun LIU, GUO Bao-dong TONG Jian ZHANG, and Xiang-dong WU Jing.** "A Study on Sonocatalytic Degradation of Acid Fuchsin in the Presence of TiO₂ in Solution and a Comparison between Nanometric Anatase and Ordinary Rutile TiO₂ Catalysts." *Dyestuffs and coloration* 5 (2004): 021.



Zhenwang L., Zhenlu C., Jianyan L., The PT dye molecular structure and its chromophoric luminescence mechanism, 15th World Conference on Non-Destructive Testing, Rome, 15, 21, October (2000).

Zhu, Jiefang, Zhigang Deng, Feng Chen, Jinlong Zhang, Haijun Chen, Masakazu Anpo, Jiazhen Huang, and Lizhong Zhang. "Hydrothermal doping method for preparation of Cr³⁺-TiO₂ photocatalysts with concentration gradient distribution of Cr³⁺." *Applied Catalysis B: Environmental* 62, no. 3-4 (2006): 329-335.

Zouaghi, Razika. "Etude de la transformation photocatalytique de deux herbicides de la famille des phénylurées (linuron et monolinuron) en solution aqueuse couplage du procédé avec les ultrasons." (2006). Thèse de doctorat en science. <http://archives.umc.edu.dz/bitstream/handle/123456789/12334/ZOU10001.pdf?sequence=1>

Zollinger, Heinrich. *Color chemistry: syntheses, properties, and applications of organic dyes and pigments.* John Wiley & Sons, 2003.

*Chapitre II : Techniques
expérimentales et méthodes
analytiques*



I. Introduction

Dans ce chapitre, nous exposons les produits et les réactifs utilisés, les propriétés physico-chimiques des colorants étudiés, ainsi que les méthodes expérimentales et analytiques, propres à chaque technique d'élimination de ces substrats à savoir : l'adsorption (traitement non destructeur), la photolyse directe UV (254 nm, et à 365 nm) et l'oxydation par les procédés d'oxydation avancée en milieu homogène et hétérogène (traitements destructeurs).

La photodégradation des trois colorants a été effectuée en milieu homogène et hétérogène en utilisant des réacteurs photochimiques de laboratoires, des solutions préparées dans l'eau ultra pure et à pH libre et fixé.

II. Matériel et méthodes

II.1. Réactifs et produits chimiques

Différents composés organiques et inorganiques ont été utilisés pour ce travail. Tous les réactifs utilisés au cours de cette étude dans diverses conditions sont de grande pureté, et ont été employés tels que reçus sans purification préalable.

II.1.1. Polluants étudiés

II.1.1.1. Gentian Violet : aussi appelé le **Basic Violet 3**, **Methyl Violet 10B**, son nom systématique est le numéro de CAS (CAS 548-62-9) et son C.I est 42555, sa formule moléculaire brute est $C_{25}H_{30}N_3Cl$. Il est fourni par la société Biochem Chemopharma.

II.1.1.2. La Fuchsine Basique : aussi appelé le **Basic Violet 14**, **Magenta** et **Rosaniline**, son nom systématique est le numéro de CAS (CAS 58969-01-0) et son C.I est 42510, sa formule moléculaire brute est $C_{20}H_{20}N_3Cl$. Il est fourni par la société chimique Pointed Gérard (France)

II.1.1.3 La Fuchsine Acide : aussi appelé l'**Acid Violet 19**, **Fuchsin S**, **Rubine S**, son nom systématique est le numéro de CAS (CAS 3244-88-0) et son C.I est 42685, sa formule moléculaire brute est $C_{20}H_{17}N_3Na_2O_9S_3$. Il est fourni par la société Biochem Chemopharma.

II.1.2. Choix des composés

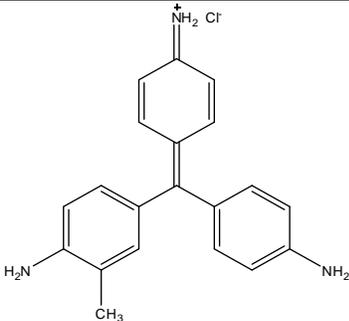
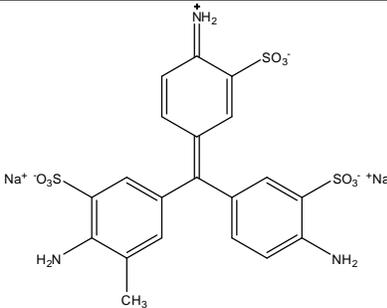
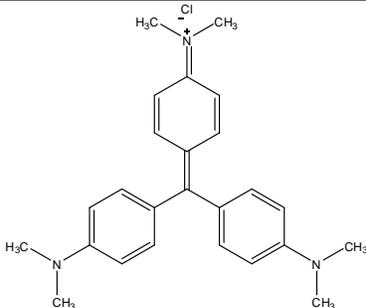
Le choix des trois colorants est basé sur les caractéristiques suivantes :

- même famille (structure de base semblable)
- deux colorants cationiques et un autre anionique.
- Solubilité élevée dans l'eau.
- Analyse simple par spectrométrie UV/visible.
- Faible volatilité (ou nulle)



L'ensemble des propriétés physico-chimiques des quatre composés sont récapitulés dans le tableau suivant :

Tableau II.1: Structures et caractéristiques physico-chimiques des trois colorants.

La fuchsine basique	La fuchsine acide	Le gentian violet
 <p>Formule chimique: $C_{20}H_{19}N_3HCl$ Masse Molaire: $337,85 \text{ g mol}^{-1}$ $\lambda_{\text{max_exp}} = 544 \text{ nm}$. pH : 5-6 (1 g L⁻¹ H₂O, 25 °C). Aspect: solide (poudre). Odeur : inodore. Volatilité: négligeable. Groupement fonctionnel : (-C=C-, -NH₂).</p>	 <p>Formule chimique: $C_{20}H_{17}N_3O_9S_3Na_2$ Masse Molaire: $585,54 \text{ g mol}^{-1}$ $\lambda_{\text{max_exp}} = 544 \text{ nm}$. pH : 4-5.20 (10 g L⁻¹ H₂O, 20 °C). Aspect: solide (poudre). Odeur : inodore. Volatilité: négligeable. Groupement fonctionnel : (-C=C-, -SO₃⁻ et NH₂).</p>	 <p>Formule chimique: $C_{25}H_{30}N_3Cl$ Masse Molaire: $407,98 \text{ g mol}^{-1}$ $\lambda_{\text{max_exp}} = 584 \text{ nm}$. pH : 5-6 (1 g L⁻¹ H₂O, 25°C). Aspect: solide (poudre). Odeur : inodore. Volatilité: négligeable. Groupement fonctionnel : (-C=C-, -NR₂).</p>

II.1.3. Impact des colorants sur l'environnement ainsi que sur la santé humaine.

- Génération des sous produits nocifs.
- Présente un grand danger sur la flore et la faune.
- Ils présentent aussi des impacts dangereux sur la santé sont dus à certaines capacités de ces colorants qui peuvent (Etre mutagènes, Génotoxiques, Cancérogènes, Inhibition ou déficit de certains enzymes, Augmentation de la perméabilité intestinale).

II.1.4. Semi-conducteurs

Les semi-conducteurs utilisés dans cette étude sont les plus communément connus en photocatalyse, le tableau (II.2) présente quelques caractéristiques physico-chimiques des différents semi-conducteurs utilisés.



Tableau II.2: Propriétés physiques des différents TiO₂ commerciaux utilisés.

Catalyseur	Composition (%) Anatase/Rutile	Surface BET (m ² g ⁻¹)	Rayon moyen des pores (nm)	pH (10% wt.)	Densité (Kg m ⁻³)	Taille des cristallites (nm) (Laid, 2017)
P25	80/20	55	Nonporeux	3,0-4,0	3800	20
PC50	100	54	20,1	2,5-4,5	-	19
PC100	100	80 - 100	-	1,5-3,5	600-900	16
PC105	100	85 - 95	15,3	3,5-5,5	600-900	24
PC500	100	317	6,1	5,0-7,5	-	8

II.1.5. Produits chimiques utilisés

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

Tableau II.3 : Quelques caractéristiques ainsi que la provenance des composés chimiques étudiés.

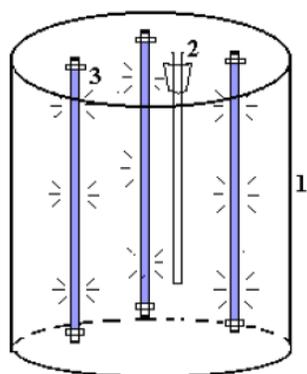
Produit	Formule	Provenance	Pureté (≥ %)
Acide sulfurique	H ₂ SO ₄	Merck	99
Hydroxyde de sodium	NaOH	Carlo Erba	98
Chlorure de sodium	NaCl	Labosi	99,5
Peroxyde d'hydrogène	H ₂ O ₂	Labosi	30, d=1,11
Bicarbonate de sodium	NaHCO ₃	Prolabo	99
Carbonate de sodium	Na ₂ CO ₃	Prolabo	99
Bichromate de potassium	K ₂ Cr ₂ O ₇	Prolabo	99
Sulfate de mercure	HgSO ₄	Sigma Aldrich	99
Sulfate d'argent	Ag ₂ SO ₄	Sigma Aldrich	99
Tert-butanol	C ₄ H ₉ OH	Prolabo	99
Nitrate de sodium	NaNO ₃	Sigma Aldrich	99
Sulfate de sodium	Na ₂ SO ₄	Prolabo	99
Dihydrogénophosphate de sodium.	Na ₂ HPO ₄	Sigma Aldrich	99



II.2. Dispositifs d'irradiation

II.2.1. Irradiation à 254 nm

Le dispositif utilisé pour les irradiations de solutions homogènes à 254 nm consiste en une enceinte métallique à base cylindrique équipée de trois lampes germicides UV à vapeur de mercure moyenne pression d'une puissance de 30 W chacune, émettant principalement un rayonnement monochromatique à 254 nm. Les lampes, fixées le long de la paroi de l'enceinte, entourent le réacteur qui est placé au centre d'une longueur de 40 cm et d'un diamètre intérieur de 2 cm. Ce dernier est un tube en quartz présentant donc une bonne transmittance au rayonnement UV. Il est rempli à environ la moitié de sa capacité avec 80 ml de la solution à irradier, le système est refroidi par un ventilateur.



1. Enceinte cylindrique.
2. Réacteur en quartz.
3. Lampe 30 W.

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

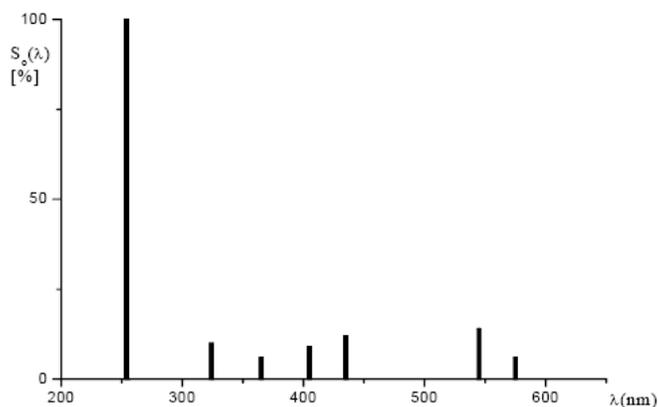


Figure II.2: Spectre d'émission d'une lampe émettant à 254 nm.



II.2.2. Irradiation polychromatique ($300 \text{ nm} < \lambda_{\text{irr}} < 450 \text{ nm}$) :

Le dispositif utilisé dans ce cas, est constitué d'un cylindre à base elliptique à l'intérieur duquel est placé, à l'endroit de l'un des axes focaux, un tube fluorescent de type « Philips TLAD 15 W/05 ». Le spectre d'émission de cette lampe présente un maximum vers 365 nm et une largeur de bande à mi-hauteur de 50 nm. Le réacteur, en Pyrex est muni d'une double enveloppe permettant une circulation d'eau, est placé selon l'autre axe focal. Ce réacteur doit répondre à deux impératifs : éviter la perte du réactif par évaporation, d'une part, et permettre le renouvellement en oxygène, d'autre part. L'homogénéité du milieu est assurée par une agitation magnétique. La puissance photonique mesurée $1,5 \pm 0,1 \text{ mW.cm}^{-2}$.

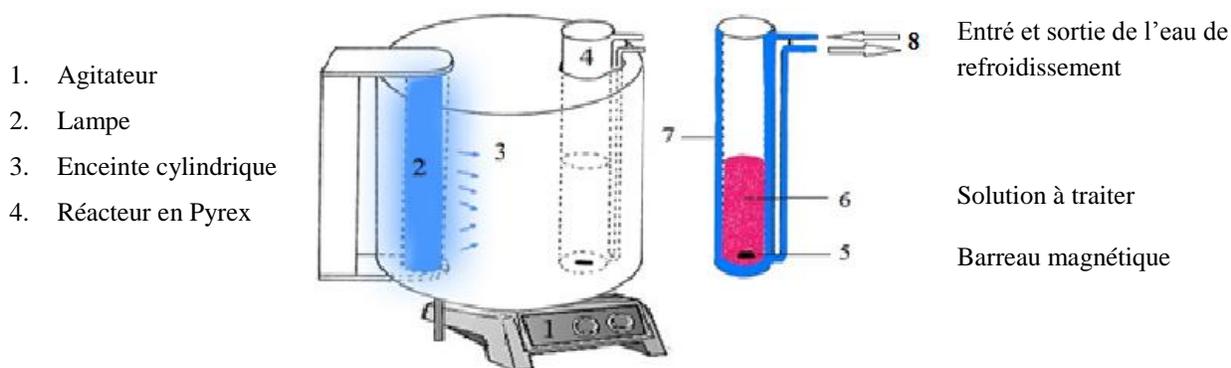


Figure II.3: Dispositif d'irradiation à 365 nm polychromatique.

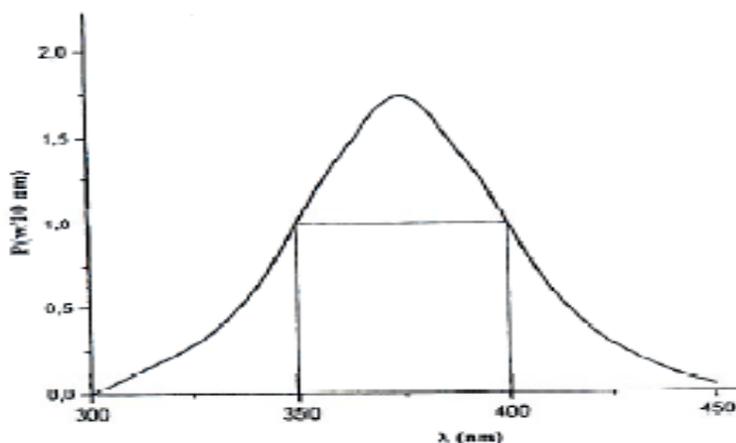


Figure II.4: Spectre d'émission de la lampe polychromatique.

II.2.3. Irradiation sonochimique à 516 kHz :

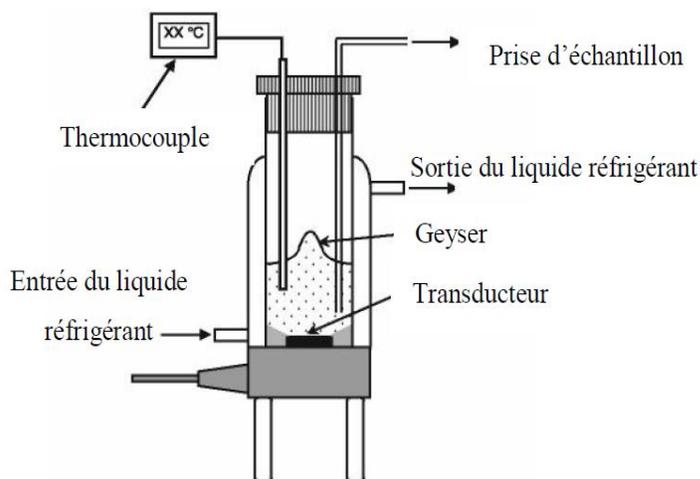
Les expériences de dégradation sonochimique ont été menées pour étudier les effets de divers paramètres opérationnels sur la performance du système de traitement. Les ondes ultrasonore à 516



kHz ont été émis du fond du réacteur à travers d'un disque piézoélectrique (diamètre 4 cm) fixé sur une plaque de Pyrex (diamètre 5 cm). La température de la solution a été contrôlée en utilisant un thermocouple immergé dans le milieu réactionnel. La température à l'intérieur du réacteur a été maintenue à 25 ± 3 °C en faisant circuler l'eau de refroidissement à travers une enveloppe entourant le réacteur. La puissance acoustique dissipée dans le réacteur a été estimée à l'aide de la méthode calorimétrique standard [Koda et al., 2003 ; Mason et al., 1992]. La solution a été périodiquement échantillonnée pendant la réaction et puis analysée.



(a)



(b)

Figure II.5: Réacteur d'irradiation sonochimique à 516 kHz (a : photo de montage au cours de réaction, b : Schéma du réacteur ultrasonore utilisé pour la dégradation du gentian violet.

II.3. Détails de calcul théorique par méthode Informatique

Des calculs par la théorie de densité fonctionnelle (DFT) ont été effectués sur le composé étudié en utilisant le programme Amsterdam Density Functional (ADF) avec la version 2014.01 [ADF.01, 2013], développé par Baerends et ses collègues [Baerends et al., 1973 ; Te Velde et al., 1992 ; Guerra et al., 1998 ; Bickelhaupt et al., 2007 ; Te Velde et al., 2001]. La corrélation électron a été traitée par l'approximation de densité locale (LDA) en se basant sur la paramétrisation de Vosko–Wilk–Nusair [Voskoet al.1980]. Les corrections non-locales de Becke et Perdew (1986) ont été ajoutées aux énergies d'échange et de corrélation, respectivement grâce au programme (BP86) [Becke, 1986 ; Becke, 1988 ; Perdew, 1986a ; Perdew, 1986b]. La procédure d'intégration numérique appliquée aux calculs a été développée par Velde et al [Te Velde et al., 2001]. Les configurations électroniques des atomes ont été décrites par un ensemble de base à trois orbitales de



type triple- ζ (ater) Slater (STO). Les optimisations géométriques complètes des molécules ont été réalisées à l'aide de la méthode de gradient analytique mise en œuvre par Versluis et Ziegler [Versluis et al., 1988]. Des calculs sans restriction de spin ont été effectués pour tous les systèmes à coque ouverte. Des calculs de fréquences [Fan et al., 1992a ; Fan et al., 1992b] ont été effectués sur tous les composés étudiés pour vérifier que les structures optimisées sont au minimal local.

Les énergies d'excitation singlet-triplet et singlet-triplet et les longueurs des dipôles de transition ont été calculées en utilisant le TD-DFT implémenté dans le code réponse [Runge et al., 1984] dans le paquet ADF de programmes utilisant la fonction B3LYP hybride (fonction d'échange hybride à trois paramètres de Becke) [Becke, 1993] couplé avec la fonction de corrélation non locale de Lee-Yang-Parr) [Lee et al., 1988].

L'effet solvant utilisant le modèle de criblage Conductor-like pour solvant réaliste (COSMO-RS) développé par Klamt et ses collègues [Klamt et al., 1993] a été introduit dans les calculs DFT à point unique, où les coordonnées cartésiennes ont été extraites des optimisations géométriques. La représentation des orbitales moléculaires et des structures moléculaires a été faite en utilisant ADF-GUI [ADF.01, 2013], et MOLEKEL4.1 [Flükiger et al., 2002], respectivement.

II.4. Méthodologie expérimentale.

II.4.1. Préparation des solutions

Les solutions ont été préparées avec de l'eau ultra-pure grâce à un appareil Milli-Q (Millipore, Bedford, MA, USA) de résistivité ($R \geq 18 \text{ M}\Omega \text{ cm}$). Les solutions mères des colorants (100 mg L^{-1}) ont été préparées par dissolution respective de leurs sels dans l'eau ultra-pure à l'obscurité et sous agitation magnétique pour faciliter la dissolution. Les solutions filles devant servir à l'analyse, ont été obtenues par des dilutions successives jusqu'aux concentrations désirées. Des courbes d'étalonnage des colorants ont été établies pour déterminer les concentrations résiduelles des substrats avec les différentes techniques expérimentales utilisées.

II.4.2. Etude thermique des colorants

Les expériences ont été effectuées dans des fioles de 100 ml, enveloppées avec du capuchon noir et laissées à température ambiante. Les résultats expérimentaux montrent que les substrats sont stables.



II.4.3. Préparation des solutions des mélanges colorants/sels

On prépare 200 ml d'une solution colorée de concentration égale à 100 mg L^{-1} ; d'autre part, une solution de sels (NaCl , NaNO_3 , Na_2SO_4 , NaHCO_3 , Na_2CO_3 et Na_2HPO_4) de concentration égale à 1 mol L^{-1} est préparée. Une série de concentrations de sels ayant de $10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ jusqu'à $10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ est rajoutée à une concentration initiale du colorant égale à 10 mg L^{-1} , avec un volume global de 50 ml de solution a irradié. Ce mélange est introduit dans le réacteur à double enveloppe, en présence de 1 g L^{-1} du catalyseur.

II.4.4. Essais d'adsorption

La procédure expérimentale suivie est une simple "méthode Batch " dont les expériences réalisées à l'obscurité consistent à introduire un volume de 100 ml d'une solution de chaque colorant à différentes concentrations allant de $2,5$ à 20 mg L^{-1} à pH initial ($\text{pH}_{\text{FB}} = 5,7$, $\text{pH}_{\text{FA}} = 5,2$ et $\text{pH}_{\text{GV}} = 5,8$) avec une masse de TiO_2 en suspension à une concentration de 1 g L^{-1} , pendant 60 min à une température constante ($T = 20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$) et sous agitation magnétique continue (300 tours /min). Le contrôle de la température a été effectué par bain thermostaté qui permet la circulation d'eau de refroidissement. On effectue des prélèvements à des intervalles de temps réguliers. L'analyse par spectrophotométrie UV-Visible permettra de déterminer les concentrations résiduelles des substrats étudiés au cours du temps durant le processus d'adsorption.

Par ailleurs pour assurer une bonne dispersion des particules solides des deux adsorbants, nous avons adopté la valeur de 1 g L^{-1} (ou $0,1 \text{ g } 100 \text{ ml}^{-1}$) pour le rapport solide/liquide.

II.4.5. Processus d'adsorption

En adsorption, le mode opératoire comporte les étapes suivantes :

- La préparation de la solution de colorant.
- l'introduction de support TiO_2 dans le réacteur.
- La mise en agitation ($300 \text{ tour min}^{-1}$) à température contrôlée.
- Les prélèvements effectués aux temps de réactions requis à l'aide d'une seringue et filtrées sur des membranes (Millipore HA $0,45 \text{ } \mu\text{m}$) permettant la séparation des phases solides et liquides.
- L'analyse du filtrat par spectrophotomètre UV/ visible.



II.4.6. Processus de photochimique

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

- L'introduction des solutions du colorant (100 ml), dans les réacteurs des différents dispositifs d'irradiation.
- L'irradiation continue de ces solutions à 254 nm, ou à 365 nm polychromatique.
- Les prélèvements effectués aux différents temps de réaction à l'aide d'une seringue, sans avoir recours à une filtration dans le milieu homogène.
- L'analyse par spectrophotométrie UV/visible.

En photocatalyse, le mode opératoire comporte les étapes suivantes :

- La préparation des solutions en colorants.
- L'introduction du catalyseur (TiO_2) dans le réacteur.
- L'agitation de la suspension pendant 30 minutes à l'obscurité pour atteindre l'équilibre d'adsorption/désorption du colorant sur le TiO_2 .
- Les prélèvements effectués au temps de réaction voulus à l'aide de seringues puis ils ont été filtrés à travers des filtres Millipore ($0,45 \mu\text{m}$) qui permettent la séparation des phases solides et liquides.
- L'analyse du filtrat par spectrophotomètre UV/ visible.

II.4.7. processus sonochimique

L'eau ultra pure a été utilisée pour la préparation de solutions aqueuses. La température de la solution traitée par ultrasons a été maintenue constante à $25 \pm 3^\circ\text{C}$ en faisant circuler un liquide de refroidissement dans une chemise entourant le réacteur. L'énergie ultrasonore dissipée dans le réacteur a été estimée par la méthode colorimétrique. Des expériences de dégradation sonolytique du gentian violet ont été effectuées dans différentes conditions en utilisant une concentration initiale constante de colorant de 10 mg L^{-1} et un volume de 200 ml. Des aliquotes ont été prélevées périodiquement dans le réacteur, puis les concentrations du colorant ont été déterminées par spectrophotométrie à 584 nm (longueur d'onde d'absorption maximale de GV dans la région visible). Le pH des solutions de GV est ajusté par ajout d'hydroxyde de sodium (NaOH) ou d'acide sulfurique (H_2SO_4).



II.5. Techniques analytiques

II.5.1. pH-mètre

Les mesures de pH des différentes solutions ont été effectuées à l'aide d'un pH mètre à microprocesseur de type «HANNA instruments» équipé d'une électrode de verre combinée. L'étalonnage préalable de l'appareil a été effectué avec des tampons commerciaux de pH : 4,7 et 10. Le pH a été ajusté à différentes valeurs en utilisant l'acide sulfurique H_2SO_4 ($10^{-1}M$) et la soude $NaOH$ ($10^{-1}M$).

II.5.2. Radiomètre

Les flux lumineux émis par les lampes équipant les différents réacteurs ont été mesurés par un radiomètre VLX-3W (Vilber Lourmat, Marne la Vallée, France), équipé de différentes sondes (cellules photoélectriques) permettant de mesurer l'intensité lumineuse ($mW\ cm^{-2}$) à différentes longueurs d'onde.

- Sonde CX-365 : calibrée pour la zone spectrale 355-375 nm (UV-A)
- Sonde CX-254 : calibrée à 254 nm (UV-C)



Figure II.6: Radiomètre VLX-3W de marque Vilber Lourmat équipés des sondes.

II.5.3. Analyse par spectrophotométrie UV/visible

Le spectrophotomètre que nous avons utilisé est un appareil qui permet de mesurer directement les densités optiques. Les analyses sont effectuées sur un spectrophotomètre "EVOLUTION 201" piloté par un ordinateur. Les longueurs d'onde maximales sont obtenues directement par balayage automatique entre 200 et 800 nm. Des cuves en quartz de 1 cm de trajet



optique sont utilisées. Deux sources de lumière sont utilisées : une lampe visible tungstène halogène et une lampe UV au deutérium. La vitesse de balayage a été fixée à 1200 nm min^{-1} . Les blancs sont réalisés dans une cellule en quartz identique à la précédente avec de l'eau ultra pure. Les mesures des concentrations résiduelles ont été obtenues par interpolation à l'aide des courbes d'étalonnage.

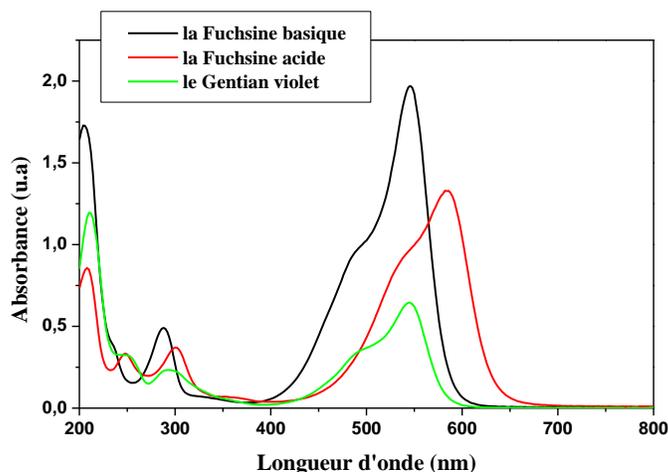


Figure II.7: Spectres UV visible des trois colorants à pH naturel, $[\text{colorant}]_0 = 10 \text{ mg L}^{-1}$

II.5.4. Etablissement des courbes d'étalonnage

Les solutions aqueuses des colorants étudiés, ont été préparées par dissolution respective de leurs poudres dans de l'eau ultra-pure. Cette démarche consiste à préparer d'abord des solutions mères de concentration 100 mg L^{-1} , à partir de laquelle nous avons préparé, par dilutions successives, une série de solutions de concentrations bien déterminées ($2,5, 5, 10, 15$ et 20 mg L^{-1}). Ces dernières ont été, par la suite, analysées par spectrophotométrie UV/Visible. Nous avons établi ainsi les droites d'étalonnage, représentant la densité optique (ou absorbance) relative au maximum d'absorption, en fonction de la concentration C , obéissant ainsi à la loi de Beer- Lambert qui sert à établir une relation entre l'absorbance, l'épaisseur de l'échantillon et la concentration des espèces absorbantes. Cette relation s'écrit :

$$\text{Log} (I_0/I) = \varepsilon LC \quad (\text{II.1})$$

Où $\text{Log} (I_0 / I)$ représente l'absorbance A

Avec: ε : Coefficient d'extinction molaire ($\text{L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).

L : Epaisseur de la cuve (cm).

C : Concentration (mol L^{-1}).



I_0 : Intensité de l'énergie d'irradiation arrivant sur l'échantillon (Lumière incidente).

I : Intensité de la radiation qui a traversé l'échantillon (Lumière transmise).

La loi de Beer-Lambert n'est vérifiée que si les conditions suivantes sont respectées :

- Lumière monochromatique.
- Solutions très diluées.
- Pas de réflexion, diffusion, ou fluorescence du faisceau incident.

La courbe d'étalonnage pour le colorant Vert de malachite est représentée sur la Figure II.7.

Ce qui va permettre l'établissement de la courbe d'étalonnage à λ_{\max} de chaque colorants et selon la loi de Beer Lambert.

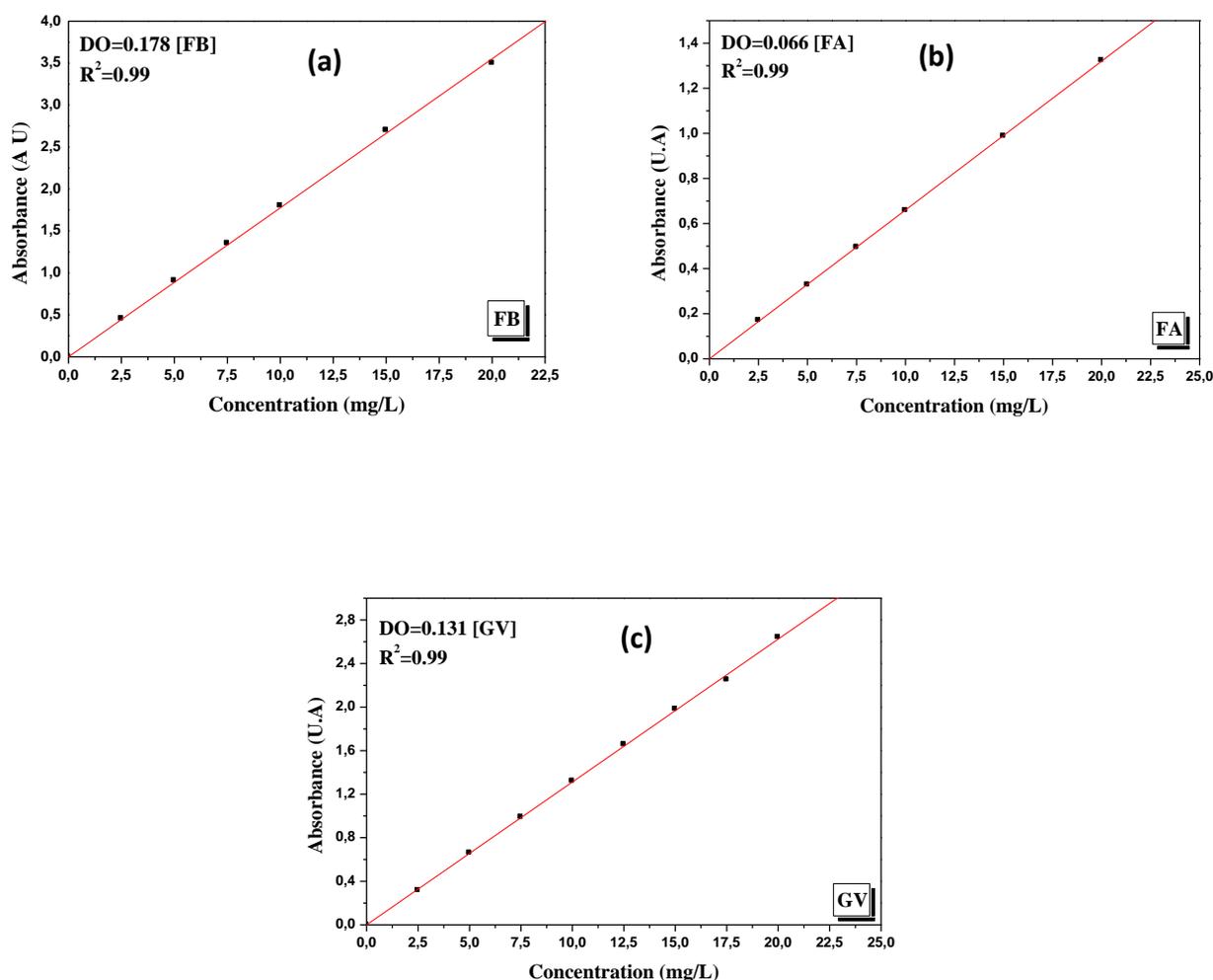


Figure II.8: Courbes d'étalonnage de la fuchsine basique (a), et la fuchsine acide (b) et de gentian violet (c).



II.5.5. Demande chimique en oxygène (DCO)

La demande chimique en oxygène ou DCO constitue l'une des principales méthodes de détermination de la pollution organique globale d'une eau résiduaire ou naturelle. Son principe repose sur l'oxydation à chaud en milieu sulfochromique concentré de la matière organique de l'échantillon et sur le dosage du chrome hexavalent résiduel. L'intérêt de la micro-DCO réside dans la facilité de mise en œuvre de la méthode [Thomas et Mazas, 1986].

II.5.5.1. Dispositif de la demande chimique en oxygène (DCO) 2-30 mg L⁻¹ :

- Un bloc chauffant à 150 °C à 16 postes, de type WTW CR 3200 capable de recevoir des tubes bouchés avec joint téflon SVL 16x100 à été utilisé dans cette étude.
- Spectrophotomètre double faisceau et cuve de 10 mm.
- Pipettes ou distributeur de précision (reproductibilité $\leq 0,2\%$), volume 3,2 et 1ml.

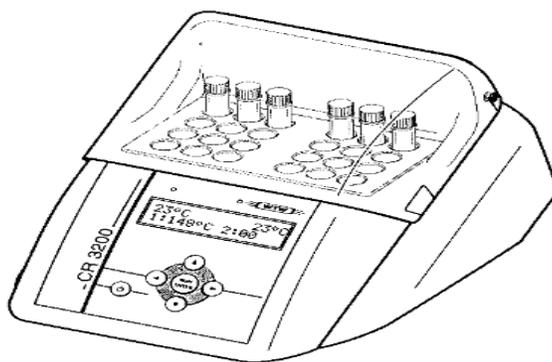


Figure II.9: Bloc chauffant pour réalisation de la DCO marque WTW.CR3200.

II.5.5.2. Etablissement de la courbe d'étalonnage de la DCO (Méthode 2-30 mg L⁻¹)

La mesure de la demande chimique en oxygène (micro-DCO) est une détermination de la matière organique dans l'eau qui est basée sur son oxydabilité par le bichromate. La valeur de la DCO caractérise la quantité de substances chimiquement oxydables présentes dans l'eau. Il s'agit de la quantité d'oxygène nécessaire pour oxyder principalement les composés organiques présents en milieu aqueux. Les substances organiques sont traitées chimiquement dans des conditions



d'oxydation très sévères, de façon à estimer aussi celles qui sont difficilement dégradables biologiquement, comme les composés organiques chlorés.

La détermination de la DCO se fait essentiellement par oxydation avec le dichromate de potassium ($K_2Cr_2O_7$) dans une solution d'acide sulfurique portée à ébullition, dans un bloc chauffant pendant 2 heures ($T = 148 \pm 2$ °C), en présence d'ions Ag^+ comme catalyseurs d'oxydation et d'ions Hg^+ permettant de complexer les ions chlorures. La quantité de chrome Cr^{+3} résiduaire sera ensuite déterminée par analyse spectrophotométrique à $\lambda=440$ nm, selon la méthode de Thomas et Mazas [Thomas et Mazas. 1986]. Dans ces conditions, 95 à 97 % des composés organiques sont oxydés.

Afin de réaliser la courbe d'étalonnage, des solutions aqueuses de l'acide benzoïque aux diverses concentrations, ont été préparées par dissolution respective de leur poudre dans de l'eau ultra pure. Des tubes à essais, bien nettoyés et bien séchés dans une étuve (pour enlever toute trace d'humidité), sont préparés pour y mettre successivement :

- 3 ml de la solution de sulfate d'argent (1,65 g de sulfate d'argent cristallisé dans 250 ml d'acide sulfurique concentré),
- 0,1g de sulfate de mercure cristallisé, 1 ml de solution de dichromate de potassium (2,45 g.L⁻¹)
- 2 ml d'échantillon prélevé de chacune des solutions colorées préparées préalablement.
- 1 ml de dichromate de potassium $2,5 \cdot 10^{-3}$ mol.l⁻¹

Après une fermeture hermétique et homogénéisation, les tubes sont placés dans un bloc chauffant pendant 2h à 148°C. L'analyse par spectrophotométrie UV-visible pour une longueur d'onde de $\lambda=440$ nm, relative à la longueur d'onde d'absorption maximale du dichromate de potassium, nous permettra d'évaluer l'absorbance correspondant à chaque solution du colorant préparée ci-dessus.

La droite d'étalonnage, représentant la densité optique, en fonction de la concentration C, est représentée sur la figure II.9.

$$\text{La valeur de la DCO (mg L}^{-1}\text{)} = [K_2Cr_2O_7]_{\text{initiale}} - [K_2Cr_2O_7]_{\text{résiduelle}}. \quad (\text{II.2})$$

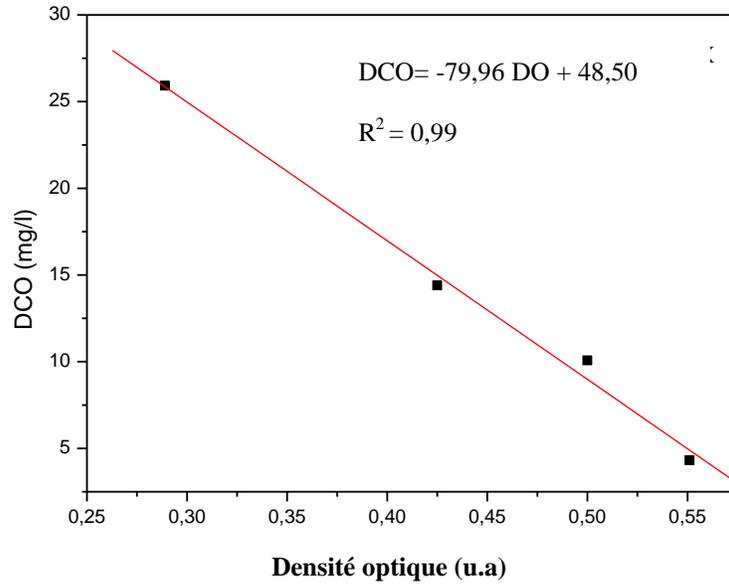
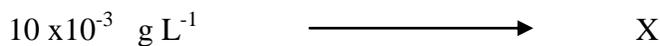
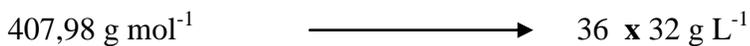
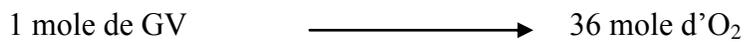
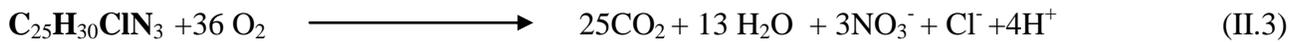


Figure II.10: Courbe d'étalonnage du DCO obtenue par spectrophotométrie UV-Visible dans la gamme de 2 à 30 mg L⁻¹.

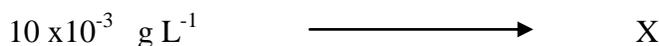
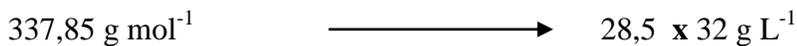
II.5.5.3. Mesure de la demande chimique en oxygène DCO (Calcul de la DCO théorique)

1) Gentian violet



$$\text{DCO}_{\text{th}} = 28,24 \times 10^{-3} \text{ g L}^{-1} = 28,24 \text{ mg L}^{-1}$$

2) Fuchsine Basique





$$\text{DCO}_{\text{th}} = 26,99 \times 10^{-3} \text{ g L}^{-1} = 26,99 \text{ mg L}^{-1}$$

3) Fuchsine acide



1 mole de la FA \longrightarrow 33 mole d'O₂

585.54 g mol⁻¹ \longrightarrow 33 x 32 g L⁻¹

10 x 10⁻³ g L⁻¹ \longrightarrow X

$$\text{DCO}_{\text{th}} = 18,03 \times 10^{-3} \text{ g L}^{-1} = 18,03 \text{ mg L}^{-1}$$

Cette valeur de DCO théorique calculée est dans le domaine de la méthode 2-30 mg L⁻¹ décrites précédemment.

II.5.5.4. Calcul de la DCO expérimentale

Le calcul de la DCO expérimentale pour chaque échantillon se fait selon l'équation suivante

$$\text{DCO} = K(A_0 - A_t) \quad (\text{II.6})$$

K : la pente de la droite de l'étalonnage (K=79,96).

A₀ : l'absorbance du blanc, et A_t : l'absorbance de l'échantillon.



III. Références Chapitre II:

ADF.01, Theoretical Chemistry, VrijeUniversiteit: Amsterdam, The Netherlands, SCM,2013.

Baerends, E. J., D. E. Ellis, and P. Ros. "Self-consistent molecular Hartree—Fock—Slater calculations I. The computational procedure." *Chemical Physics* 2, no. 1 (1973): 41-51.

Becke, Axel D. "Density functional calculations of molecular bond energies." *The Journal of Chemical Physics* 84, no. 8 (1986): 4524-4529.

Becke, Axel. D. "Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior." *Physical review A* 38, no. 6 (1988): 3098.

Becke, Axel. D. "Densityöfunctional thermochemistry. III. The role of exact exchange." *J. Chem. Phys* 98 (1993): 5648-5652.

Bickelhaupt, F. Matthias, and Evert Jan Baerends. "Kohn-Sham Density Functional Theory: Predicting and Understanding Chemistry." *Reviews in Computational Chemistry, Volume 15* (2007): 1-86.

Fan, Liangyou, and Tom Ziegler. "Application of density functional theory to infrared absorption intensity calculations on main group molecules." *The Journal of chemical physics* 96, no. 12 (1992): 9005-9012.

Fan, Liangyou, and Tom Ziegler. "Application of density functional theory to infrared absorption intensity calculations on transition-metal carbonyls." *The Journal of Physical Chemistry* 96, no. 17 (1992): 6937-6941.

Flükiger, P, Lüthi. H.P, Portmann.S., Weber. J. 2000. MOLEKEL Version 4.3.win32 Swiss Center for Scientific Computing(CSCS): Manno, Switzerland 2002.<http://www.cscs.ch/molekel/>.

Guerra, C. Fonseca, J. G. Snijders, G. T. te Velde, and E. J. Baerends. "Towards an order-N DFT method." *Theoretical Chemistry Accounts* 99, no. 6 (1998): 391-403.

Klamt, Andreas, and G. J. G. J. Schüürmann. "COSMO: a new approach to dielectric screening in solvents with explicit expressions for the screening energy and its gradient." *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2* 5 (1993): 799-805

Koda, Shinobu, Takahide Kimura, Takashi Kondo, and Hideto Mitome. "A standard method to calibrate sonochemical efficiency of an individual reaction system." *Ultrasonics sonochemistry* 10, no. 3 (2003): 149-156.

Laid nasima, " Etude comparative de la photodégradation d'un colorant cationique et d'un colorant anionique en phase homogène et hétérogène: modélisation des cinétiques à l'aide des plans d'expériences" , thèse de doctorat en sciences. Université Mentouri-Constantine, 2017

Lee, Chengteh, Weitao Yang, and Robert G. Parr. "Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density." *Physical review B* 37, no. 2 (1988): 785.

Mason, T. J., J. P. Lorimer, and D. M. Bates. "Quantifying sonochemistry: casting some light on a 'black art'." *Ultrasonics* 30, no. 1 (1992): 40-42.

Perdew, John P. "Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas." *Physical Review B* 33, no. 12 (1986): 8822.

Perdew, John P. "Erratum: Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas." *Physical Review B* 34, no. 10 (1986): 7406.

Runge, Erich, and Eberhard KU Gross. "Density-functional theory for time-dependent systems." *Physical Review Letters* 52, no. 12 (1984): 997.



Chapitre II : Techniques expérimentales et méthodes analytiques

Te Velde, G., and E. J. Baerends. "Numerical integration for polyatomic systems." *Journal of Computational Physics* 99, no. 1 (1992): 84-98.

Te Velde, G. T., F. Matthias Bickelhaupt, Evert Jan Baerends, C. Fonseca Guerra, Stan JA van Gisbergen, Jaap G. Snijders, and Tom Ziegler. "Chemistry with ADF." *Journal of Computational Chemistry* 22, no. 9 (2001): 931-967.

Thomas, O., and N. Mazas. "La mesure de la demande chimique en oxygène dans les milieux faiblement pollués." *Analisis* 14, no. 6 (1986): 300-302.

Versluis, Louis, and Tom Ziegler. "The determination of molecular structures by density functional theory. The evaluation of analytical energy gradients by numerical integration." *The Journal of chemical physics* 88, no. 1 (1988): 322-328.

Vosko, Seymour H., Leslie Wilk, and Marwan Nusair. "Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis." *Canadian Journal of physics* 58, no. 8 (1980): 1200-1211.

.

*Chapitre III : Etude théorique et
Photolyse directe des colorants
à 254 nm*



I. Introduction

Dans cette partie, nous présentons les résultats relatifs à la dégradation des trois colorants (FB, FA et GV) par méthode photochimique pure (photolyse directe) ou par un procédé d'oxydation avancée en phase homogène (UV/H₂O₂).

Pour ce faire, nous déterminerons successivement :

- 1- Etude spectrale des colorants en milieu acide, naturel et basique.
- 2- Etude du spectre d'absorption de chaque colorant obtenus expérimentalement ou calculé théoriquement par la méthode TD-DFT.
- 3- Etude cinétique de la dégradation des trois colorants par photolyse directe.
- 4- Etude de l'influence de la longueur d'onde et de l'intensité lumineuse sur le processus photolytique.
- 5- Etude de la décoloration des trois colorants (la FB, la FA et le GV) en milieu homogène par le procédé d'oxydation avancée H₂O₂ /UV à 254 nm.

II. Spectres d'absorption UV– visible des colorants

Les spectres d'absorption expérimentaux des trois colorants étudiés avec une concentration de (3×10^{-5} mol L⁻¹) et un pH naturel sont représentés sur la figure III.1.

Le spectre UV-visible de la fuchsine basique (FB) en milieu dilué (pH = 5,8±0.5) présente 3 bandes à intensité variable qui se situent respectivement à 204 nm, 288 nm et 544 nm ($\epsilon = 66760 \pm 200$ L mol⁻¹cm⁻¹). La bande visible est due à la transition $n \rightarrow \pi^*$ du cycle benzénique lié au groupement (-NH₂) ($\lambda_{\max} = 544$ nm). Cette dernière est responsable de la coloration rose mauve qui caractérise la FB à cette valeur de pH. Pour augmenter la sensibilité, l'analyse a donc été faite à 544 nm pour suivre la coloration résiduelle du colorant.

Le spectre UV-visible de la fuchsine acide (FA) (pH=5,5±0.5) est semblable à celui de la FB avec les mêmes bandes d'adsorption (localisées respectivement à 204 nm, 288 nm et 544 nm ($\epsilon = 37629 \pm 200$ L mol⁻¹ cm⁻¹), mais il présente un effet hypochrome sur les trois bandes d'adsorption.

Le spectre UV-visible du GV (3×10^{-5} mol L⁻¹) en milieu dilué (pH=5,7±0.5) montre l'existence de 4 bandes d'absorption à intensité variable et localisées respectivement à 208 nm, 248 nm, 300 nm et la plus intense à 584 nm ($\epsilon = 51308 \pm 200$ L mol⁻¹ cm⁻¹). La bande visible est due à la transition $n \rightarrow \pi^*$ du cycle benzénique lié au groupement (-N(CH₃)₂) ($\lambda_{\max} = 584$ nm). On note un déplacement



bathochromique de la bande visible du GV par rapport à la FB et la FA qui est due à la présence des groupements NR_2 .

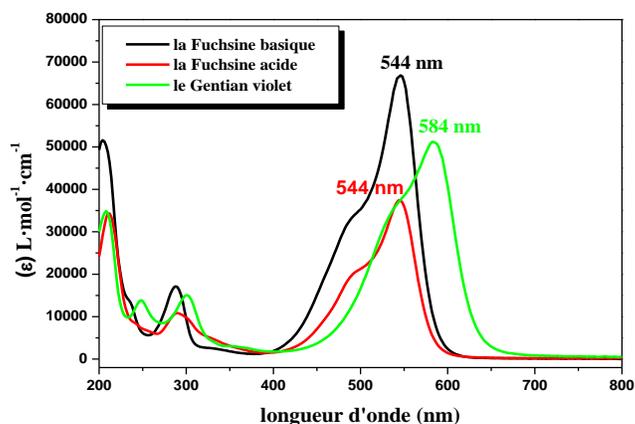


Figure III.1 : Spectres UV-Visible expérimentaux de FB, FA et GV à pH naturel, $[\text{Colorant}]_0 = 3 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$

II.1. Influence du pH sur les spectres des trois colorants

Le pH a influé le comportement de la fuchsine basique en milieu basique comme la montre la figure III.2, où nous avons observé une disparition de la couleur de la solution, virant du rose au transparent. Par contre, en milieu acide ($\text{pH}=2,5$), nous n'avons observé aucun changement sur la couleur ou les positions des bandes.

La fuchsine basique est un colorant organique, la molécule peut exister sous deux formes, soit ionisée ou non selon le pH du milieu. La forme ionisée (forme cationique) de la molécule, qui est responsable de la couleur rose caractéristique du produit, est prédominante en milieu acide alors que dans une eau alcaline, la fuchsine basique est convertie sous sa forme non ionisée incolore (forme moléculaire).

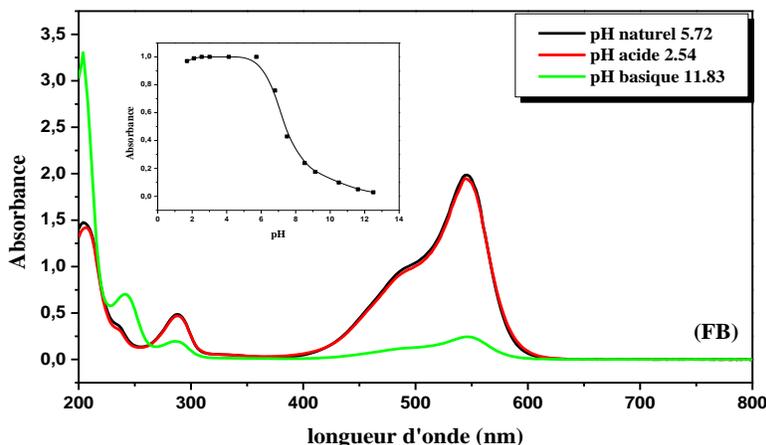


Figure III.2 : Évolution du spectre UV-Visible de la fuchsine basique à différents pH, $[FB]_0 = 3 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.

Dans le cas de la fuchsine acide nous avons observé un comportement similaire à celui de la FB en milieu basique ou nous avons remarqué une disparition de la couleur de la solution, virant du rose au transparent à partir des pH supérieur à 6, par contre dans le milieu acide à pH=2,54 nous avons observé une faible diminution de la bande la plus intense à 544 nm et une augmentation des deux bandes situées dans la région ultraviolette sans changement des positions des bandes ni dans leurs formes (Figure III.3).

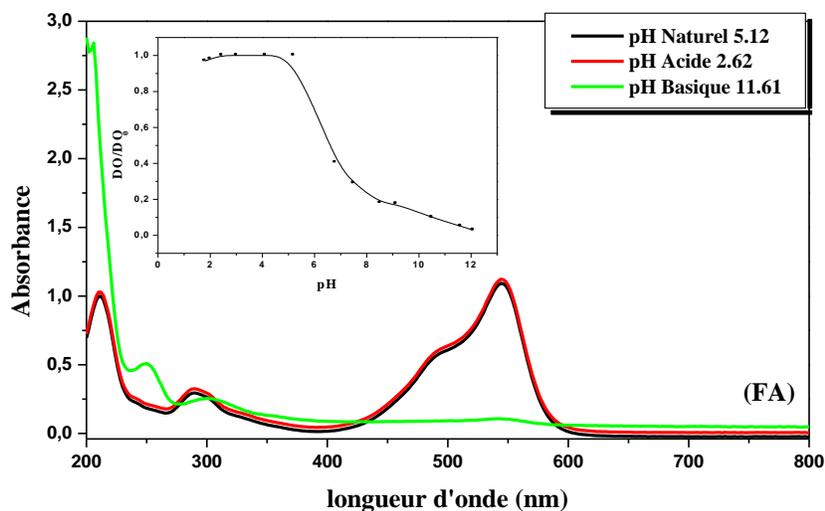


Figure III.3 : Évolution du spectre UV-Visible de la fuchsine acide à différents pH, $[FA]_0 = 3 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.



Pour le GV, la figure III.4 représente l'évolution du spectre d'absorption d'une solution du gentian violet (10 mg L^{-1}) en fonction de la DO pour différentes valeurs de pH. Nous avons remarqué que le pH a influencé le comportement du gentian violet en milieu acide (pH=2,6), où nous avons observé un changement de couleur de la solution, virant du violet au bleu violacé. Dans ces conditions, nous avons constaté une faible diminution du coefficient d'absorption ($\epsilon = 40119 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Par contre, en milieu basique (pH=11,5), nous n'avons observé aucun changement de position ou de l'intensité de ces bandes.

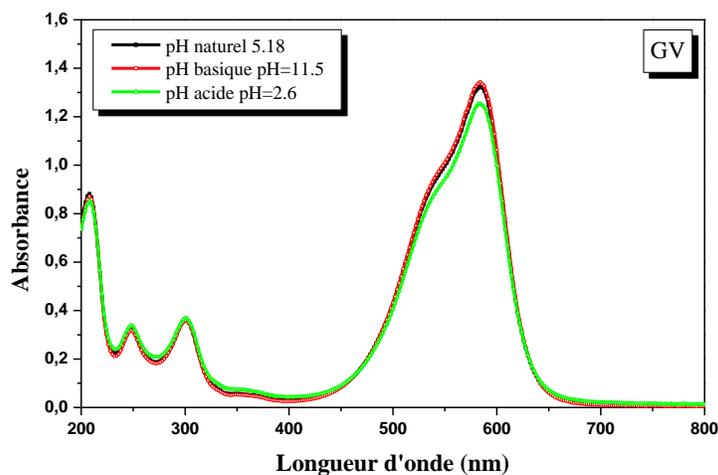


Figure III.4 : Évolution du spectre UV-visible de gentian violet à différents pH, $[GV]_0 = 3 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$

Il convient de mentionner que le pH affecte le spectre UV-visible principalement dans le milieu basique (de pH = 6,5 à 12) pour la fuchsine basique et la fuchsine acide (Figures III.2 et III.3), où des effets hypo-chromiques ont été observés. En outre, le changement de la couleur rouge à incolore a été observé avec les deux colorants (FB et FA). Cela peut être expliqué qu'en milieu basique, la réaction inverse se produit, l'ion hydroxyle attaque de retour la forme quinoïde (forme ionique de couleur rouge) pour libérer un électron, la convertissant en sa forme benzénoïde (forme moléculaire incolore). On peut déduire que ce comportement ne permet pas le calcul des pKa de nos substrats vu qu'on a une forme incolore.

Par ailleurs, nous avons constaté aussi une disparition totale de la bande la plus intense du spectre responsable de la couleur à 544 nm pour la fuchsine basique et acide en milieu basique.



La réaction suivante (III.1) et les figures (III.5 et III.6) expliquent comment le processus se déroule. Les longueurs d'onde expérimentales maximales de la FB et la FA ont été trouvées en accord avec les longueurs théoriques [Sabnis, 2010].



Forme ionique de couleur rouge \longrightarrow forme moléculaire incolore

Couleur rouge

Incolore

Figure III.5 : Forme ionique et moléculaire de la fuchsine basique.

Couleur rouge

Incolore

Figure III.6 : Forme ionique et moléculaire de la fuchsine acide.



III. Etude théorique

III.1. Optimisation de la géométrie utilisée

Afin d'avoir un aperçu approfondi sur les structures moléculaires, les structures électroniques et les liaisons, des optimisations géométriques complètes sans contrainte de symétrie ont été réalisées sur les colorants suivants : la fuchsine basique (FB), la fuchsine acide (FA) et le gentian violet (GV). La numérotation des atomes et les structures obtenues sont affichées sur la figure III.7. Les géométries montrent des structures déformées autour de l'atome central C(1), où les cycles phényles sont orientés les uns aux autres par 37° , 46° et 59° pour les composés (FB), (FA) et (GV), respectivement, comparables à la structure du triphénylméthane caractérisée par la diffraction des rayons X [Andersen, 1965].

Pour les trois composés, les atomes C(1), C(2), C(8) et C(14) sont dans le même plan et la moyenne distance de liaison C(1) -C(2), C(1) -C(4) et C(1) -C(14) est dans la gamme 1,445-1,456 Å qui sont compatibles avec un ordre de liaison de 1,5 et suggère un schéma délocalisé et l'hybridation sp^2 de l'atome C(1). Les distances de liaison C-C dans les trois cycles phényle sont comprises entre 1,386 et 1,418 Å, ce qui correspond à un ordre de liaison de 1,5, correspondant à des systèmes π délocalisés. Les distances moyennes de liaison C-N sont d'environ 1,36 Å correspondent à des liaisons simples. Les densités électroniques obtenues par les calculs NBO donnent une charge positive de l'atome C(1) de +0,13, +0,12 et +0,14 pour les espèces (FB), (FA) et (GV). Les résultats montrent clairement que les paramètres géométriques ne sont pas sensibles aux substitutions NH_2 , $N(CH_3)_2$ et SO_3^- , tandis que cinq atomes parmi six de chaque noyau phényle portent une charge négative contre une charge positive de la sixième, à savoir le C(5) acquiert des charges positives de +0,19, +0,21 et +0,20 pour (FB), (FA) et (GV), respectivement, qui est relié à l'atome d'azote ayant une charge négative importante de -0,72, -0,73 et -0,75 pour (FB), (FA) et (GV), respectivement. Il est important de noter que les atomes de soufre et d'oxygène du substituant SO_3^- du composé (FA) portent respectivement des charges moyennes de +2,16 et -0,94, en accord avec la différence de leurs électronégativités.

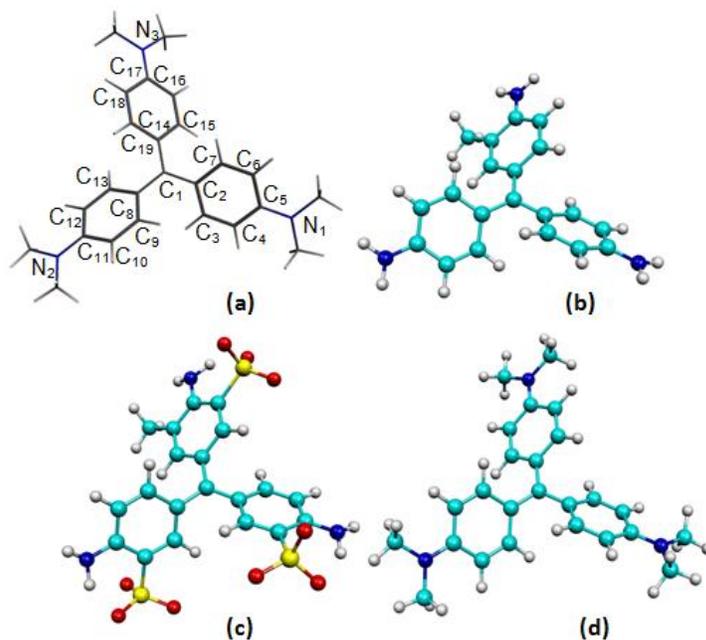


Figure III.7 : Numérotation atomique adoptée dans tout le document (a). Géométries optimisées pour (FB) (b), (FA) (c) et (GV) (d).

Les orbitales moléculaires (OM) situées à proximité des niveaux HOMO et LUMO sont tracées, où les énergies HOMO et LUMO sont données entre parenthèses en (eV). Évidemment, on peut observer les ressemblances des LUMO des composés (FB), (FA) et (GV), mais avec de légères différences de contribution. Les énergies HOMO-LUMO calculées (eV) suivent l'ordre croissant : FA (1,39)<GV (1,65)<FB (1,81). Les énergies des orbitales sont en accord avec leurs caractères et leurs localisations atomiques comme indiqué à la figure III.8. L'HOMO du composé (FA) trouvé à haute énergie est principalement des orbitales p-oxygène présentant un caractère non-liant, mais donnant lieu à des interactions répulsives oxygène-oxygène, ainsi ; déstabilisant les orbitales correspondantes.

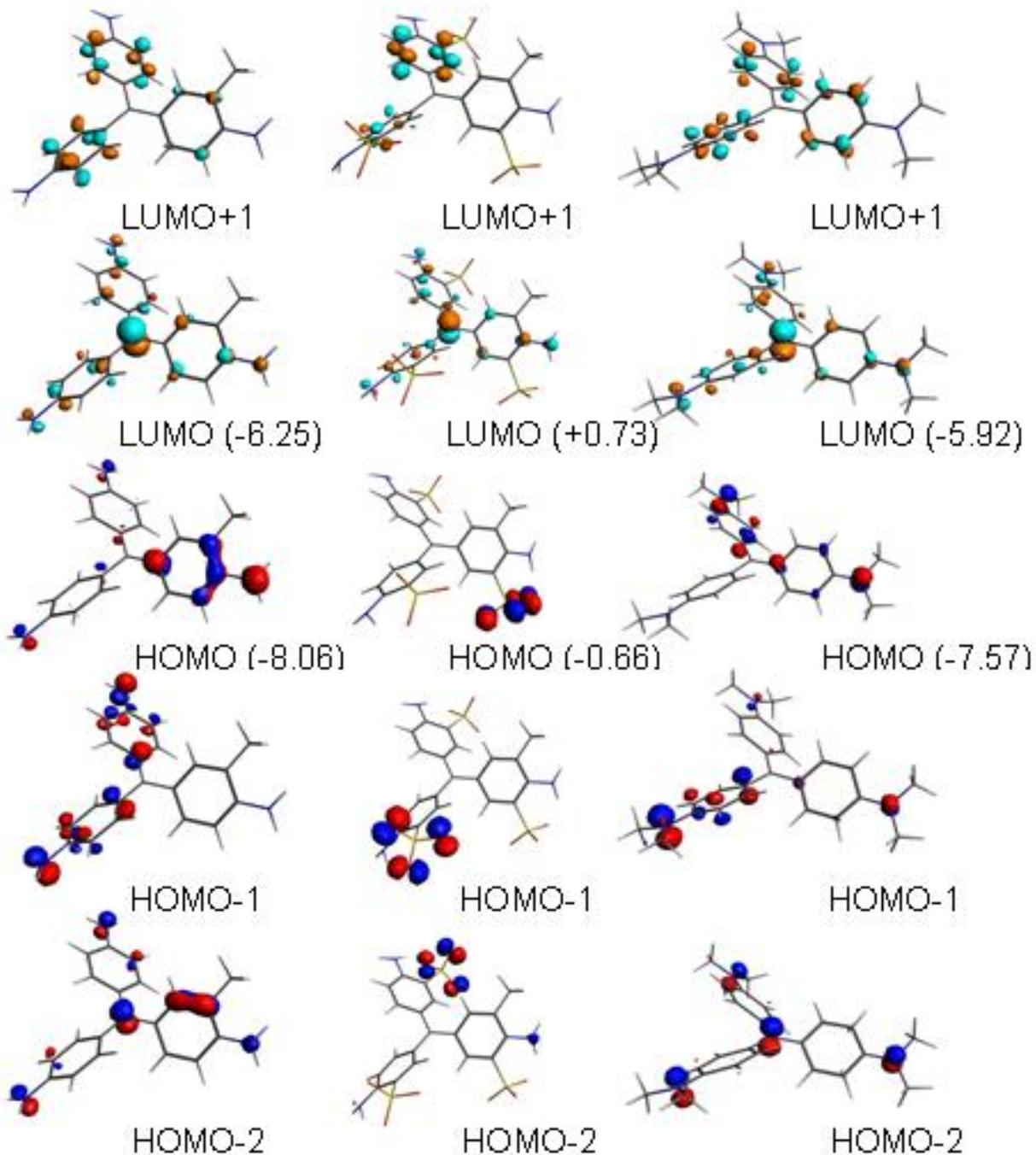


Figure III.8 : Présentation des OM pour [FB] (a), [FA] (b) et [GV] (c). Les énergies HOMO et LUMO entre parenthèses sont données en (eV).



Tableau III.1 : Transitions électroniques calculées, nombre d'états excités singlets, contributions dominantes aux excitations électroniques en pourcentages, longueurs d'onde, forces d'oscillation et énergies excitation des colorants.

Colorant	No	Transition électronique	%	Longueur d'onde (nm)	Force d'oscillation (u. a)	Énergie d'excitation(eV)
[FB]	1A	Bande A				
		HOMO → LUMO	99	528	1,69	2,33
	2A	HOMO-1 → LUMO	90	534	0,983	2,37
		Bande B				
	9A	HOMO-1 → LUMO+2	33	268	0,098	4,61
		HOMO-1 → LUMO+3	29			
		HOMO → LUMO+2	25			
	10A	HOMO → LUMO+2	49	285	0,221	4,66
		HOMO-1 → LUMO+3	16			
		HOMO → LUMO+3	15			
HOMO-1 → LUMO+3		13				
[FA]	1A	Bande A				
		HOMO → LUMO	99	538	1,21	2,28
	2A	HOMO-1 → LUMO	85		1,10	2,35
		Bande B				
10A	HOMO-1 → LUMO+2	91	322	0,117	3,87	
[GV]	1A	Bande A				
		HOMO → LUMO	99	566	2,20	2,17
	2A	HOMO-1 → LUMO	99		1,90	2,35
		Bande B				
10A	HOMO-1 → LUMO+2	93	310	0,19	3,87	

III.2. Les Spectres électroniques

Les spectres électroniques théoriques des composés étudiés ont été obtenus en utilisant la méthode de la théorie de la fonction de densité dépendant du temps (TD-DFT) au moyen de B3LYP fonctionnelle dans l'eau [Jacquemin et al., 2008 ; Jacquemin et al., 2011]. Des travaux théoriques antérieurs ont montré que B3LYP donnait relativement de bons résultats par rapport aux données expérimentales disponibles [Mansouri et al., 2014 ; Kwasniewski et al., 2000].



Les calculs théoriques permettent d'identifier la forme spectrale et les positions de bande composées de différentes transitions électroniques basées sur l'analyse de la localisation orbitale moléculaire et leurs coefficients.

En effet, les spectres électroniques des composés (FB), (FA) et (GV) montrent des ressemblances de formes et de positions de bande (Figure III.9 et tableau III.1). Vraiment, les bandes principales apparaissent dans la région visible et sont centrées à 528, 538 et 566 nm pour (FB), (FA) et (GV), respectivement, affichant le maximum de longueurs d'onde et reproduisant les spectres expérimentaux UV-vis comme clairement montré par les figures 9 (a), 9 (b) et 9 (c). Pour le composé (FB), la bande principale est composée de deux transitions électroniques : l'une est dominée par HOMO à LUMO, qui est liée à la transition électronique du système π d'un cycle phényle et la paire non liante des atomes d'azote et le système π^* des cycles phényle et π^*_{C-N} (transition de type $n \rightarrow \pi^*$ et $\pi \rightarrow \pi^*$) comme esquissé sur la figure III.9 (a), alors que la deuxième transition est dominée par les HOMO-1 à LUMO en raison de la transition électronique de deux cycles phényle et la paire d'azote non liante et π^*_{C-N} (transition de type $n \rightarrow \pi^*$ et $\pi \rightarrow \pi^*$) comme le montre la figure III.9 (a). La force calculée de l'oscillateur de 1,6 u.a décrit bien l'intensité de cette bande.

Le spectre électronique de la FA affiche une bande principale à 538 nm contre une valeur expérimentale de 544 nm comme le montre la figure III.9 (b), mais avec une force d'oscillateur relativement faible de 1,2 u.a comparée à celle de (FB) de 1,6 u.a. Cela est dû aux transitions électroniques qui se sont produites entre HOMO-1 et HOMO et LUMO, qui sont de caractère π^*_{C-N} anti-liants, non liants à l'intérieur des cycles phényles et non liés à l'atome C (1). L'analyse des OM impliquées dans les transitions électroniques ne montre que l'implication des orbitaux p-oxygène d'un substituant SO_3^- .

Pour le composé (GV), la bande principale se trouve à 566 nm, elle est décalée de 18 nm par rapport à celle expérimentale et déplacée vers une longueur d'onde plus longue par rapport à celles des espèces (FB) et (FA). Cela est due à la modification de molécule par la substitution de deux atomes d'hydrogène de chaque substituant NH_2 par des groupes méthyle. Cette bande est composée de deux transitions entre HOMO et LUMO (99%) et HOMO-1 et LUMO (97%) avec de forces oscillations de 2,2 et 1,91 u.a, respectivement. En outre, l'écart de décalage rouge peut être expliqué par les différences des OM implicites dans les transitions électroniques, comme indiqué sur la figure III.9 (c).



Il est intéressant de noter que les spectres théoriques et expérimentaux sont de formes comparables mais avec un léger écart ne dépassant pas 15 nm concernant les valeurs de λ_{\max} comme le montre la figure III.9.

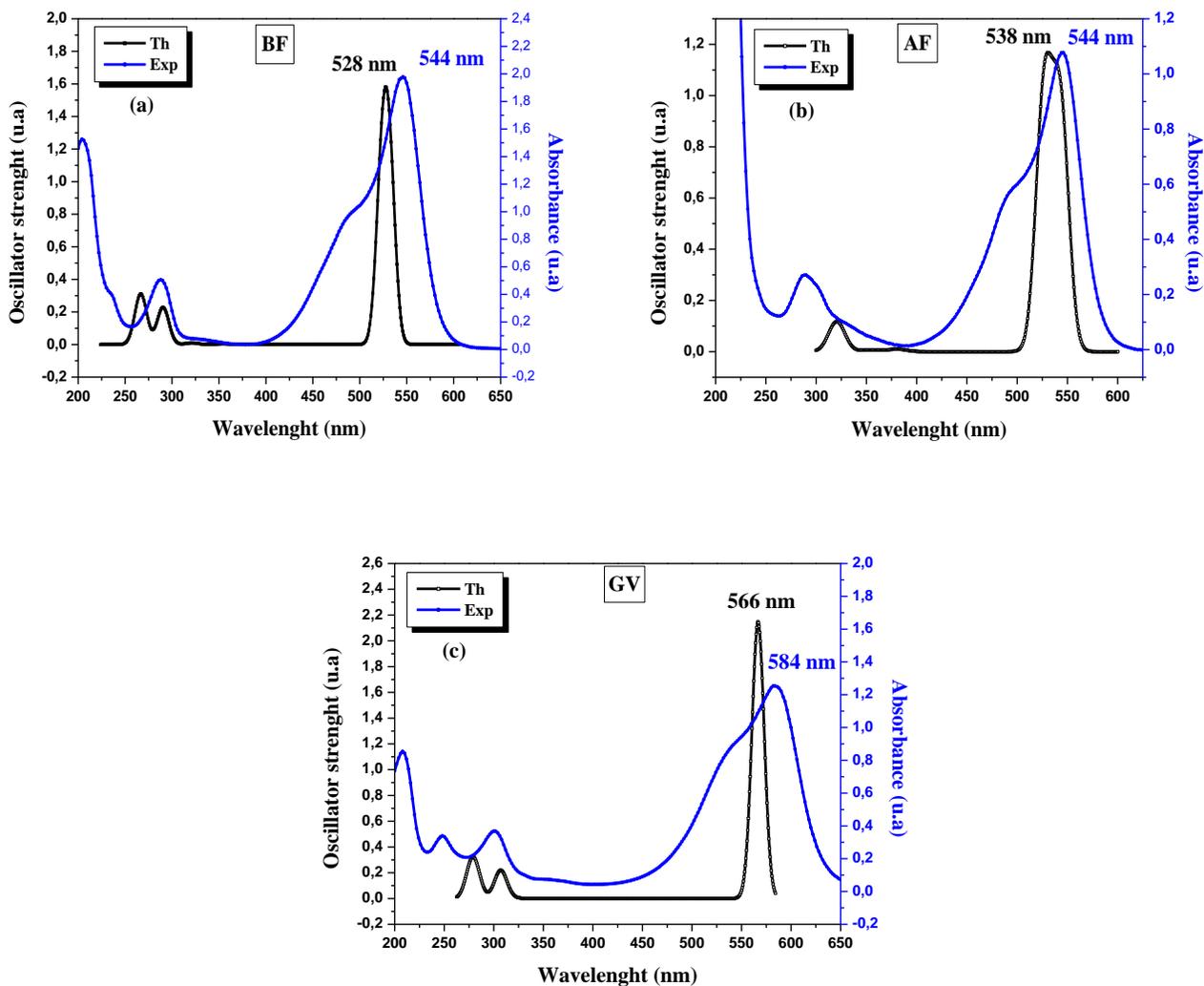


Figure III.9 : Spectres UV-Visibles théoriques et expérimentaux pour [BF], [FA] et [GV].

IV. Evaluation de l'activité photochimique des trois colorants par l'énergie UV à 254 nm

IV.1. Photolyse directe des trois colorants

La photolyse est une technique qui consiste à utiliser des rayonnements ultraviolets avec une intensité lumineuse de longueur d'onde judicieusement choisie, afin que l'énergie totale des photons puisse être absorbée dans le milieu par les contaminants.



Pendant l'absorption des photons, les molécules passent à un état excité et l'excès d'énergie peut être dissipé par plusieurs voies de désactivation conduisant à des modifications physiques ou chimiques. Ces transformations peuvent conduire à un produit stable, ou à un intermédiaire réactif, par exemple un radical capable d'amorcer une réaction en chaîne. Ces modifications peuvent avoir lieu sur une molécule isolée seul ou impliquant un autre réactif, par exemple l'oxygène. Il faut noter que certains produits d'oxydation formés sont parfois plus toxiques que les composés parents [Mallakin et al., 2000].

Dans la perspective de montrer la contribution de la dégradation photochimique produite lors de la dégradation photocatalytique des colorants, nous avons effectué une étude préliminaire pour vérifier si la photolyse directe est capable de dégrader ces colorants sous irradiation directe en absence et en présence d'un oxydant.

Dans cette partie, nous avons étudié la photolyse directe des trois colorants en milieu aqueux en utilisant une irradiation à 254 nm. Pour cet effet, une solution contenant de colorant de concentration de 10 mg L⁻¹ et de volume de 100 ml est soumise à une irradiation à 254 nm. Plusieurs paramètres sont à prendre en compte pour assurer une élimination efficace lors d'un traitement par photolyse ; en l'occurrence, la nature des contaminants à dégrader, la longueur d'onde du rayonnement, le pH du milieu ainsi que l'intensité du flux photonique. Enfin, il convient de prendre en compte, dans toute réaction de photolyse, la compétition possible des sous-produits d'oxydation sur l'absorption des photons.

Les différentes expériences composant cette partie de l'étude ont été suivies par spectrophotométrie UV-visible. Les absorbances maximales, correspondantes aux longueurs d'onde (544, 544, et 584 nm) relative aux colorants (FB, FA, GV) respectivement, sont dues à la couleur de la solution, aussi la variation de l'intensité de ces pics est employée pour suivre la décoloration au cours du temps. Cependant, l'absorbance maximale de ces colorants représente la concentration de colorant dans le milieu, la diminution de l'absorbance correspondante indique donc la dégradation de la partie chromophore du colorant.

Le taux décoloration par processus photochimique est mesuré par le suivi de changement de l'intensité de l'absorbance à la longueur d'onde λ_{\max} des colorants en fonction du temps de la réaction.

Les expérimentations de dégradation d'une solution de GV, du FB et du FA à 10 mg L⁻¹, à pH libre (pH= 5,5±0,5) et à température ambiante (T= 20±2°C), ont été réalisées à titre comparatif sous irradiation UV à 254 nm (UV-C). Les cinétiques de décoloration des trois colorants en fonction du temps sont présentées dans la figure III.10.

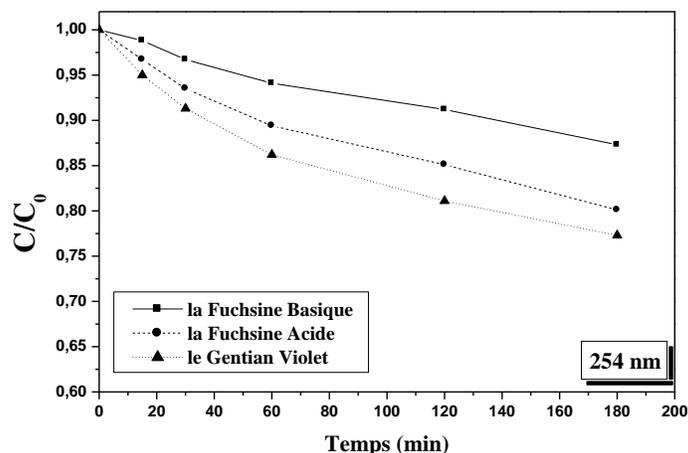


Figure III.10 : Cinétiques de décoloration du gentian violet, la fuchsine basique et la fuchsine acide par photolyse directe à 254 nm ($[Colorant]=10 \text{ mg L}^{-1}$, $pH = \text{naturel}$).

Les résultats obtenus montrent que l'irradiation des solutions de GV, FB et du FA a conduit à une diminution lente mais progressive de la concentration des trois colorants dans la solution, ce qui indique que le rayonnement UV émit par la lampe UV-C à 254 nm induit la transformation des trois colorants. Le rendement d'élimination augmente légèrement pour les trois colorants, mais après 3 heures d'irradiation la dégradation photolytique ne dépasse pas les 25 %, ce qui traduit par la nécessité de laisser les solutions sous irradiation pour des durées plus longues pour arriver à une décoloration totale.

IV.2. Étude cinétique de la dégradation photochimique

Les résultats ont montré que la dégradation des colorants GV, FB et FA par le procédé photolyse directe à 254 nm était ajustée de manière appropriée par une cinétique de pseudo-premier ordre. Les constantes de réaction et les coefficients de régressions associées sont énumérés dans le tableau III.2.

Le modèle cinétique associé est indiqué par le tracé de $\ln(C/C_0)$ en fonction du temps d'irradiation comme le montre l'équation suivante :

$$\ln \frac{C}{C_0} = -kt \quad (\text{III.2})$$

Où C_0 et C sont : la concentration initiale en colorant et la concentration en colorant au temps t (min), respectivement, t est le temps de l'irradiation (min) et k est la constante de vitesse (min^{-1}).



Tableau III.2 : Constante de vitesse et pourcentages d'élimination par photolyse directe à 254 nm pour GV, FB et FA.

Colorant	k_{app} (min^{-1})	R^2	Pourcentage d'élimination (%) (180 min)
FB	$8,3 \times 10^{-4}$	0,98	13
FA	$1,5 \times 10^{-3}$	0,98	20
GV	$1,95 \times 10^{-3}$	0,97	24

Le classement des constantes cinétiques de pseudo premier ordre de la décoloration des trois colorants à une concentration initiale égale à 10 mg L^{-1} est dans l'ordre suivant : $GV > FA > FB$.

IV.3. Influence du flux photonique

La photolyse des trois colorants a été effectuée dans un réacteur tubulaire composé de trois lampes symétriques. Elle consiste à irradier chaque colorant d'abord par une lampe, puis par deux et à la fin par trois lampes simultanément. Cette caractéristique a été exploitée pour examiner l'effet de l'intensité du flux photonique incident (I_0) sur la décoloration des trois colorants. La figure III.11 montre les pourcentages de disparition des trois substrats lors de l'influence du flux photonique incident après 180 minutes d'irradiation.

Pour ces expériences, nous constatons que le pourcentage de dégradation de chaque colorant augmente sensiblement avec l'accroissement de l'intensité lumineuse, entraînant par la suite une diminution des temps de demi-vie ($t_{50\%}$). Ce résultat était attendu, car cette augmentation est synonyme d'un apport plus important du nombre de photons incidents et donc d'une dégradation plus rapide du colorant (figure III.11).

Ces résultats démontrent bien l'apport énergétique de la lumière sur le processus de décoloration des trois colorants par photolyse directe à 254 nm (par exemple : le taux de disparition du GV 10 mg L^{-1} avec 3 lampes est deux fois plus grand à celui obtenu par une seule lampe). Cependant, l'efficacité reste quand même un peu insuffisante malgré cet apport énergétique, ce fait pourrait être dû au rendement quantique de ces colorants à cette longueur d'onde.

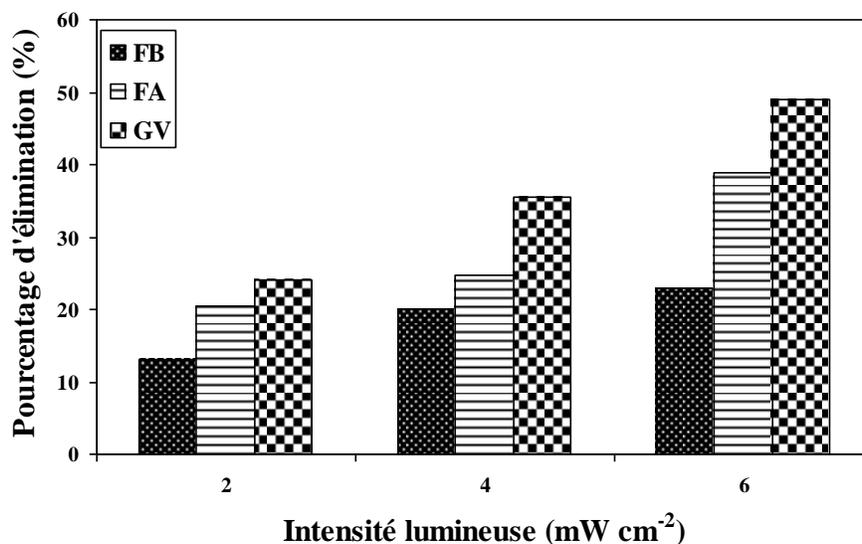


Figure III.11 : Influence de l'intensité lumineuse sur l'efficacité de dégradation par photolyse directe à 254 nm ([Colorant]=10 mg L⁻¹, pH = naturel, temps d'irradiation =180 min).

IV.4. Influence de la concentration initiale du colorant

Pour étudier l'effet de la concentration du colorant sur l'efficacité du traitement photochimique, nous avons pris le GV comme molécule modèle et nous avons étudié la dégradation de ce colorant sous l'influence de quelques paramètres incluant l'influence de la concentration initiale pour cela des solutions de GV à différentes concentrations allant de 2,5 à 10 mg L⁻¹ ont été irradiées à pH naturel (pH = 5,7 ± 0,5).

La figure (III.12) représente l'évolution cinétique du processus de décoloration du GV pour différentes concentrations en fonction du temps d'irradiation.

Les pourcentages de disparition du GV sont relativement faibles par cette technique. En effet, après 180 min d'irradiation à 254 nm, les résultats obtenus ont été de l'ordre de 50% (2,5 mg L⁻¹), de 37 % (5 mg L⁻¹) et de 24% pour (10 mg L⁻¹). Ainsi, Ces résultats montrent que la photolyse est devenue de plus en plus difficile avec l'augmentation de la concentration du GV. Ceci pourrait être attribué à l'encombrement dû à l'augmentation de nombre des molécules présentes dans la solution, empêchant ainsi l'exposition directe de certaines d'entre elles à la lumière.

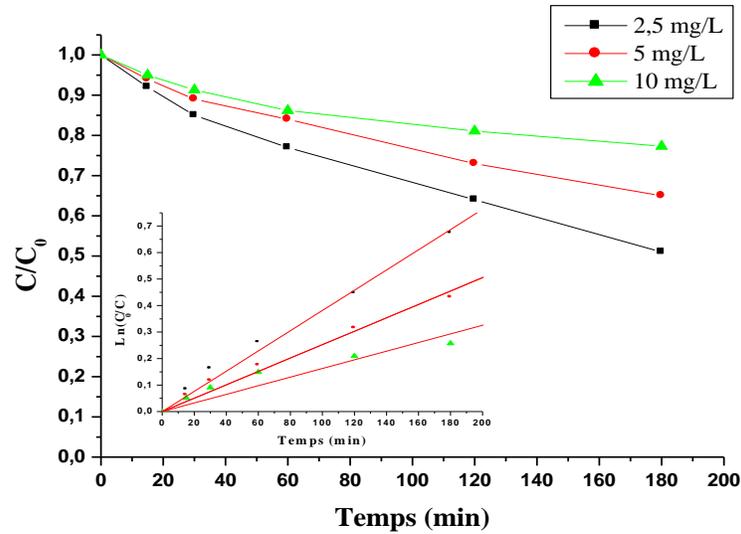


Figure III. 12 : Cinétiques de disparition du GV par photolyse à 254 nm pour différentes concentrations à pH naturel (En insertion : linéarisation du modèle cinétique utilisé au cours du processus de décoloration du GV.

Une étude cinétique montre que ce processus peut être décrit par une cinétique apparente d'ordre 1 (figure III-12 en insertion) et dont ses constantes cinétiques apparentes sont reportées dans le tableau III.3.

Tableau III.3 : Constantes de vitesse et pourcentages d'élimination pour différentes intensités du flux photoniques incidents.

Concentration du colorant (mg L ⁻¹)	Constante apparent (min ⁻¹)	Coefficient de corrélation (R)
2,5	3,81×10 ⁻³	0,99
5	2,60×10 ⁻³	0,99
10	1,63×10 ⁻³	0,97

L'évolution de la constante de vitesse de décoloration par photolyse directe de GV en fonction de la concentration initiale fait apparaître clairement que la vitesse de décoloration des solutions est d'autant plus importante que la concentration initiale du colorant soit faible. Cette diminution des constantes de vitesse exprime la difficulté croissante à éliminer des concentrations de plus en plus grandes en polluant, donc un nombre plus important des molécules du colorant dans la solution, vis-à-vis du nombre des photons émis.



IV.5. Photo oxydation des colorants par le procédé H₂O₂/UV à 254 nm

L'utilisation de rayonnement UV seul n'est pas toujours très efficace pour la dégradation des colorants. Un des moyens de dégrader plus efficacement ces colorants est de combiner le rayonnement UV à 254 nm et le peroxyde d'hydrogène [Rosario et al., 2010 ; Shu et al., 2006]. Cette combinaison facilite la décomposition de H₂O₂ pour donner des radicaux hydroxyles lesquels sont de puissants oxydants qui réagissent très rapidement et sans discrimination vis-à-vis de la majorité des composés organiques et possèdent un potentiel d'oxydation élevée (E=2,8V) [Aleboyeh et al., 2005].

La combinaison du rayonnement UV avec le peroxyde d'hydrogène peut constituer un moyen simple, peu coûteux et efficace pour la dégradation des micropolluants organiques [Fdil et al., 2003].

Cependant, la production des radicaux hydroxyles est affectée par les conditions de milieu telles que : le pH, la concentration en H₂O₂ et la présence de consommateurs de radicaux (H₂O₂ lui-même en forte concentration).

IV.5.1. Spectre du peroxyde d'hydrogène

La solution aqueuse du peroxyde d'hydrogène absorbe la lumière à des longueurs d'onde inférieures à 280 nm et en particulier à 254 nm ; (Figures III.13).

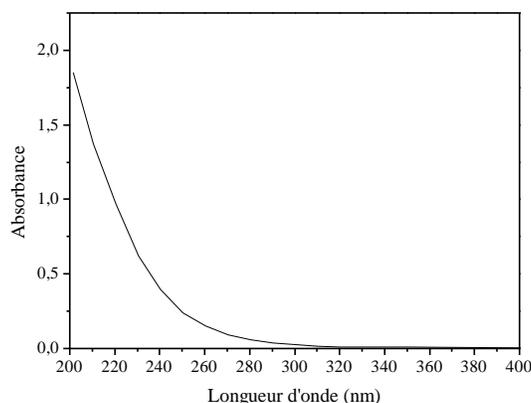


Figure III.13 : Spectre d'absorption du peroxyde d'hydrogène (10^{-3} mol L⁻¹) à pH libre.

En absence de lumière, le peroxyde d'hydrogène est extrêmement instable lorsqu'il est concentré. Dans ces conditions, il se décompose en eau et en oxygène selon un processus réactionnel, fortement exothermique ($98,6$ kJ mol⁻¹) [Le Giang Truong, 2003] :



A 254 nm nous pouvons déduire le coefficient d'absorption du peroxyde d'hydrogène à pH libre qui est de l'ordre de $18,8 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

Plusieurs recherches scientifiques indiquent que l'irradiation de solution H_2O_2 à des longueurs d'onde situées entre 200 et 280 nm, conduit à la formation de deux radicaux hydroxyles (HO^\bullet) par coupure homolytique de la liaison O-O en libérant deux radicaux HO^\bullet selon la réaction suivante [Aleboyeh et al., 2005] :



IV.5.2. Oxydation des colorants par le peroxyde d'hydrogène à l'obscurité

Avant de commencer l'étude du processus de décoloration des substrats par $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, il est nécessaire de vérifier les possibilités de réaction d'oxydation, pouvant se produire entre le colorant et le peroxyde d'hydrogène, en l'absence du rayonnement UV. Pour ce faire, nous avons préparé des solutions contenant simultanément : une concentration fixe de chaque colorant de (10 mg L^{-1}) et différentes concentrations en H_2O_2 , allant de 10^{-4} M jusqu'à 10^{-1} M . le potentiel d'oxydoréduction standard (E^0) de H_2O_2 est de $1,776 \text{ V}$ [Betterton et al., 1990].

L'évolution thermique de ces mélanges a donc été suivie au cours du temps par balayage spectrophotométrique pendant 3 heures de réaction, dans un domaine de longueur d'onde compris entre 200 et 800 nm.

Les résultats reportés dans les figures (III.14 a, b et c), montrent que les spectres de nos substrats n'ont subi aucune variation ; principalement sur le plan structural, où nous n'avons observé aucune apparition de nouvelles bandes (donc pas de formation de nouveaux produits).

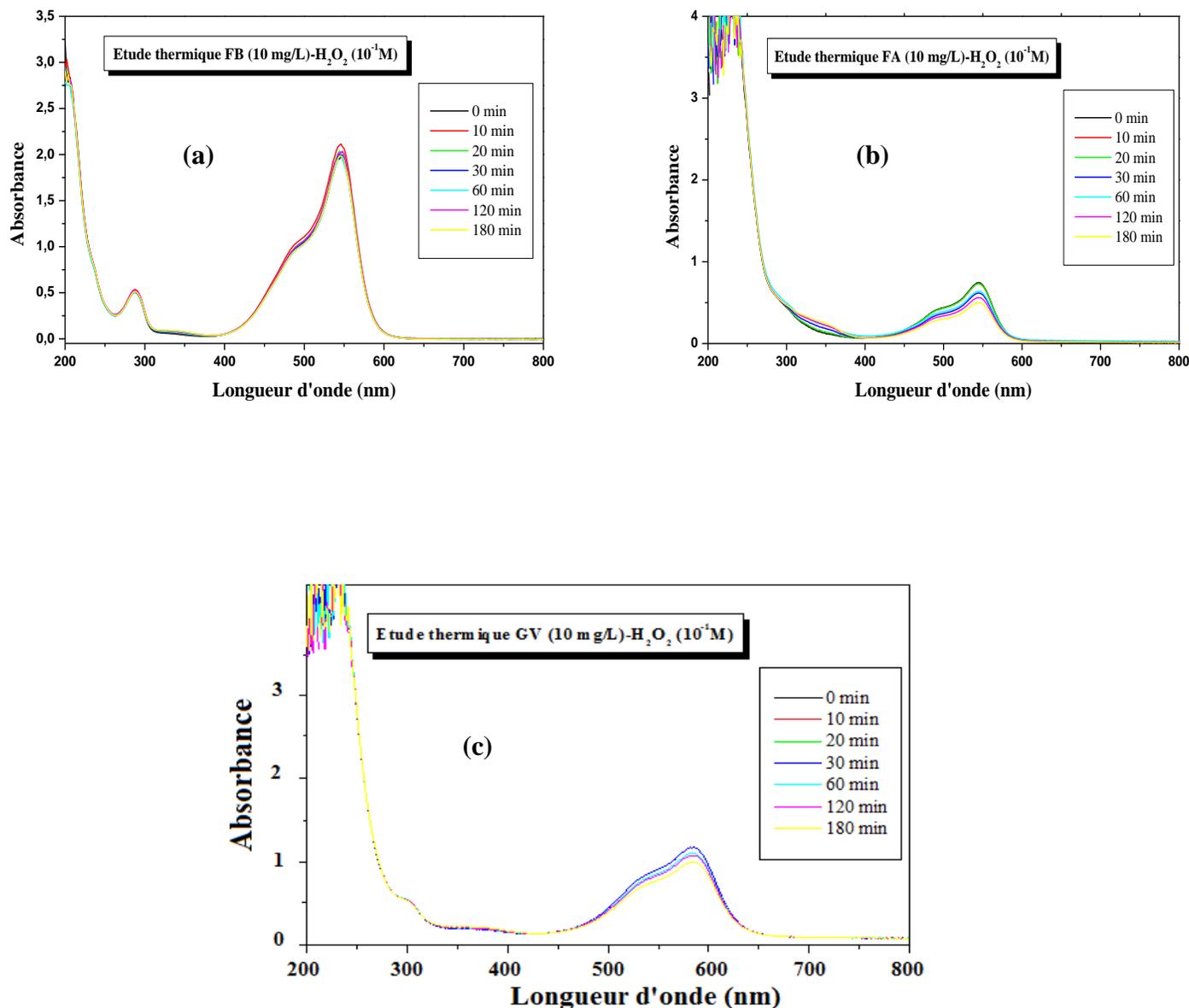


Figure III.14: Evolution thermique du mélange H_2O_2 -colorant (a : H_2O_2 -FB, b : H_2O_2 -GV, c : H_2O_2 -FA, $[colorant]_0=10 \text{ mg L}^{-1}$, $[H_2O_2]_0=10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$, $pH = \text{naturel}$).

Pour la FB : les résultats obtenus sont représentés sur la figure III.14.a, où nous n'avons observé seulement une addition spectrale de H_2O_2 et du colorant, particulièrement dans la zone comprise entre 200 et 350 nm. On peut donc conclure que la FB est insensible en présence de H_2O_2 pour la gamme des concentrations utilisées en absence du rayonnement.

Pour la FA : un comportement similaire au GV a été observé à des concentrations élevées ($\geq 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$) où nous avons remarqué une faible diminution de la bande la plus intense et l'apparition de deux points isobestiques ce qui se traduit par l'apparition des sous-produits issues d'une oxydation chimique partielle de la FA (figure III.14.b).



Cette étude thermique nous a permis de prendre en considération les doses de H₂O₂ afin de faire apparaître l'efficacité propre du procédé H₂O₂/UV.

La réaction thermique du peroxyde d'hydrogène sur les colorants sera donc négligeable devant la réaction photochimique dans le traitement des résultats.

Pour le GV : sur la figure III.14.c on a observé également une addition spectrale des deux composés (H₂O₂ et GV), particulièrement, dans la zone comprise entre 200 et 350 nm. Cependant, au bout d'un temps de réaction de 180 minutes, nous avons observé une faible diminution de la bande la plus intense due essentiellement à une oxydation chimique partielle de colorant. Par ailleurs, aucun changement n'a été remarqué avec des concentrations inférieure (10⁻² M ,10⁻³ M, et 10⁻⁴M en H₂O₂). On peut donc conclure que le H₂O₂ présente une faible sensibilité vis-à-vis du colorant a des concentrations élevées (≥10⁻¹M) et en absence du rayonnement.

IV.5.3. Influence de la concentration initiale du peroxyde d'hydrogène dans le système H₂O₂/UV

Pour montrer l'efficacité de ce procédé, nous avons effectué une série d'irradiations à 254 nm sur des solutions contenant une concentration fixe de chaque colorant (10 mg L⁻¹) et différentes concentrations en H₂O₂ (10⁻¹ mol L⁻¹, 10⁻² mol L⁻¹, 10⁻³ mol L⁻¹ et 10⁻⁴ mol L⁻¹) (figure III.15).

Nous observons que la dégradation des colorants par ce procédé est améliorée par rapport à la photolyse directe et les taux de dégradation des colorants augmentent en même temps avec l'augmentation de la concentration de H₂O₂. Cependant, pour la concentration la plus élevée (10⁻¹ M) en H₂O₂, nous constatons un ralentissement de la vitesse de dégradation.

Ce comportement pourrait être expliqué par la possibilité d'occurrence de deux effets opposés qui dépend directement de la concentration en H₂O₂ dans le milieu. Avec une concentration croissante de H₂O₂: (1) Il y a plus des radicaux hydroxyles disponibles pour attaquer les cycles aromatiques et par conséquents la vitesse de réaction augmente (Eq. ((III.3) et (III.4).

Au-dessus de la concentration optimale, le radical hydroxyle réagit efficacement avec H₂O₂ et produit HO₂[•] (Equation III.5). Etant donné que les radicaux HO₂[•] sont moins réactifs que [•]OH, l'augmentation de H₂O₂ conduit un effet de piégeage des radicaux hydroxyles puissants par H₂O₂ lui-même et par conséquent un ralentissement de la réaction [Behnajady et al., 2004]:





Le processus de décoloration des colorants par H_2O_2/UV , est décrit correctement par une cinétique apparente d'ordre 1 dans la gamme des concentrations étudiées (Figure III.15 b) dont les constantes cinétiques apparentes, les pourcentages d'élimination, les coefficients de corrélation et les temps de demi- réaction sont consignés dans le Tableau III.4.

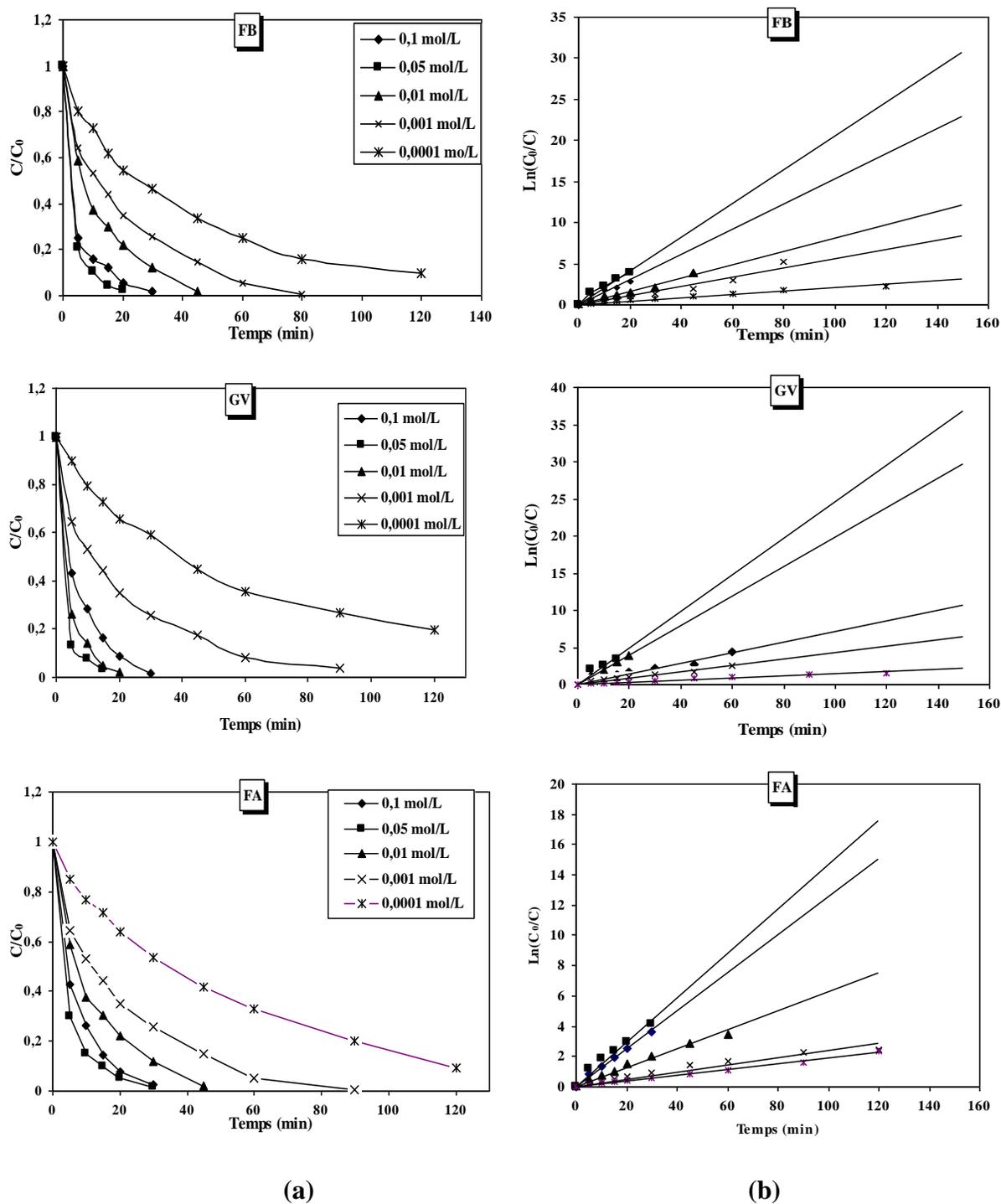


Figure III.15 : Processus de décoloration et les constantes de vitesse de dégradation des trois colorants par H_2O_2/UV a) : Influence de la concentration en H_2O_2 , b) : linéarisation du modèle



cinétique utilisé au cours des processus de décoloration (pseudo-premier ordre). ($[Colorant]= 10 \text{ mg L}^{-1}$, $pH= \text{naturel}$)

Tableau III.4 : Photooxydation du GV, FB et FA par H_2O_2/UV (254 nm). Calcul du temps de demi- réaction, des constantes cinétiques apparentes et des coefficients de détermination.

$[H_2O_2]_0$ mol L^{-1}	Gentian violet			Fuchsine basique			Fuchsine acide		
	$t_{1/2}(\text{min})$	k_{app} (min^{-1})	R^2	$t_{1/2}(\text{min})$	k_{app} (min^{-1})	R^2	$t_{1/2}(\text{min})$	k_{app} (min^{-1})	R^2
10^{-4}	41	0,015	0,95	25	0,022	0,95	42	0,014	0,95
10^{-3}	13	0,07	0,94	12,5	0,056	0,93	20	0,024	0,92
10^{-2}	2,5	0,197	0,98	6,5	0,081	0,97	8	0,062	0,97
5×10^{-2}	2	0,247	0,89	2	0,205	0,95	2,5	0,147	0,95
10^{-1}	4	0,131	0,96	2,5	0,154	0,88	3	0,125	0,99

IV.5.4. Optimisation de H_2O_2 au cours de la photooxydation

Après avoir étudié le rôle joué par les radicaux $\cdot OH$ dans la photodégradation du GV, nous avons essayé de déterminer graphiquement la concentration optimale de H_2O_2 . La figure III.16 montre la variation de la constante de vitesse en fonction de la concentration en H_2O_2 où celle-ci croît rapidement pour atteindre une valeur maximale. Dans ces conditions, la concentration optimale de H_2O_2 déduite à partir de ce graphe est égale à $5 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$. Au-delà de cette concentration, on observe une diminution de la vitesse d'élimination pour les trois colorants. Ceci est attribué à la consommation des radicaux hydroxyles par le peroxyde d'hydrogène en excès selon la réaction (III.5) [Behnajady et al., 2006]. Cet effet auto-inhibiteur a été rapporté auparavant dans la littérature [Aleboye et al., 2005 ; Galindo et al., 2001].

Dans cette réaction, une partie des radicaux générés sont captés par des molécules de H_2O_2 et ne peuvent pas participer à la dégradation du colorant. En d'autres termes, en agissant comme des pièges à radicaux, l'excès du H_2O_2 crée un effet d'auto-inhibition qui annule l'effet accélérateur de sa concentration.

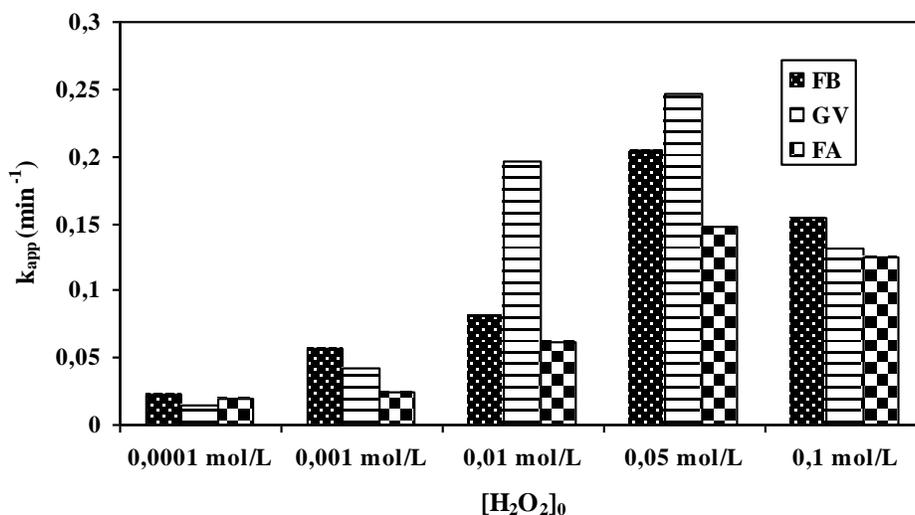


Figure III.16: Influence de la concentration du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) sur la disparition des trois colorants par H_2O_2/UV ($[Colorant] = 10 \text{ mg L}^{-1}$, $[H_2O_2] = 10^{-4} - 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$, $pH = \text{naturel}$).

IV.5.5. Influence d'alcool (tertio-butanol) sur le system $GV/UV/H_2O_2$

Selon les nombreuses études réalisées antérieurement sur les photo-transformations des substances organiques par des systèmes photocatalytique (comme le système UV/H_2O_2), en présence des radicaux hydroxyles photo-générés les alcools agissent comme des pièges pour ces radicaux $\cdot OH$ lors des transformations se produisant en milieu homogène et hétérogène, associées ou non au rayonnement. Ils permettent ainsi, de confirmer le rôle joué par ces entités dans les processus d'oxydation ou de photo-oxydation en raison de leur forte réactivité.

Dans le but d'évaluer le rôle des radicaux $\cdot OH$ dans le processus photo-catalytique UV/H_2O_2 , une solution de gentian violet (10 mg L^{-1}) a été irradiée en présence de peroxyde d'hydrogène ($10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) en présence de quantités variables du tertio-butanol (2 et 5 %) qui est employé comme piège à radicaux hydroxyles.

Les résultats représentés dans la figure III.17 montrent une inhibition importante de la dégradation en présence de 2 et 5 % en tertio-butanol. Les pourcentages de décoloration sont de 98 % en absence du piègeur et de 65 et 27 % en présence de 2 et 5 % de tertio-butanol respectivement, pour un temps de réaction de 90 minutes.

Ces résultats confirment que la dégradation par radicaux $\cdot OH$ photo-générés représente la voie majeure d'élimination du GV par ce système.

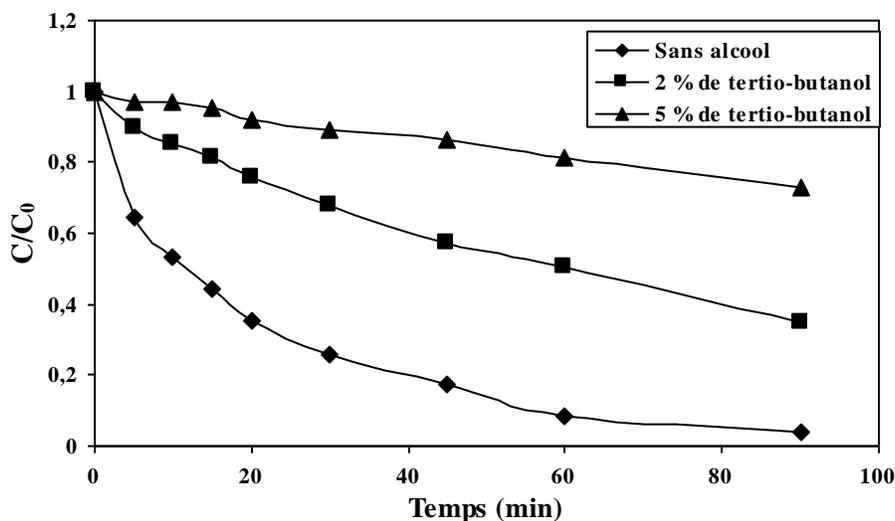


Figure III.17 : Inhibition de l'action des radicaux hydroxyles par la tertio-butanol dans le système H_2O_2/UV : $[GV] = 10 \text{ mg L}^{-1}$, $[H_2O_2] = 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, $[Tertiobutanol] = 2 \text{ et } 5 \%$ à pH naturel).

V. Conclusion

Les résultats obtenus dans cette partie montrent clairement que les trois colorants (GV, FB et FA) sont des composés difficilement photodégradables par la lumière UV seul à 254 nm.

- La concentration initiale en substrat influence le rendement d'élimination où on a noté que ce dernier s'améliore lorsque celle-ci diminue.
- La décoloration peut être accélérée en travaillant à faible concentration en colorant et en augmentant le flux photonique
- Le pourcentage de décoloration augmente avec l'augmentation de la durée d'irradiation. La vitesse de réaction diminue avec le temps d'irradiation étant donné qu'elle suit une cinétique apparente de premier ordre et en outre une concurrence pour la dégradation peut se produire entre le réactif et les produits intermédiaires.
- En oxydation chimique et en absence de rayonnement UV, des tests menés sur le mélange H_2O_2 -colorant, ont montré l'absence de sensibilité du GV, FB et FA vis-à-vis du peroxyde d'hydrogène. Ce qui permettra de bien mettre en évidence l'efficacité propre de chaque procédé (UV seul, H_2O_2 seule et en combinaison des deux (H_2O_2/UV)).
- Le couplage du rayonnement UV avec H_2O_2 et notamment à 254 nm, a conduit à une augmentation sensible de la vitesse de photo-oxydation des colorants étudiés et à une réduction importante des temps de dégradation avec une amélioration des taux d'abattement.



Ces résultats intéressants sont liés au degré de réactivité très élevé des radicaux $\cdot\text{OH}$ pour le système $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$.

- La vitesse de décoloration du GV, de la FB et de la FA par le procédé UV/ H_2O_2 a accru avec l'augmentation de la concentration en H_2O_2 grâce à une production plus importante des radicaux oxydants. Cependant les vitesses des trois colorants sont inhibées au-delà d'un optimum en H_2O_2 ($[\text{H}_2\text{O}_2] > 5 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$) où on a observé une diminution de la vitesse de dégradation, en raison des réactions d'auto-inhibition.
- L'ajout d'un alcool comme le tertio-butanol inhibe considérablement la dégradation du colorant (GV) par un piégeage efficace des radicaux $\cdot\text{OH}$.



VI. Références Chapitre III :

- Andersen, Per.** "An Electron Diffraction Investigation of Triphenylmethane in the Gas Phase." *Acta Chemica Scandinavica* 19, no. 3 (1965): 622.
- Aleboye, Azam, Yasser Moussa, and Hamid Aleboye.** "Kinetics of oxidative decolourisation of Acid Orange 7 in water by ultraviolet radiation in the presence of hydrogen peroxide." *Separation and purification technology* 43, no. 2 (2005): 143-148.
- Behnajady, M. A., N. Modirshahla, and H. Fathi.** "Kinetics of decolorization of an azo dye in UV alone and UV/H₂O₂ processes." *Journal of hazardous materials* 136, no. 3 (2006): 816-821.
- Behnajady, M. A., N. Modirshahla, and M. Shokri.** "Photodestruction of Acid Orange 7 (AO7) in aqueous solutions by UV/H₂O₂: influence of operational parameters." *Chemosphere* 55, no. 1 (2004): 129-134.
- Betterton, Eric A., and Michael R. Hoffmann.** "Kinetics and mechanism of the oxidation of aqueous hydrogen sulfide by peroxydisulfate." *Environmental science & technology* 24, no. 12 (1990): 1819-1824.
- Fdil, F., J. J. Aaron, N. Oturan, A. Chaouch, and M. A. Oturan.** "Photochemical degradation of chlorophenoxyacetic herbicides in aqueous media." *Revue des Sciences de l'Eau (France)* (2003).
- Galindo, Catherine, Patrice Jacques, and André Kalt.** "Photochemical and photocatalytic degradation of an indigoid dye: a case study of acid blue 74 (AB74)." *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 141, no. 1 (2001): 47-56.
- Jacquemin, Denis, Eric A. Perpète, Ilaria Ciofini, and Carlo Adamo.** "On the TD-DFT UV/vis spectra accuracy: the azoalkanes." *Theoretical Chemistry Accounts* 120, no. 4-6 (2008): 405-410.
- Jacquemin, Denis, Julien Preat, Eric A. Perpète, Daniel P. Vercauteren, Jean-Marie André, Ilaria Ciofini, and Carlo Adamo.** "Absorption spectra of azobenzenes simulated with time-dependent density functional theory." *International Journal of Quantum Chemistry* 111, no. 15 (2011): 4224-4240.
- Kwasniewski, S. P., M. S. Deleuze, and Jean-Pierre François.** "Optical properties of trans-stilbene using semiempirical and time-dependent density functional theory: A comparative study." *International Journal of Quantum Chemistry* 80, no. 4-5 (2000): 672-680.
- Le, Giang Truong.** "Influence des ions chlorure, nitrate et sulfate sur les vitesses de décomposition de H₂O₂ et d'oxydation de composés organiques par les systèmes Fe (II)/H₂O₂ et Fe (III)/H₂O₂: étude spectrophotométrique et modélisation cinétique." PhD diss., Poitiers, 2003.
- Mallakin, Ali, D. George Dixon, and Bruce M. Greenberg.** "Pathway of anthracene modification under simulated solar radiation." *Chemosphere* 40, no. 12 (2000): 1435-1441.
- Mansouri, Lakhdar, and Bachir Zouchoune.** "Substitution effects and electronic properties of the azo dye (1-phenylazo-2-naphthol) species: a TD-DFT electronic spectra investigation." *Canadian Journal of Chemistry* 93, no. 5 (2014): 509-517.
- Rosario-Ortiz, Fernando L., Eric C. Wert, and Shane A. Snyder.** "Evaluation of UV/H₂O₂ treatment for the oxidation of pharmaceuticals in wastewater." *Water research* 44, no. 5 (2010): 1440-1448.
- Sabnis, RamWasudeo.** *Handbook of biological dyes and stains: synthesis and industrial applications*. John Wiley & Sons, 2010.
- Shu, Hung-Yee, Hung-Jung Fan, Ming-Chin Chang, and Wen-Pin Hsieh.** "Treatment of MSW landfill leachate by a thin gap annular UV/H₂O₂ photoreactor with multi-UV lamps." *Journal of Hazardous Materials* 129, no. 1-3 (2006): 73-79.

Chapitre IV :
PHOTODEGRADATION EN
MILIEU HETEROGENE
PARTIE I : Adsorption des trois
colorants sur Le catalyseur TiO_2



I. Introduction

L'adsorption des colorants sur la surface des semi-conducteurs, est un processus aussi important que le processus d'oxydation. En effet, l'adsorption du micropolluant sur le photocatalyseur est une étape préalable à sa dégradation, très importante pour le déroulement de la réaction de photodégradation. On notera, toutefois, que ce processus est un sujet à controverse. Selon certains auteurs [Karkmaz et al., 2004; Bouanimba et al., 2011 ; Laid et al., 2016 ; Bendjabeur et al., 2017], l'adsorption est un préalable indispensable à la photodégradation. D'autres auteurs, par contre [Minero et al., 1992 ; Peternel et al., 2007] affirment que l'adsorption des composés organiques, même si elle accélérerait grandement la dégradation, n'était pas indispensable. Les radicaux $\cdot\text{OH}$ peuvent diffuser dans la solution afin de réagir avec les polluants très proches de la surface [Barka et al., 2008].

La conception et l'étude des processus d'adsorption fournissent des données sur les constantes d'équilibre, la capacité d'adsorption et la nature d'adsorption, qui peuvent être utilisées dans les modèles cinétiques et le transfert de masse du colorant sur TiO_2 [Boulinguez et al., 2008].

Comme il est mentionné précédemment, il est d'un grand intérêt d'étudier l'adsorption du colorant sur le catalyseur TiO_2 , afin de s'assurer si l'étape principale du processus photocatalytique est bien régie par ce phénomène.

L'adsorption d'un composé organique sur un solide dépend de plusieurs paramètres physico-chimiques, notamment la température, le pH du milieu et la concentration des substances présentes dans le mélange réactionnel. L'équilibre thermodynamique entre les espèces libres et celles adsorbées par le solide est atteint avec une vitesse plus au moins lente selon la nature à la fois de l'adsorbant et celle de l'adsorbat. Dans le but de mettre en évidence les conditions optimales de la dégradation de nos colorants, et pour s'assurer que la diminution de la coloration résulte bien d'une oxydation et non pas d'une simple adsorption physique du polluant sur la surface du catalyseur. Donc, dans cette partie, nous allons étudier l'adsorption des trois colorants, la fuchsine basique, la fuchsine acide et le gentian violet sur le (TiO_2 -P25), suivant l'ordre:

- ❖ La détermination du temps de contact nécessaire à l'établissement de l'équilibre adsorption/désorption des substrats étudiés.
- ❖ Les cinétiques d'adsorption qui nous permettra de déterminer l'ordre de la cinétique de rétention des trois colorants (FB, FA et GV) avec TiO_2 et les constantes de vitesse d'adsorption.



- ❖ Les isothermes d'adsorption qui jouent un rôle important dans la détermination des capacités maximales d'adsorption. Cependant dans notre étude, nous nous sommes intéressés aux modèles théoriques de Langmuir et Freundlich qui sont les modèles les plus répandus.

II. Détermination du temps d'équilibre d'adsorption

L'intérêt de cette étude est de déterminer le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre d'adsorption/désorption des colorants sur le catalyseur. Cet équilibre dépend de la morphologie et la taille de TiO_2 utilisé et des conditions opératoires. Dans la littérature, plusieurs modèles cinétiques sont utilisés afin de décrire les cinétiques d'adsorption sur le TiO_2 . Ils permettent de modéliser les cinétiques de nombreux systèmes et de déterminer certains paramètres cinétiques comme la constante de vitesse et la quantité adsorbée à l'équilibre.

La détermination du temps d'équilibre pour chaque colorant, permet l'établissement des isothermes d'adsorption qui sont essentiels pour le calcul de la capacité maximale d'adsorption et pour l'identification du type d'adsorption. Les résultats de la quantité adsorbée de chaque colorant en fonction du temps d'adsorption sont présentés dans la figure IV.1.

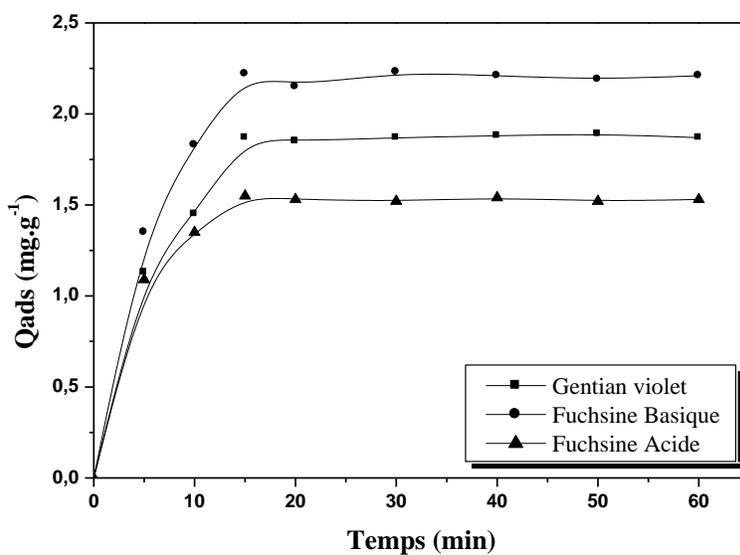


Figure IV.1 : Influence du temps de contact sur les cinétiques d'adsorption des trois colorants sur $\text{TiO}_2\text{-P25}$ ($[\text{TiO}_2] = 1,0 \text{ g L}^{-1}$; $[\text{colorant}]_0 = 10 \text{ mg L}^{-1}$; $\text{pH}_{\text{naturel}}$: $\text{pH}_{\text{FB}} = 5,8 \pm 0,5$, $\text{pH}_{\text{FA}} = 5,5 \pm 0,5$, $\text{pH}_{\text{GV}} = 5,7 \pm 0,5$; $T = 20 \pm 2^\circ\text{C}$).

Les courbes obtenues montrent que, quel que soit le colorant, la quantité adsorbée augmente avec le temps d'agitation pour atteindre un palier au bout d'environ 20 minutes indiquant que l'équilibre



d'adsorption/désorption est atteint. Il est donc impératif de laisser l'agitation de chaque colorant au moins pendant ce temps avant de procéder à son irradiation.

L'analyse des courbes montre que quels que soient les colorants, l'adsorption se fait en deux phases: première phase transitoire et rapide durant les premières minutes et une seconde phase - +stationnaire et plus lente. Nous pouvons noter que plus de 95 % de la capacité d'adsorption limite, de chaque colorant est atteinte après 15 minutes d'agitation, pendant cette phase la vitesse d'adsorption des colorants était rapide et l'adsorption augmentait avec l'augmentation du temps. Les 5 % restants sont atteints après 20 minutes. Donc la vitesse d'adsorption devient lente et s'annule après 20 minutes de contact. Ce temps indique que l'équilibre d'adsorption/désorption est atteint. Ceci est expliqué par la saturation des pores internes par les molécules du soluté et la difficulté d'occuper les sites extérieurs inoccupés restants à cause des forces répulsives formées entre les molécules des colorants sur la surface du solide et dans la phase aqueuse.

Le comportement de l'adsorption des trois colorants vis-à-vis de TiO₂ (P25) est différent, on remarque que la FB est mieux adsorbée que la FA et le GV.

On note que la capacité d'adsorption d'un adsorbant est définie comme étant la quantité de substrat (masse ou volume) adsorbée par unité de poids d'adsorbant pour une température donnée. Elle nécessite la prise en compte de nombreux paramètres aussi bien pour l'adsorbat (taille des molécules, solubilité dans l'eau, etc.) que pour l'adsorbant (les propriétés structurelles du semi-conducteur tel que la composition cristallographique, la surface, la distribution granulométrique, la porosité, la surface spécifique, la structure et le type de particules, le constituant, etc.).

Pour mieux élucider ce comportement, un calcul relativement simple permet d'obtenir les quantités des produits fixées. La quantité de produit adsorbée exprimée en mg de soluté par gramme de solide adsorbant est donnée par la relation suivante [Gupta et al., 2006 ; Bouras et al., 2007] :

$$Q = \frac{(C_o - C_t) \cdot V}{m} \quad (\text{IV.1})$$

Où, les paramètres suivants représentent:

Q : quantité adsorbée au temps t (mg g⁻¹).

C_o : concentration initiale du substrat (mg L⁻¹).

C_t : concentration du substrat (mg L⁻¹) à l'instant t du processus d'adsorption.

V : volume de la solution (L).

m : masse d'adsorbant (g).



et le pourcentage d'adsorption du substrat sur le catalyseur est défini par :

$$R\% = 100 \times \left(\frac{C_o - C_e}{C_o} \right) \quad (\text{IV.2})$$

où :

C_o : concentration initiale du substrat (mg L^{-1}).

C_e : concentration du substrat à l'équilibre du processus d'adsorption (mg L^{-1}).

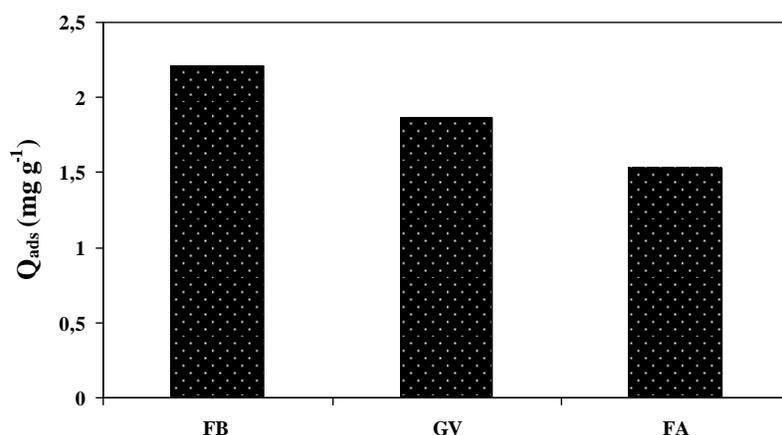


Figure IV.2 : Comparaison des quantités adsorbées des trois colorants sur TiO_2 -P25 Degussa à pH naturel ($[\text{TiO}_2] = 1,0 \text{ g L}^{-1}$; $[\text{colorant}]_0 = 10 \text{ mg L}^{-1}$; $T = 20 \pm 2^\circ\text{C}$).

Le classement des trois colorants par rapport à leur capacité d'adsorption sur le semi-conducteur est dans l'ordre suivant : $\text{FB} > \text{GV} > \text{FA}$. Ce classement peut être expliqué par la taille des molécules de l'adsorbat (colorant) qui peut influencer grandement le processus d'adsorption par leur disposition sur la surface du matériau. En effet plus la taille de colorant est petite, plus la surface de contact sera grande ; ce qui va donc augmenter son pouvoir de rétention. En outre, cette surface s'accroît lorsque le support est poreux. Il est important de noter que la capacité d'adsorption d'un matériau est influencée par les propriétés physicochimiques de l'adsorbant (surface spécifique, granulométrie, fonctions de surface, porosité,...), de l'adsorbat (concentration dans la solution, solubilité, taille, fonctions chimiques présentes, compétition entre les différentes molécules...) et celles du milieu (force ionique, pH, température, agitation, caractéristiques hydrodynamiques...) [Bouanimba et al., 2011 ; Gupta et al., 2005 ; Gupta et al., 2006 ; Karagozolu et al., 2007].



III. Facteurs influençant l'adsorption du colorant sur le catalyseur

III.1. Influence de la concentration initiale de colorant

Afin d'examiner l'influence de la variation de la concentration du polluant sur le degré de l'élimination par adsorption, nous avons choisi de travailler avec cinq concentrations initiales différentes sur une gamme de concentration allant de 2,5 à 20 mg L^{-1} .

L'examen de la figure IV.3 montre l'effet de la concentration initiale des substrats sur leur capacité d'adsorption. L'analyse des courbes montre que la capacité d'adsorption augmente avec l'augmentation de la concentration initiale des trois colorants. Cela peut être expliqué par la présence d'un nombre important de molécules à forte concentration qui vont diffuser vers les sites de la surface du catalyseur et le temps de rétention devient plus important jusqu'à la saturation de la surface du support [Karagozoglul et al., 2007]. La croissance de la capacité d'adsorption en même temps que la dose du colorant augmente, indique une saturation du support suite à une meilleure diffusion des molécules du colorant vers les sites de support qui sont encore disponibles. Des résultats similaires ont également été observés par Tsai et al. [Tsai et al., 2005].

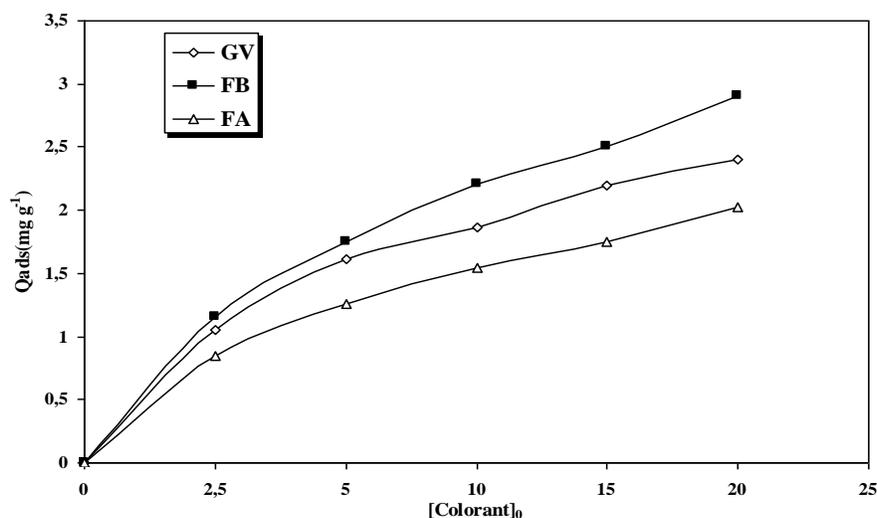


Figure IV.3 : Evolution de la quantité adsorbée en fonction de la concentration initiale de colorants ($[\text{TiO}_2] = 1,0 \text{ g L}^{-1}$; $\text{pH} = \text{naturel}$; $T = 20 \pm 2^\circ\text{C}$).

Quatre étapes consécutives de transport de masse sont associées à l'adsorption du corps dissous de la solution par l'adsorbant poreux [Faust et Osman, 2013 ; Auta et Hameed, 2014]. D'abord, la diffusion de la molécule de soluté de la solution vers la couche limite (film), suivie du mouvement du composé de la couche limite vers la surface de l'adsorbant ensuite, diffusion du soluté de la surface vers l'intérieur des pores et finalement fixation du soluté sur les sites actifs à l'intérieur de la particule adsorbante.



On note aussi que la capacité d'adsorption de la FB est plus élevée par rapport à celle du GV et la FA. Ce qui montre que le phénomène d'adsorption est influencé, parmi d'autres paramètres, par :

- la nature des interactions de chaque colorant avec les particules du catalyseur.
- la taille des molécules du colorant peut jouer également un rôle très important dans le transfert des liquides vers la surface du solide, plus la taille de molécule est plus petite, plus elle diffuse mieux dans les pores du catalyseur en comparaison avec les molécules de taille plus grande, résultant en une meilleure adsorption sur le catalyseur.

III.2. Influence de la concentration du catalyseur

Dans le but d'évaluer l'effet de l'augmentation de la quantité de semi-conducteur (TiO_2 -P25), différentes quantités de TiO_2 allant de 0,25 à 3 g L^{-1} ont été testées avec 10 mg L^{-1} de concentration de colorant ; à pH naturel, et une température de 20 °C à l'obscurité. La variation des quantités adsorbées à l'équilibre en fonction de la masse de TiO_2 est représentée sur la figure IV.4.

On constate que la quantité adsorbée de chaque colorant augmente avec l'augmentation de la masse de l'adsorbant jusqu'à atteindre un maximum de 2 g L^{-1} pour le FB, 3 g L^{-1} le GV et 1 g L^{-1} en présence de la FA. Au-delà de ces teneurs, la quantité adsorbée de chaque colorant n'évolue plus. Cela peut être dû au nombre de sites d'adsorption qui augmente avec la quantité d'adsorbant jusqu'à la masse optimale, à partir de laquelle le nombre de sites devient stable [Gupta et al., 2005 ; Tsai et al., 2007].

Bien évidemment, la quantité adsorbée augmente avec l'augmentation de la concentration de TiO_2 et atteint un maximum, correspondant à la concentration optimale du catalyseur. La valeur de la concentration maximale de TiO_2 dépend des conditions expérimentales (Concentration du composé à dégrader, intensité d'irradiation, géométrie du réacteur) [Saqib et Muneer, 2003 ; Sakthivel et al., 2003 ; So et al., 2002].

Ce résultat peut être dû au fait que lorsque la quantité de TiO_2 a augmenté, cela a également conduit à des augmentations de la surface exposée (disponibilité des sites actifs d'adsorption sur la surface de TiO_2), mais après certaines limites, il n'y aura pas d'augmentation de la surface exposée du TiO_2 (catalyseur) même si la concentration de TiO_2 augmente. Elle peut être considérée comme un point de saturation. Donc l'ajout de TiO_2 doit être optimisé pour éviter un excès inutile de la quantité de catalyseur nécessaire. La figure IV.4 révèle clairement, l'existence d'une concentration optimale de semi-conducteur, au-delà de laquelle il y a une diminution de la capacité d'adsorption.



Cette observation, peut-être expliquée par la conjonction suivante : l'élévation de la concentration du catalyseur, jusqu'à une certaine valeur peut conduire à l'aggrégation et à la sédimentation des particules, ce qui engendre une diminution du nombre de sites actifs. Dans nos conditions expérimentales, la valeur optimale est de 2 g L^{-1} de TiO_2 pour la FB, 3 g L^{-1} pour le GV et 1 g L^{-1} pour la FA, au-delà de laquelle il y a apparition du phénomène d'agglomération des particules de semi-conducteur [Kaneco et al., 2004], ce qui réduit le nombre de sites actifs et diminue la quantité adsorbée. Cette quantité optimale de catalyseur dépend de la concentration initiale en soluté.

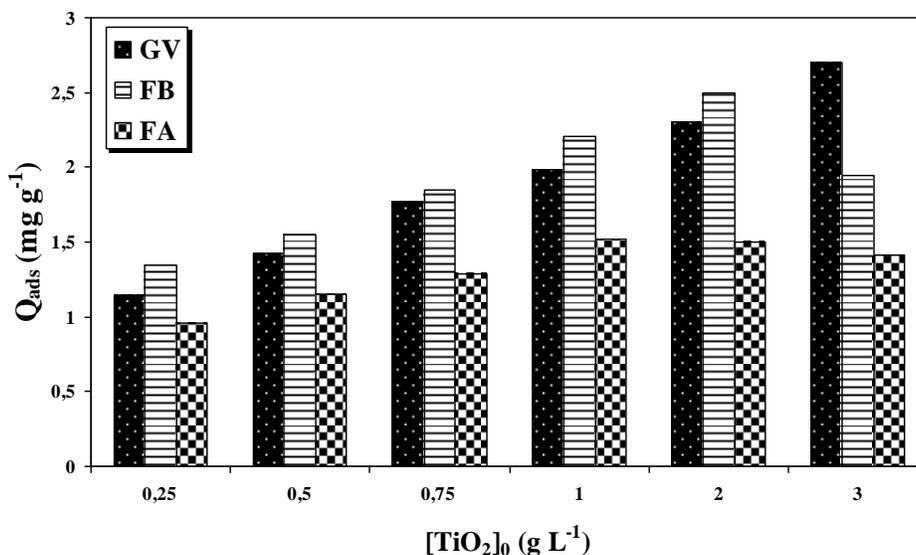


Figure IV.4 : Influence de la concentration du ($\text{TiO}_2\text{-P25}$) sur l'adsorption des trois colorants étudiés: ($[\text{Colorant}] = 10 \text{ mg L}^{-1}$; $\text{pH} = \text{naturel}$ et $T = 20 \pm 2^\circ\text{C}$).

III.3. Influence du pH

L'un des paramètres les plus influents dans la photocatalyse hétérogène est le pH de la solution ; sa variation peut affecter la cinétique de réaction par sa capacité à changer les caractéristiques du polluant et du catalyseur.

En général, les effluents d'eaux usées contenant des colorants sont rejetés à différents pH qui dépendent du mélange de l'effluent. Par conséquent, il est important d'étudier le rôle du pH sur le processus d'adsorption.

Pour étudier l'effet du pH sur la capacité d'adsorption, des expériences ont été effectuées à diverses valeurs de pH allant de 2,5 au naturel avec la FB et la FA et jusqu'au 12 avec le GV, en ajustant les solutions aux valeurs désirées, par H_2SO_4 (0,1 M) ou NaOH ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$), tout en gardant



constantes la concentration du colorant (10 mg L⁻¹), la température (20°C), la vitesse d'agitation et la concentration de TiO₂ (1 g L⁻¹).

L'évolution des taux d'adsorption des trois colorants à l'équilibre, reportés sur la figure IV.5, en fonction du pH initial de la solution aqueuse du colorant, indique que ce dernier joue un rôle important sur la capacité d'adsorption des colorants. Il a été observé que l'efficacité de la décoloration par adsorption diminuait avec la diminution du pH du milieu naturel au milieu acide présentant une adsorption maximale à un pH naturel. Un comportement similaire des trois colorants a été observé pour l'efficacité d'adsorption sur TiO₂ dans la gamme des pH acide; ces résultats peuvent être expliqués de deux façons : tout d'abord, les particules de TiO₂ ont tendance à s'agglomérer dans des conditions acides et par conséquent la surface disponible pour l'adsorption de colorant serait réduite [Fox et Dulay, 1993], la deuxième, en milieu acide, les trois colorants sont chargés positivement et les particules de la surface de TiO₂ sont également chargées positivement (Eq IV.3) qui se traduit par une répulsion électrostatique entre la surface du catalyseur (TiOH₂⁺) et la partie cationique de chaque colorant qui conduit à une diminution de l'adsorption sur la surface du TiO₂. Le point de charge zéro (pzc) pour TiO₂ a été rapporté à plusieurs valeurs dans la plage de pH de 6,0 à 6,8 [Kritikos et al., 2007].



Dans le cas de GV, nous avons remarqué une augmentation de la quantité adsorbée en milieu basique, cela peut être attribué à la charge de la surface du semi-conducteur et la charge de colorant dans ce milieu. On note que dans les solutions aqueuses, le gentian violet (GV) se dissocie en ions positifs (GV⁺) et négatifs (Cl⁻). Cette évolution d'adsorption peut être expliquée par l'adsorption de GV qui implique la partie cationique (= N⁺ =) de la molécule et la charge de la surface de TiO₂ [Tanaka et al., 2000]. En conséquence, à pH alcalin (pH > Pzc), la surface de TiO₂ devient chargée négativement (Eq IV.4) provoquant une attraction électrostatique entre le GV et le TiO₂ et augmente l'adsorption. Ce phénomène peut avoir un effet sur l'adsorption et par conséquent sur la dégradation photocatalytique.

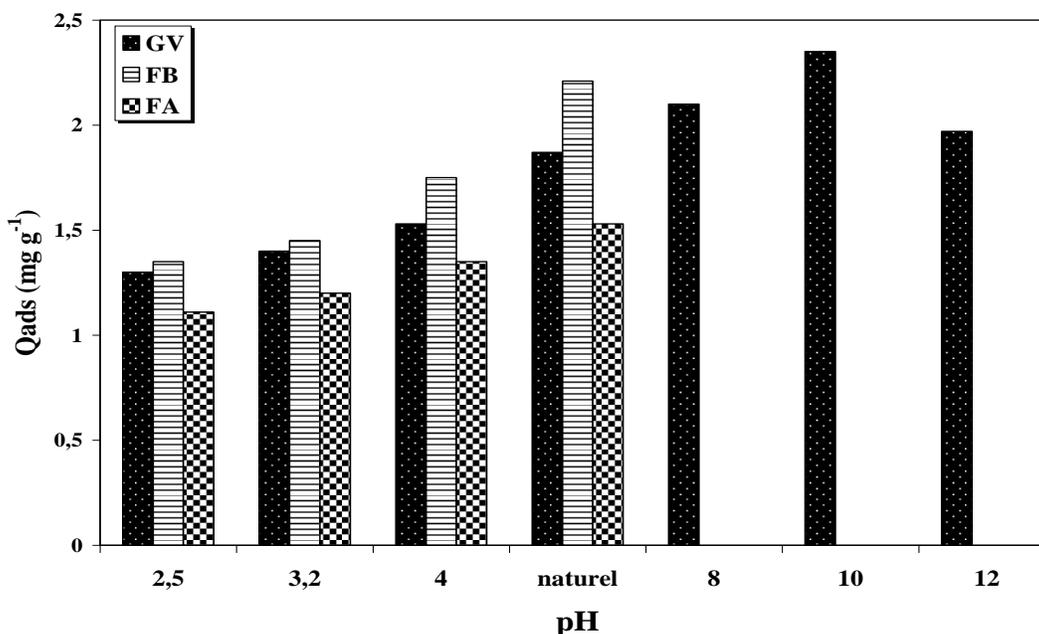


Figure IV.5 : Influence du pH sur les quantités adsorbées de trois colorants sur TiO_2 P25 ($[\text{Colorant}] = 10 \text{ mg L}^{-1}$; $[\text{TiO}_2] = 1 \text{ g L}^{-1}$; $T = 20 \pm 2^\circ\text{C}$).

V. Classification et modélisation des isothermes d'adsorption

V.1. Classification des isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption jouent un rôle important dans la détermination des capacités maximales d'adsorption, dans l'identification du type d'adsorption devant se produire. Il est donc indispensable, dans notre étude, de les déterminer pour chacun des trois colorants sur le support utilisé. Il existe de nombreux modèles théoriques qui ont été développés pour décrire les isothermes d'adsorption. Cependant, dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés qu'aux modèles de Langmuir et de Freundlich, car ils sont les plus simples et les plus répandus.

L'évaluation des quantités adsorbées, en fonction des concentrations à l'équilibre, dans le milieu liquide, pour différentes concentrations initiales de colorant, nous a permis d'obtenir des courbes représentatives des isothermes d'adsorption à l'équilibre $Q_e = f(C_e)$ (Figure IV.6) où, Q_e représente la concentration de l'adsorbat à l'équilibre (dans la phase solide) rapportée à la masse de l'adsorbant et C_e désigne la concentration à l'équilibre du colorant dans la phase liquide, à température constante. Ces courbes représentent une distribution du colorant, entre l'adsorbant et la solution, dans les conditions d'équilibre. Leur connaissance permet notamment de connaître la capacité maximale d'adsorption.



Dans la perspective d'évaluer la capacité maximale d'adsorption de nos trois colorants adsorbés sur le catalyseur, une étude des isothermes d'adsorption a été réalisée. l'isotherme d'adsorption a été obtenu à pH_{libre} et à température constante égale 20°C , pour des solutions de chaque colorant à des concentrations allons de $2,5$ à 20 mg L^{-1} en suspension avec le $\text{TiO}_2\text{-P25}$ à $1,0 \text{ g L}^{-1}$. Elles sont obtenues d'abord, par la connaissance de la quantité adsorbée à l'équilibre adsorption/désorption et ensuite, par la représentation graphique du $Q_e = f(C_e)$ où Q_e et C_e sont respectivement la quantité de colorant adsorbée par g d'adsorbant et la concentration du colorant à l'équilibre.

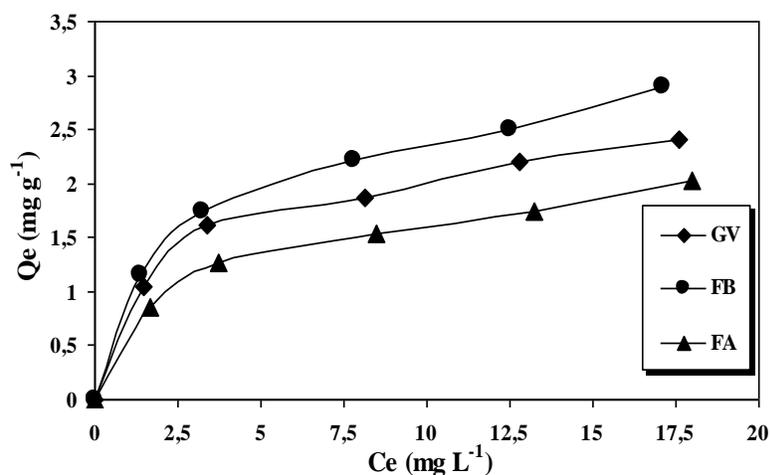


Figure IV.6: Isothermes d'adsorption de la FB, la FA et du GV sur $\text{TiO}_2\text{-P25}$.
($[\text{TiO}_2]=1 \text{ g L}^{-1}$; $\text{pH} = \text{naturel}$; $T = 20 \pm 2^\circ\text{C}$).

Les courbes indiquent qu'au fur et à mesure de l'augmentation de la concentration initiale en colorant, la quantité adsorbée augmente et la quantité adsorbée de la fuchsine basique est plus grande que celle de la fuchsine acide et du gentian violet. D'après la classification de Giles et al [Giles et al, 1974], les isothermes d'adsorption des trois colorants sont de type L (Langmuir). [Edeline, 1998]. Les isothermes de la classe L présentent, à faible concentration en solution, une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption (Le rapport entre la concentration dans la solution aqueuse et adsorbée diminue lorsque la concentration du soluté augmente, [Limousin et al., 2007]).

V.2. Modélisation des isothermes d'adsorption

V.2.1. Isotherme de Langmuir

En général, l'adsorption des composés organiques sur TiO_2 en solution aqueuse est décrite par le modèle de Langmuir, les hypothèses émises par Langmuir pour établir sa relation sont les suivantes [Langmuir, 1918 ; Kim et al., 2008 ; Sahel et al., 2007] :



- La molécule adsorbée est située sur un site bien défini du substrat (adsorption localisée).
- Chaque site n'est susceptible de fixer qu'une molécule adsorbée.
- L'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante de la présence de molécules adsorbées sur les sites voisins (surface homogène et pas d'interaction entre les molécules adsorbées).

Dans le cas d'une adsorption en monocouche, à l'équilibre, nous avons la relation suivante dont l'expression est donnée ci-dessous:

$$\frac{Q_e}{Q_{max}} = \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (IV.5)$$

Ou sous sa forme linéaire :

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{Q_{max}} + \left(\frac{1}{Q_{max} K_L} \right) \frac{1}{C_e} \quad (IV.6)$$

Avec:

Q_e : Quantité de colorant adsorbée par la surface du photocatalyseur.

Q_{max} : le taux maximal d'adsorbat par unité de masse de l'adsorbant en vue de former une monocouche complète sur la surface;

C_e : Concentration en solution à l'équilibre d'adsorption

K_L (L mg⁻¹): la constante d'équilibre d'adsorption de Langmuir liée à l'affinité des sites de surface pour l'adsorbat et à l'énergie d'adsorption.

En portant (1/ Q_e) en fonction de (1/ C_e) on obtient une droite de pente 1/ $K_L Q_{max}$ et d'ordonnée à l'origine 1/ Q_{max} , cela permet la détermination des deux paramètres d'équilibre de l'équation Q_{max} et K_L .

La description des isothermes d'adsorption a été réalisée en appliquant les transformés linéaires des deux modèles:

➤ **La forme linéaire de Langmuir :**

I) Selon la représentation de Stumm et Morgan par passage aux inverses [**Koppenol, 1998**] (forme I):

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{Q_{max}} + \frac{1}{(Q_{max} K_L C_e)} \quad (IV.7)$$

II) Selon la représentation de Weber [**Koppenol, 1998**] (forme II) :

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{K_L Q_{max}} + \frac{C_e}{Q_{max}} \quad (IV.8)$$



Les résultats expérimentaux des isothermes d'adsorption du GV, FB et FA sur P25 à pH naturel sont modélisés par la relation de Langmuir. Les présentations graphiques de l'isotherme de Langmuir sous ses deux formes linéarisées sont présentées sur les figures IV.7 et IV.8. Ces représentations donnent des droites plus au moins ajustés aux modèles choisis. Les différents coefficients déterminés à partir de ces droites sont regroupés dans le tableau IV.1

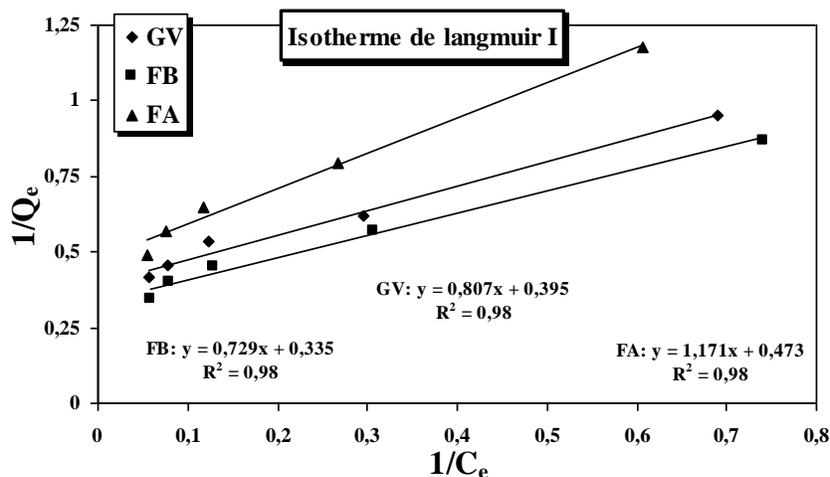


Figure IV.7 : Modélisation des isothermes d'adsorption des trois colorants par l'équation de Langmuir (forme I) ($[TiO_2] = 1 \text{ g L}^{-1}$; pH= naturel ; $T = 20 \pm 2^\circ\text{C}$).

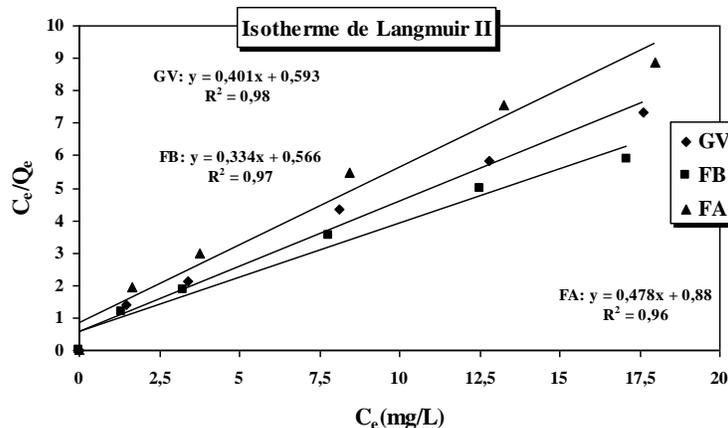


Figure IV.8 : Modélisation des isothermes d'adsorption des trois colorants par l'équation de Langmuir (forme II). ($[TiO_2] = 1 \text{ g L}^{-1}$; pH= naturel ; $T = 20 \pm 2^\circ\text{C}$).

V.2.2. Isotherme de Freundlich

Vu l'hétérogénéité du photocatalyseur nous avons également testé le modèle empirique de Freundlich, il est noté que l'isotherme de Freundlich est utilisé dans le cas de formation possible de plus d'une monocouche d'adsorption sur la surface et les sites sont hétérogènes avec des énergies de



fixation différentes [Freundlich, 1928]. L'isotherme d'adsorption de Freundlich [Freundlich, 1907] suppose que l'adsorption se produit sur une surface hétérogène par un mécanisme multicouche d'adsorption, et que la quantité adsorbée augmente avec la concentration selon l'équation suivante :

$$Q_e = k_f \cdot C_e^{1/n} \quad (IV.9)$$

Q_e : la quantité du colorant adsorbée par masse d'unité (mg g⁻¹).

k_f : est un paramètre lié essentiellement à la capacité d'adsorption maximale (mg g⁻¹ (mg L⁻¹)ⁿ)

C_e : la concentration de l'adsorbat dans la solution à l'équilibre (mg L⁻¹).

n : est un paramètre lié aux coefficients de variation des énergies d'interaction avec le taux de recouvrement. La forme linéarisée de l'équation de Freundlich est :

$$\ln Q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (IV.10)$$

Les formes linéaires de Freundlich pour les trois colorants sont représentées sur la figure IV.9.

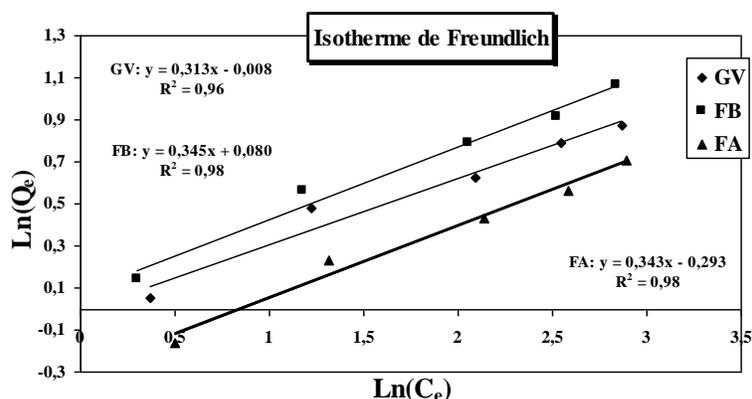


Figure IV.9: Modélisation des isothermes d'adsorption des trois colorants par l'équation de Freundlich ([TiO₂] = 1 g L⁻¹ ; pH= naturel ; T = 20± 2°C).

Le tableau IV.1 présente les valeurs des constantes de Langmuir (k_L , Q_{max}) où, pour rappel, Q_{max} : exprime la capacité de la monocouche de l'adsorbant (mg g⁻¹) et k_L , la constante d'adsorption de Langmuir (mg⁻¹L), et les constantes de Freundlich où (C_e) est la concentration en colorant à l'équilibre en solution (mg L⁻¹), k_F est la constante de Freundlich (g⁻¹ L) qui indique la capacité de sorption de l'adsorbant et $1/n$ est le facteur d'hétérogénéité.



Tableau IV.1 : Paramètres de modèles de Langmuir et de Freundlich et coefficients de corrélation de chaque colorant.

Formes	Langmuir forme I			Langmuir forme II			Freundlich		
	Q _{max} (mg.g ⁻¹)	K _L (mg ⁻¹ .L)	R ²	Q _{max} (mg.g ⁻¹)	K _L (mg ⁻¹ .L)	R ²	K _f (g ⁻¹ L)	1/n	R ²
FB	2,98	0,44	0,99	2,99	0,59	0,97	1,08	0,35	0,98
FA	2,11	0,41	0,99	2,09	0,54	0,97	0,75	0,34	0,98
GV	2,53	0,49	0,99	2,49	0,68	0,98	0,99	0,31	0,97

D'après les valeurs obtenues pour Q_{max}, le colorant cationique FB est le mieux retenu sur le TiO₂P25, sa capacité de rétention maximale est de 2,98 mg g⁻¹. Ces résultats montrent que la FB s'adsorbe mieux que les autres colorants sur le TiO₂. Pour le GV et la FA, ils présentent des capacités d'adsorption de 2,53 mg g⁻¹ et 2,11 mg g⁻¹ respectivement, dans la gamme des concentrations étudiées.

On peut déduire que ces trois colorants ne présentent pas les mêmes affinités vis-à-vis du solide quoiqu'ils soient dans les mêmes conditions. Cette différence est due probablement à la structure de chaque molécule et aussi à la différence des interactions mises en jeu entre le semi-conducteur et le colorant. Dans le cas de la FB et le catalyseur, les forces d'interactions sont plus fortes que dans le cas du GV et de la FA. Ceci est peut-être dû à la taille de la molécule et des groupements fonctionnels présents dans chaque molécule, dans le cas de la FB, elle a la taille la plus petite, le GV a une taille plus grande que celle de la FB et inférieur à celle de la FA, donc la molécule qui a la taille la plus petite est la plus facile à être adsorbée, donc l'adsorption est favorisée selon la taille de colorant. Les groupements fonctionnels aussi jouent un rôle important dans le processus d'adsorption, ces groupes sont responsables des charges ioniques du colorant, ce qui provoque des forces de répulsion ou d'attraction électrostatiques avec la surface du photocatalyseur.

Le tableau IV.1 montre que la modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Langmuir présente des différences considérables selon le mode d'exploitation. Il paraît que la méthode de linéarisation intervient donc dans l'estimation des paramètres des isothermes d'adsorption. Les



résultats obtenus récapitulés dans Le tableau IV.1 montrent que les coefficients de corrélation pour l'équation de Langmuir en forme I sont plus élevés que ceux de la forme II. Les coefficients de corrélation obtenus à l'aide de l'équation de Langmuir en forme I pour tous les cas testés sont très bons ($\geq 0,99$). Une mauvaise linéarité est obtenue en appliquant le modèle de Langmuir en forme II ($0,93 \leq R^2 \leq 0,98$). Ces résultats sont en accord avec la faible gamme de concentrations étudiée où le modèle de Langmuir en forme I est bien adapté pour les faibles concentrations en substrat.

Cependant, les coefficients de corrélation linéaire pour le modèle de Langmuir sont plus proches de 1 que ceux du modèle de Freundlich pour les trois colorants. Il est clair qu'une simple équation de Langmuir est parfaitement adaptée à nos données qui assument la présence seulement d'un type de sites d'adsorption.

Une caractéristique essentielle de l'isotherme de Langmuir peut être exprimée en termes d'une constante sans dimension appelée facteur de séparation et définie par l'équation ci-dessous (IV.11).

On peut prédire si le système de l'adsorption est favorable ou pas à partir de la forme de l'isotherme, le facteur de séparation R_L est calculé par l'équation suivante [Hall et al., 1966 ; Sljivic et al., 2009]:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (\text{IV.11})$$

Avec,

C_0 est la concentration initiale maximale de colorant (mg L^{-1}).

K_L est la constante d'équilibre d'adsorption de Langmuir (L mg^{-1}).

Les significations du facteur de séparation R_L sont : [Hall et al., 1966 ; Sljivic et al., 2009]

- 1) $R_L > 1 \rightarrow$ L'isotherme est défavorable.
- 2) $R_L = 1 \rightarrow$ L'isotherme est linéaire.
- 3) $0 < R_L < 1 \rightarrow$ L'isotherme est favorable.
- 4) $R_L = 0 \rightarrow$ L'isotherme est irréversible

Les valeurs des paramètres de R_L calculées pour les trois colorants sont regroupées dans le tableau IV.2.



Tableau IV.2 : Valeurs de facteur de séparation (R_L), pour GV, FB et FA a des concentrations initiales maximales (20 mg L^{-1}) sur le TiO_2 .

Colorant	R_L	Intervalle	Type d'isotherme
FB	0,10	$0 < R_L < 1$	Favorable
FA	0,11	$0 < R_L < 1$	Favorable
GV	0,09	$0 < R_L < 1$	Favorable

Les valeurs de R_L des colorants étudiés sur les $\text{TiO}_2\text{-P25}$ sont dans l'intervalle de $0 < R_L < 1$, ce qui indique que l'adsorption est favorable.

Etant donné que les paramètres de Langmuir et de Freundlich sont obtenus avec des corrélations très voisines de l'unité en présence de $\text{TiO}_2\text{P25}$. On peut dire que l'adsorption de ces colorants sur ce support suit deux étapes : la première consiste en un recouvrement de la monocouche et la seconde, concernerait l'adsorption multicouche pour les fortes concentrations.

VI. Conclusion

L'adsorption est la première étape du processus de dégradation photocatalytique d'une molécule organique à la surface de TiO_2 . Sa compréhension permet d'expliquer le comportement de certains couples photocatalyseur/composés organiques lors de la dégradation photocatalytique de ces derniers. Au cours de ce chapitre, plusieurs résultats ont été mis en évidence, nous avons pu conclure que:

- L'équilibre d'adsorption/désorption est atteint au bout de 20 minutes d'agitation quel que soit le colorant étudié. En revanche le taux d'adsorption dépend de la nature du colorant étudié.
- L'étude cinétique de l'adsorption de chacun des colorants FB, FA et GV sur le catalyseur $\text{TiO}_2\text{-P25}$, montre que la vitesse d'adsorption est rapide au début du processus au bout de 15 minutes, et devient de plus en plus lente au cours du temps d'agitation pour atteindre l'équilibre à 20 minutes.
- L'adsorption des colorants étudiés est fortement dépendante des paramètres de la structure du colorant défini par la nature des groupements fonctionnels qui est influencée par le pH de la solution et par les charges électrostatiques telles que la charge de surface du catalyseur TiO_2 (TiOH_2^+ et TiO^-).



- Les résultats expérimentaux montrent un accroissement de la quantité du colorant adsorbée par gramme de TiO_2 -P25 avec l'augmentation de la concentration initiale en colorant.
- la FB s'adsorbe mieux que les deux autres colorants.
- Les isothermes d'adsorption des trois colorants sur TiO_2 -P25 peuvent être modélisées de manière satisfaisante par les modèles de Langmuir et Freundlich pour les trois colorants.
- Les isothermes d'adsorption des trois colorants sur ce catalyseur sont de type L (Langmuir). Ce type indique une adsorption monocouche des molécules et le rapport entre la concentration dans la solution aqueuse et adsorbée diminue lorsque la concentration du soluté augmente, décrivant ainsi une courbe concave, cette courbe suggérant une saturation progressive de l'adsorbant.
- L'évolution de la quantité adsorbée des colorants étudiés au cours du temps de contact, avec TiO_2 montre que la quantité adsorbée de chaque colorant augmente avec l'ajout d'adsorbant jusqu'à une concentration optimale de ce dernier. À partir de laquelle la quantité adsorbée n'évolue plus.
- Le pH influence le processus l'adsorption d'une manière significative selon les changements des interactions impliquées dans le milieu.



VI. Références Chapitre IV : Partie I :

- Auta, M., and B. H. Hameed.** "Chitosan–clay composite as highly effective and low-cost adsorbent for batch and fixed-bed adsorption of methylene blue." *Chemical Engineering Journal* 237 (2014): 352-361.
- Barka, N., A. Assabbane, A. Nounah, and Y. AïtIchou.** "Photocatalytic degradation of indigo carmine in aqueous solution by TiO₂-coated non-woven fibres." *Journal of Hazardous Materials* 152, no. 3 (2008): 1054-1059.
- Bendjabeur, Seyfeddine, RazikaZouaghi, O. N. H. Kaabeche, and TaharSehili.** "Parameters Affecting Adsorption and Photocatalytic Degradation Behavior of Gentian Violet under UV Irradiation with Several Kinds of TiO₂ as a Photocatalyst." *International Journal of Chemical Reactor Engineering* 15, no. 4 (2017).
- Bouanimba, Nour, RazikaZouaghi, Nassima Laid, and Tahar Sehili.** "Factors influencing the photocatalytic decolorization of Bromophenol blue in aqueous solution with different types of TiO₂ as photocatalysts." *Desalination* 275, no. 1 (2011): 224-230.
- Boulinguez, Benoit, Abdelkrim Bouzaza, Smail Merabet, and Dominique Wolbert.** "Photocatalytic degradation of ammonia and butyric acid in plug-flow reactor: degradation kinetic modeling with contribution of mass transfer." *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 200, no. 2-3 (2008): 254-261.
- Bouras, Omar, Jean-Claude Bollinger, Michel Baudu, and Hussein Khalaf.** "Adsorption of diuron and its degradation products from aqueous solution by surfactant-modified pillared clays." *Applied Clay Science* 37, no. 3 (2007): 240-250.
- Edeline, F.** L'épuration physico-chimique, théorie et technologie des eaux. *Ed. CebedocSprl, Liège*, 1998.
- Faust, Samuel D., and Osman M. Aly.** *Adsorption processes for water treatment*. Elsevier, 2013.
- Freundlich, Herbert.** "Über die adsorption in lösungen." *Zeitschrift für physikalische Chemie* 57, no. 1 (1907): 385-470.
- Freundlich, Herbert.** "Ueberthixotropie." *Kolloid-Zeitschrift* 46, no. 4 (1928): 289-299.
- Fox, Marye Anne, and Maria T. Dulay.** "Heterogeneous photocatalysis." *Chemical reviews* 93, no. 1 (1993): 341-357.
- Giles, Charles H., David Smith, and Alan Huitson.** "A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical." *Journal of colloid and interface science* 47, no. 3 (1974): 755-765.
- Gupta, Vinod K., Alok Mittal, LishaKurup, and Jyoti Mittal.** "Adsorption of a hazardous dye, erythrosine, over hen feathers." *Journal of Colloid and Interface Science* 304, no. 1 (2006): 52-57.
- Gupta, Vinod K., Alok Mittal, and VibhaGajbe.** "Adsorption and desorption studies of a water soluble dye, Quinoline Yellow, using waste materials." *Journal of Colloid and Interface Science* 284, no. 1 (2005): 89-98.
- Hall K. R., Eagleton L. C., Acrivos A., Vermeulen T.,** Pore and solid diffusion kinetics in fixed-bed adsorption under constant pattern conditions, *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 5 (1966) 212–223.
- Kaneco, Satoshi, Mohammad ArifurRahman, Tohru Suzuki, Hideyuki Katsumata, and KiyohisaOhta.** "Optimization of solar photocatalytic degradation conditions of bisphenol A in water using titanium dioxide." *Journal of photochemistry and photobiology A: Chemistry* 163, no. 3 (2004): 419-424.
- Karagozoglu, B., M. Tasdemir, E. Demirbas, and M. Kobya.** "The adsorption of basic dye (Astrazon Blue FGRL) from aqueous solutions onto sepiolite, fly ash and apricot shell activated carbon: kinetic and equilibrium studies." *Journal of hazardous materials* 147, no. 1-2 (2007): 297-306.
- Karkmaz, M., E. Puzenat, C. Guillard, and J. M. Herrmann.** "Photocatalytic degradation of the alimentary azo dye



- amaranth: Mineralization of the azo group to nitrogen." *Applied Catalysis B: Environmental* 51, no. 3 (2004): 183-194.
- Kim, Seoung-Hyun, HuuHao Ngo, H. K. Shon, and S. Vigneswaran.** "Adsorption and photocatalysis kinetics of herbicide onto titanium oxide and powdered activated carbon." *Separation and Purification Technology* 58, no. 3 (2008): 335-342.
- KOPPENOL W.H.,** The basic chemistry of nitrogen monoxide and peroxydinitrite. *Free Radical Biology & Medicine* 25, (1998), 385-391.
- Kritikos, Demetrios E., Nikolaos P. Xekoukoulotakis, EleftheriaPsillakis, and DionissiosMantzavinos.** "Photocatalytic degradation of reactive black 5 in aqueous solutions: Effect of operating conditions and coupling with ultrasound irradiation." *Water research* 41, no. 10 (2007): 2236-2246.
- Laid, Nassima, NourBouanimba, RazikaZouaghi, and TaharSehili.** "Comparative study on photocatalytic decolorization of an anionic and a cationic dye using different TiO₂ photocatalysts." *Desalination and Water Treatment* 57, no. 41 (2016): 19357-19373.
- Langmuir, Irving.** "The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum." *Journal of the American Chemical society* 40, no. 9 (1918): 1361-1403.
- Limousin, G., J-P.Gaudet, L. Charlet, S. Szenknect, V. Barthes, and M. Krimissa.** "Sorption isotherms: a review on physical bases, modeling and measurement." *Applied Geochemistry* 22, no. 2 (2007): 249-275.
- Minero, Claudio, Flavio Catozzo, and Ezio Pelizzetti.** "Role of adsorption in photocatalyzed reactions of organic molecules in aqueous titania suspensions." *Langmuir* 8, no. 2 (1992): 481-486.
- Peternel, Igor T., Natalija Koprivanac, Ana M. Lončarić Božić, and Hrvoje M. Kušić.** "Comparative study of UV/TiO₂, UV/ZnO and photo-Fenton processes for the organic reactive dye degradation in aqueous solution." *Journal of hazardous materials* 148, no. 1 (2007): 477-484.
- Sahel, K., N. Perol, H. Chermette, C. Bordes, Z. Derriche, and C. Guillard.** "Photocatalytic decolorization of Remazol Black 5 (RB5) and Procion Red MX-5B—Isotherm of adsorption, kinetic of decolorization and mineralization." *Applied Catalysis B: Environmental* 77, no. 1-2 (2007): 100-109.
- Sakthivel, S., B. Neppolian, M. V. Shankar, B. Arabindoo, M. Palanichamy, and V. Murugesan.** "Solar photocatalytic degradation of azo dye: comparison of photocatalytic efficiency of ZnO and TiO₂." *Solar Energy Materials and Solar Cells* 77, no. 1 (2003): 65-82.
- Saqib, M., and M. Muneer.** "TiO₂-mediated photocatalytic degradation of a triphenylmethane dye (gentian violet), in aqueous suspensions." *Dyes and pigments* 56, no. 1 (2003): 37-49.
- Sljivic M, Smiciklas I, Pejanovic S, Plecas I,** Comparative study of Cu²⁺ adsorption on a zeolite, a clay and a diatomite from Serbia, *Applied Catalysis science*, 43 (2009) 33–40.
- So, C.M., M.Y. Cheng, J.C. Yu, and P.K. Wong.** 2002. "Degradation of Azo Dye Procion Red MX-5B by Photocatalytic Oxidation." *Chemosphere* 46 (6): 905–912.
- Tanaka, Keiichi, KanjanaPadermpole, and Teruaki Hisanaga.** "Photocatalytic degradation of commercial azo dyes." *Water research* 34, no. 1 (2000): 327-333.
- Tsai, W. T., Y. M. Chang, C. W. Lai, and C. C. Lo.** "Adsorption of basic dyes in aqueous solution by clay adsorbent from regenerated bleaching earth." *Applied Clay Science* 29, no. 2 (2005): 149-154.



Chapitre IV : Partie I : Adsorption des trois colorants sur le catalyseur TiO_2

Tsai, Wen-Tien, Hsin-Chieh Hsu, Ting-Yi Su, Keng-Yu Lin, Chien-Ming Lin, and Tzong-Hung Dai."The adsorption of cationic dye from aqueous solution onto acid-activated andesite." *Journal of Hazardous Materials* 147, no. 3 (2007): 1056-1062.

Chapitre IV :
PHOTODEGRADATION EN
MILIEU HETEROGENE
PARTIE II : Dégradation
photocatalytique des trois colorants
par TiO₂



I. Introduction

Les rejets colorés posent un problème environnemental, car ils peuvent être toxiques, non biodégradables et résistants à une destruction par les méthodes de traitement physico-chimiques. Pour ce type de polluants, il faut donc trouver une méthode efficace en vue de leur élimination des eaux résiduaires provenant des effluents d'industries textiles. La photocatalyse hétérogène, en vogue actuellement, apparaît comme une alternative technologique; en effet, elle permet une destruction de polluants organiques, comme les colorants, tout en menant à une minéralisation complète [Karkmaz et al., 2004].

Le processus de dégradation photocatalytique en suspension aqueuse utilisant le TiO₂ reste l'une des méthodes les plus utilisées dans le procédé d'oxydation avancée (POA) pour la décontamination de l'eau [Almquist et al., 2001], car il présente de nombreux avantages, surtout, qu'il a besoin seulement de TiO₂ et une source de lumière, que ce soit de la lumière artificielle ou de la lumière naturelle (solaire), et donc son coût peut être inférieur à d'autres types de POA. Le TiO₂ est un semi-conducteur bien connu dans la communauté des chercheurs, en particulier pour la recherche en catalyse, souvent choisi pour l'application photocatalytique en raison de sa stabilité élevée, de sa photoactivité supérieure et de sa faible toxicité [Fox et Dulay, 1993]. La photocatalyse comme méthode de traitement a un large éventail d'application dans le traitement de l'eau, elle peut être utilisée pour la dégradation des matériaux organiques et inorganiques [Parent et al., 1996], l'élimination des métaux traces [Djellabi et al., 2015] et la destruction des virus et des bactéries [Foster et al., 2011]. Il peut également être utilisé pour décomposer la matière organique naturelle (substances fulviques et humiques) [Allemane et al., 1993].

Le procédé photocatalytique dépend principalement, des caractéristiques de la molécule à dégrader, de la source lumineuse UV (puissance, longueur d'onde maximale, procédé d'irradiation) et du type de semi-conducteur, qui joue le rôle de photocatalyseur (Gap et texture). Le catalyseur le plus utilisé est le TiO₂ P-25. L'efficacité du procédé TiO₂/UV dépend d'une part, du taux de formation des radicaux actifs qui dépend des propriétés physiques du catalyseur et d'autre part de l'adsorption des polluants sur la surface du TiO₂ qui dépend de la taille des particules de TiO₂, de la surface spécifique du catalyseur, de la phase cristalline, etc., [Mills et Hunte, 1997] et d'autre part, des conditions opératoires comme : l'intensité lumineuse, l'oxygène dissous, la concentration initiales de substrat et leur nature et enfin le pH.

Dans cette partie de ce chapitre, nous avons étudié l'oxydation photocatalytique des trois colorants choisis dans cette étude : la fuchsine basique, la fuchsine acide et le gentian violet en



présence du semi-conducteur Degussa P25 par irradiation des rayonnements artificiels (UV à 365 nm).

Le suivi des cinétiques de décoloration des trois colorants étudiés a été réalisé en utilisant un spectrophotomètre UV-visible. En addition, de nombreux paramètres tels que la Demande Chimique en Oxygène (DCO) qui a été suivi durant l'oxydation photocatalytique pour déterminer l'état de la minéralisation des échantillons, ainsi que l'influence des conditions opératoires précédemment décrites sur la vitesse de leurs dégradations. Dans ce contexte, certains d'entre eux ont été fixés alors que d'autres ont été variés, l'étude cinétique a permis de définir l'ordre cinétique de dégradation et d'obtenir les constantes de vitesse pour les différentes expériences réalisées.

L'étude de l'adsorption des trois colorants sur le TiO₂ P25 effectuée dans la première partie de ce chapitre nous a permis d'estimer le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre d'adsorption qui est de 20 min. Par conséquent, dans toutes les expériences menées pour l'étude de la dégradation photocatalytique de la FB, FA et GV, nous avons fixé un temps d'agitation de 20 minutes à l'obscurité avant de procéder à l'irradiation des échantillons, ce qui nous a permis de rassembler des résultats reproductibles.

Cette partie de ce chapitre est consacrée à étudier et comparer, la dégradation par photocatalyse, de trois colorants triphénylméthanes, sur différents semi-conducteurs (TiO₂ (Degussa P25) et une série Millenium) qui sont à notre disposition au laboratoire.

L'influence des paramètres suivants est examinée :

- 1- La concentration du semi-conducteur
- 2- La concentration initiale du substrat.
- 3- Le pH initial de la solution à irradier.
- 4- L'influence de l'ajout d'un accepteur d'électrons (H₂O₂).
- 5- L'influence de l'ajout de quelques ions inorganiques, et enfin, un suivi de la minéralisation par la détermination de la demande chimique en oxygène (DCO).

II. Photolyse directe des trois colorants à 365 nm

La dégradation photochimique d'une molécule nécessite l'absorption d'un rayonnement à la longueur d'onde appropriée. Pendant l'absorption des photons, les molécules passent à l'état excité et l'énergie excédentaire peut être dissipée par plusieurs voies de désactivation conduisant à des modifications physiques ou chimiques. Ces modifications peuvent intervenir sur la molécule isolée ou impliquer un autre réactif, par exemple l'oxygène.



Dans la perspective de montrer la contribution d'une dégradation photochimique lors de la dégradation photocatalytique des trois colorants, nous avons effectué une étude préliminaire pour vérifier si ces colorants ne subiraient pas de dégradation sous irradiation directe en absence du TiO₂. Pour cet effet, des solutions de chaque colorant de concentration de 10 mg. L⁻¹, à pH naturel avec un volume de 100 ml sont soumises à une irradiation UV à 365 nm dans les mêmes conditions opératoires préconisées pour la photocatalyse. Les courbes dans la figure IV.1 montrent l'évolution de la concentration résiduelle des trois colorants par photolyse.

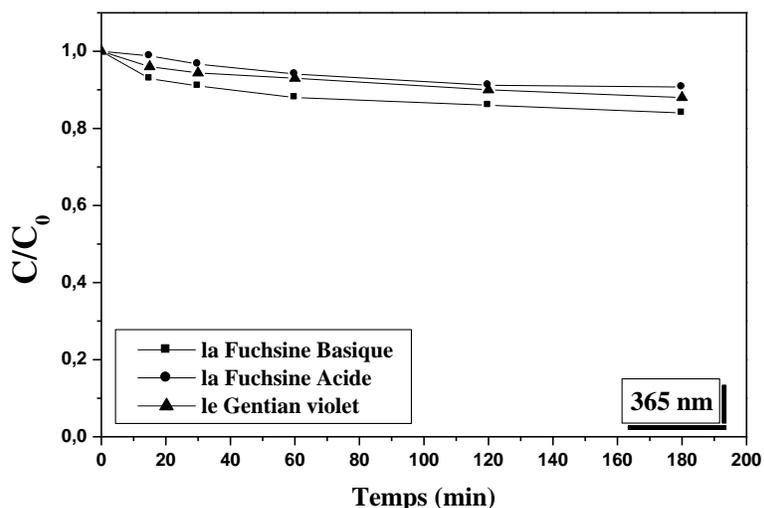


Figure IV.1 : Cinétiques de photolyse directe des trois colorants à 365 nm ([Colorant]₀ = 10 mg L⁻¹ ; T = 20±2°C à pH naturel).

Les résultats obtenus montrent que la décoloration des solutions se produit, mais d'une manière très lente. Les pourcentages de décoloration durant trois heures d'irradiation sont faibles pour les trois colorants, qui sont de 16 %, 11 % et 12 % pour FB, FA, et GV respectivement. Cette différence de dégradation photolytique des trois colorants peut être attribuée à la différence d'absorbance de chaque colorant à 365 nm.

III. Evaluation de l'activité photocatalytique par l'énergie UV

III.1. Evolution spectrale UV-visible des colorants par photocatalyse

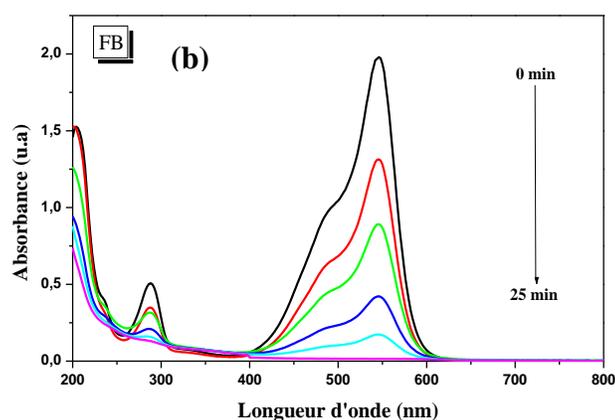
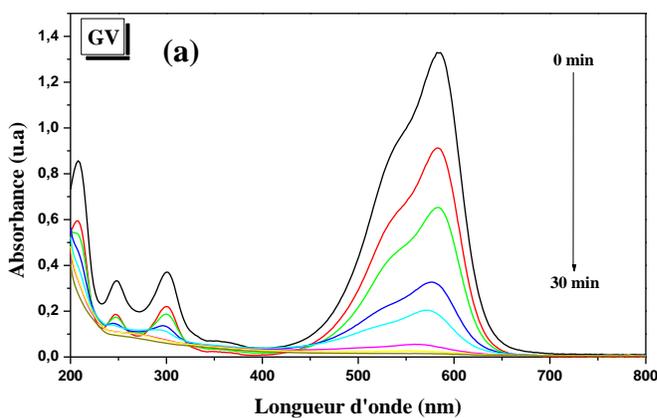
Les figures IV.2 : a, b et c décrivent l'évolution spectrale des trois colorants GV, FB et FA (10 mg L⁻¹) lors de leur photo-oxydation en présence d'une suspension de TiO₂ sous irradiation à 365 nm et à pH naturel. On observe la disparition progressive des bandes les plus intenses situées dans le



visible (544 nm de la FB et de la FA et 584 nm de GV). Ces trois bandes sont dues aux chromophores responsables de la couleur de la solution. Ce processus de décoloration pourrait être lié à la destruction progressive du système conjugué.

Pour les deux colorants cationiques (GV et FB), les autres bandes qui sont localisées dans la région UV et qui caractérisent principalement les transitions π - π^* des cycles aromatiques ont aussi subit une disparition progressive, par contre pour le colorant anionique (FA) nous avons observé une légère augmentation de la densité optique dans la région UV comprise entre 200 et 240 nm au début du processus de dégradation, après elle diminue au fur et à mesure que la réaction avance. L'augmentation et puis la diminution observées dans les cas de la FA sont traduites par la formation des photoproduits qui absorbent dans cette région et puis leur dégradation au cours du temps. Ceci pourrait expliquer pourquoi les colorants cationiques sont mieux dégradés que le colorant anionique.

Des études antérieures montrent que la décoloration est une destruction de la fonction responsable de la couleur et plutôt qu'une dégradation complète de colorant [Chen et al., 2006 ; Chen et al., 2007]. Par conséquent, nous ne pouvons parler de minéralisation totale à ce stade, car si les composés aromatiques ont disparu, les composés aliphatiques, subsistent encore dans le milieu.



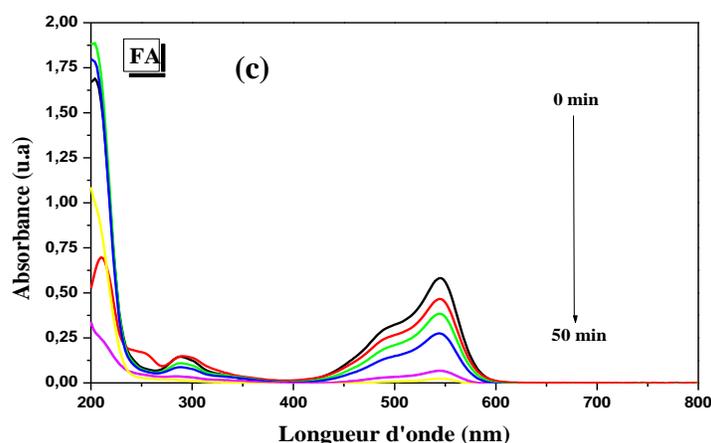


Figure IV.2 : Evolution des spectres d'absorption UV-Visible du GV, FB et FA (a, b et c) en présence de TiO₂-P25 ($[Colorant] = 10 \text{ mg L}^{-1}$; $[TiO_2] = 1 \text{ g L}^{-1}$; $T = 20 \pm 2^\circ \text{C}$; à pH naturel).

III.2. Etude cinétique de la dégradation photocatalytique des colorants

La détermination des cinétiques de réactions ainsi que l'influence de certains paramètres physico-chimiques sur ces cinétiques est une étape importante pour la conception et l'optimisation des systèmes industriels. L'étude des cinétiques de la réaction photocatalytique de chaque colorant (FB, FA, GV) en fonction du temps a été réalisée avec une concentration initiale du colorant égale à 10 mg L^{-1} et à pH naturel.

La figure IV.3 présente l'évolution des cinétiques des solutions aqueuses de la FB, la FA et du GV, renfermant une suspension de particules de TiO₂-P25 à $1,0 \text{ g L}^{-1}$ et sous irradiation UV 365 nm.

L'étude cinétique de la dégradation photocatalytique des trois colorants a été réalisée après un temps d'agitation à l'obscurité pendant 20 minutes, la fuchsine basique est complètement disparue de la solution au bout de 25 minutes, le gentian violet dans 30 minutes et la fuchsine acide au bout de 50 minutes.

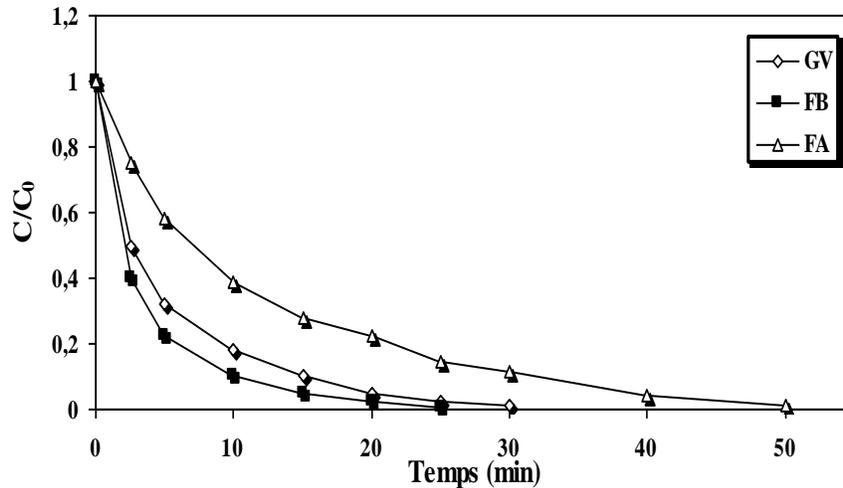


Figure IV. 3 : Cinétiques de la dégradation de la fuchsine basique, la fuchsine acide et de gentian violet par photocatalyse en présence de TiO₂ P25. ([TiO₂]=1 g L⁻¹; [colorant]= 10 mg L⁻¹; T= 20±2°C ; pH=naturel ; λ_{irr}=365 nm).

La Figure IV.3 montre que la dégradation photocatalytique des trois colorants est rapide en présence de TiO₂ P25 et conduite à la décoloration totale des colorants étudiés. La comparaison des trois cinétiques montre que la vitesse de dégradation de la FB est plus rapide que celle de la FA et de GV.

III.2.1. Ordre cinétique de dégradation photocatalytique des colorants

Pour décrire les cinétiques de dégradation des trois colorants, nous nous sommes inspirés des résultats relatés dans la littérature. Dans la plupart des cas, la cinétique de la photodégradation de nombreux colorants, est décrite comme étant celle des réactions d'ordre un apparent [Guettai et Ait Amar, 2005; Laid, 2017], avec une vitesse qui a pour équation :

$$V = -\frac{dC}{dt} = K_{app} \cdot C \quad (IV.1)$$

Où

V: Vitesse de dégradation photocatalytique (mg min⁻¹)

k_{app} : Constante apparente de dégradation (min⁻¹)

C: Concentration en solution du colorant (mg L⁻¹)

t: Temps d'irradiation (min)

L'intégration de cette équation (avec la limitation: C = C₀ quand t = 0) aboutit à l'équation suivante:



$$\ln\left(\frac{C_o}{C}\right) = K_{app}.t \quad (IV.2)$$

La figure IV.4 illustre la linéarisation de $\ln(C_o/C)$ en fonction du temps pour la FB, la FA et le GV dégradé par TiO₂ à des concentrations initiales égales. Ces linéarisation nous donnent des lignes droites dont la pente est égale à k_{app} . Le tableau IV.1 regroupe les constantes apparentes de la vitesse et les coefficients de déterminations (R^2) pour chaque colorant.

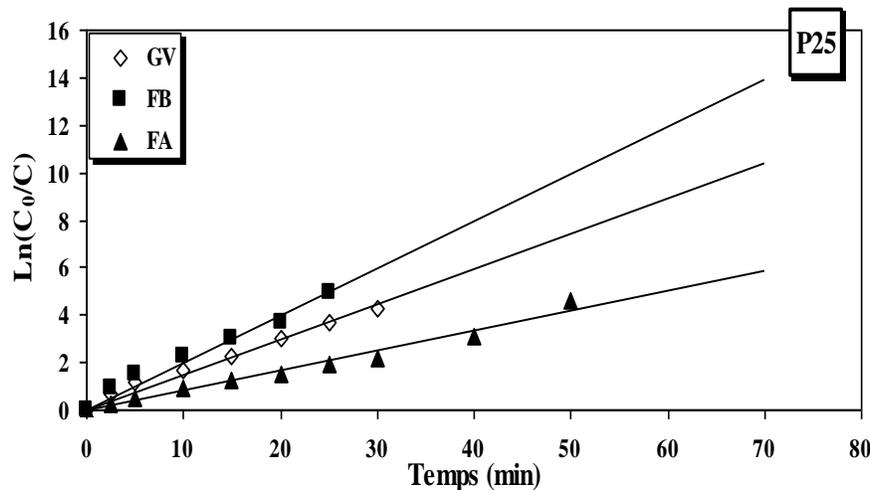


Figure IV. 4 : Représentation de $\ln(C_o/C)$ en fonction du temps d'irradiation des trois colorants. ($[TiO_2]=1\text{ g L}^{-1}$; $[colorant]=10\text{ mg L}^{-1}$; $T=20\pm 2^\circ\text{C}$; $pH=naturel$; $\lambda_{irr}=365\text{ nm}$).

La bonne linéarité de la relation entre $\ln(C_o/C)$ et le temps t selon cette figure montre que la dégradation photocatalytique de la FB, la FA et du GV suit une cinétique de pseudo ordre 1 quelque soit le colorant.

Les constantes de vitesse de dégradation des trois colorants en présence du catalyseur P25 sont de l'ordre de $0,198\text{ min}^{-1}$ et $0,152\text{ min}^{-1}$, $0,083\text{ min}^{-1}$ pour la FB, le GV, et la FA respectivement, et les coefficients de détermination pour les courbes ajustées des trois colorants ont été trouvés $0,95 \leq R^2 \leq 0,99$.

Il a été rapporté dans la littérature que la dégradation par voie photocatalytique en présence de semi-conducteur (TiO₂) se fait principalement par les radicaux hydroxyles, par les trous positifs ou par les autres espèces oxydantes formées par des réactions photochimiques qui sont bien expliqué dans le chapitre I, paragraphe VIII.5. [Sun et al., 1997 ; Konstantinou et Albanis, 2003; Bahnemann, 2004 ; Hoffmann et al., 1995 ; Wen et al., 2002]. Les substances peuvent être dégradées



simultanément par $\cdot\text{OH}$ et les autres espèces photogénéré ou majoritairement par les radicaux hydroxyyles. La prédominance de ces voies dépend des propriétés d'adsorption et d'oxydation des substances à dégrader [Matthews, 1986 ; Brezova et al., 1991 ; Chen et al., 1999].

La diminution de la concentration de colorant par le processus photocatalytique pendant l'irradiation signifie que les radicaux $\cdot\text{OH}$ et autres oxydants formés par réaction de photocatalyse, attaquent les chromophores responsables de la couleur caractéristique du colorant, qui provoquent une diminution de leur couleur.

Tableau IV.1: Constantes cinétiques de pseudo-premier ordre de dégradation des trois colorants en présence de TiO₂-P25 par le procédé photocatalytique. [Colorant]= 10 mg L⁻¹, [Catalyseur]= 1 g L⁻¹, pH= naturel, T= 20±2°C.

Colorant	TiO ₂ -P25	
	k _{app} (min ⁻¹)	R ²
FB	0,20 ± 0,02	0,99
FA	0,08 ± 0,01	0,97
GV	0,15 ± 0,02	0,96

On note que, la constante du pseudo-premier ordre de dégradation de la FB est supérieure à celle des autres colorants en présence de TiO₂-P25.

Dans nos expériences, il y avait une corrélation entre la quantité adsorbée et la constante de vitesse apparente de dégradation. Les constantes apparentes de vitesse de réaction suivent l'ordre suivant: FB > GV > FA en présence de P25, qui sont corrélé aux quantités adsorbées sur le photocatalyseur et qui sont dans le même ordre : FB > GV > FA.

L'efficacité de la décoloration peut être attribuée à la structure moléculaire des colorants triphénylméthanes [Liu et al., 2004]. L'ordre de dégradation des trois colorants peut s'expliquer par leur substituant, leur nombre de carbone et leur capacité d'adsorption ainsi que les interactions entre le colorant et le catalyseur pendant la réaction photocatalytique. La nature des substituants et des groupes fonctionnels qui peuvent jouer un rôle important dans l'augmentation ou la diminution de la dégradation du colorant. D'après Suzuki et al. [Suzuki et al., 2001] et Chen et al. [Chen et al., 2015], la présence de groupes attracteurs d'électrons tels que les groupes -COOH, -SO₃H, -NO₂ peut diminuer la dégradation du colorant alors que la présence de groupes donneurs d'électrons tels que -



OH, -CH₃, OCH₃, -NH₂, -N(CH₃)₂, NH-COCH₃ peut augmenter la dégradation du colorant. Le GV contient trois diméthylamine (-N(CH₃)₂) qui sont plus donneurs et ils activent le cycle aromatique plus fortement que les trois groupes amine (-NH₂) sur la fuchsine basique. Cependant, le taux de dégradation de FB était supérieur à GV qui peut être due à la taille des molécules (la molécule de FB est plus petite que celle de GV). La fuchsine acide était le colorant le moins dégradé d'entre eux, parce qu'il contient des groupes aminés (-NH₂) et trois groupes sulfonates (-SO₃⁻) qui sont plus électro-attracteurs et qui désactivent le cycle aromatique, ce qui entraîne une diminution du taux de photodégradation et aussi il était le moins adsorbé sur la surface du catalyseur.

D'après les résultats obtenus on constate qu'il y a plusieurs facteurs à prendre en considération lors de la dégradation d'un polluant qui peuvent influencer le processus dans le sens négatif et dans d'autres cas dans le sens positif comme l'interaction entre le polluant et le semi-conducteur (quantité adsorbée à l'obscurité, les forces de liaison électrostatiques, la photo-adsorption au cours de la réaction... etc). Donc on peut déduire qu'il n'y a pas une règle générale à suivre pour déterminer le facteur le plus influent sur le processus de dégradation, ni pour la prédiction du polluant le plus facile à dégrader.

III.2.2. Taux de la décoloration photocatalytique des colorants

Le pourcentage de décoloration en fonction du temps est observé en termes de changement de l'intensité de l'absorbance à la longueur d'onde λ_{max} du colorant, il est calculé par l'expression suivante :

$$\text{Décoloration}(\%) = \left(\frac{A_0 - A}{A_0} \right) \times 100 \quad (\text{IV.3})$$

Où, A_0 est l'absorbance initiale du colorant et A est l'absorbance au temps t , à la longueur d'onde relative à l'absorbance du chromophore.

Dans la figure IV.5, nous avons représenté le pourcentage de dégradation photocatalytique des solutions des trois composés modèles à une même concentration de 10 mg L⁻¹ au bout de 25 minutes d'irradiation, ou nous avons obtenu un taux de décoloration de FB, FA et GV de 99 %, 85 %, 97 %, respectivement.

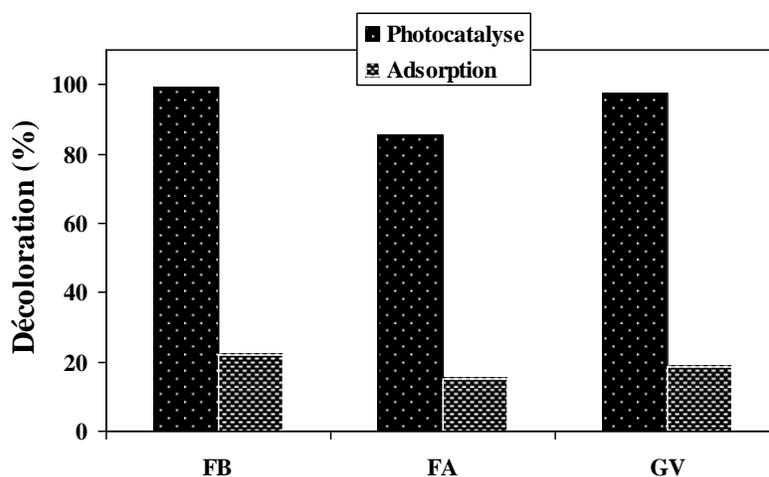


Figure IV. 5 : Comparaison des pourcentages de décoloration de FB, FA et GV sur TiO₂ P25. ($[Colorant]=10\text{ mg L}^{-1}$; $[TiO_2]=1\text{ g L}^{-1}$, $T=20\pm 2^\circ\text{C}$; $pH=\text{naturel}$; $\lambda_{irr}=365\text{ nm}$; $\text{temps}=25\text{ min}$).

Les degrés de décoloration en présence de TiO₂-P25 sont dans l'ordre décroissant selon la séquence: FB > GV > FA.

On remarque que le pourcentage de décoloration dépend de la structure chimique de chaque polluant, notamment la nature et le nombre des substituants. Nous remarquons aussi que l'adsorption a un effet important sur la décoloration. Le TiO₂-P25 présente une activité photocatalytique élevée pour les trois colorants, la nature d'interaction entre chaque colorant et le catalyseur explique la différence de taux de décoloration.

Des travaux antérieurs ont rapporté que dans la dégradation photocatalytique, le taux d'adsorption sur le TiO₂ non modifié est plus élevé pour les colorants avec une charge positive (cationique) que pour ceux qui ont une charge négative (anionique) [Baran et al., 2003].

III.3. Etude de l'influence de quelques paramètres sur la dégradation des trois colorants

Afin de comprendre le fonctionnement du procédé de dégradation photocatalytique des micropolluants étudiés (FB, FA, GV) en présence d'une suspension de dioxyde de titane (P25), nous avons examiné l'influence de certains paramètres sur la photocatalyse des trois colorants étudiés. Les paramètres sont la concentration et la nature du photocatalyseur, la concentration initiale du colorant, le pH de la solution, l'ajout du peroxyde d'hydrogène (H₂O₂), la présence des sels inorganiques (NaCl, NaNO₃, Na₂SO₄, NaHCO₃, Na₂CO₃) et l'ajout d'un piègeur des radicaux hydroxyles qui est l'isopropanol.



III.3.1. Influence de la concentration initiale du colorant

Dans tous les procédés de traitement des eaux, l'effet de la concentration en polluant est d'une importance majeure. Il est donc intéressant d'étudier ce paramètre. La décomposition photocatalytique des trois colorants a été étudiée en variant la concentration initiale de 2,5 à 20 mg.L⁻¹ à pH naturel ($\text{pH}_{\text{naturel}} = 5,7 \pm 0,5$ pour la FB, $\text{pH}_{\text{naturel}} = 5,5 \pm 0,5$ pour la FA et $\text{pH}_{\text{naturel}} = 5,8 \pm 0,5$ pour le GV) contenant une suspension de TiO₂-P25 de 1,0 g L⁻¹ à une température de 20 °C. En photocatalyse, la dégradation est fortement influencée par la concentration initiale, le processus est favorable aux faibles concentrations, ce qui est confirmé par les résultats rapportés sur la figure IV.6 montrant que les constantes apparentes des vitesses de dégradation diminuent avec l'augmentation de la concentration initiale du colorant. Plusieurs auteurs ont rapporté un comportement similaire que la réaction photocatalytique en présence de TiO₂ dépend de la concentration de contaminants dans l'eau [**Chong et al., 2009 ; Saquib et Muneer, 2003 ; Sakthivel, et al., 2003**]. Plusieurs explications de ce comportement peuvent être considérées :

- 1) Il est possible que la photo-génération des trous positifs h^+ et/ou $\cdot\text{OH}$ à la surface du catalyseur soit réduite en raison du recouvrement des sites actifs par les molécules de colorant qui y sont adsorbées, lorsque la concentration initiale de colorant augmente. Ceci pourrait s'expliquer par la diminution de nombre des radicaux hydroxyles et superoxydes ($\cdot\text{OH}$ et $\text{O}_2^{\cdot-}$) formés et qui sont responsables de la dégradation du colorant. Pour les fortes concentrations la cinétique devient d'ordre zéro [**Augugliaro et al., 2002 ; Neppolian et al., 1998**].
- 2) L'absorption d'une quantité significative de rayonnements UV par les molécules de colorant plutôt que par la surface du TiO₂, ce qui réduit le nombre de photons absorbé par ce dernier (les molécules de substrat à dégrader commencent à agir comme une barrière pour la lumière incidente) [**So et al., 2002**], réduisant ainsi l'efficacité de la réaction photocatalytique [**Tang et al., 1995 ; So et al., 2002**].
- 3) A fortes concentrations, la diminution des constantes de vitesse peut être attribuée à la régression des sites actifs en raison de la compétition entre les molécules du colorant et ses intermédiaires [**Augugliaro et al., 2002**].

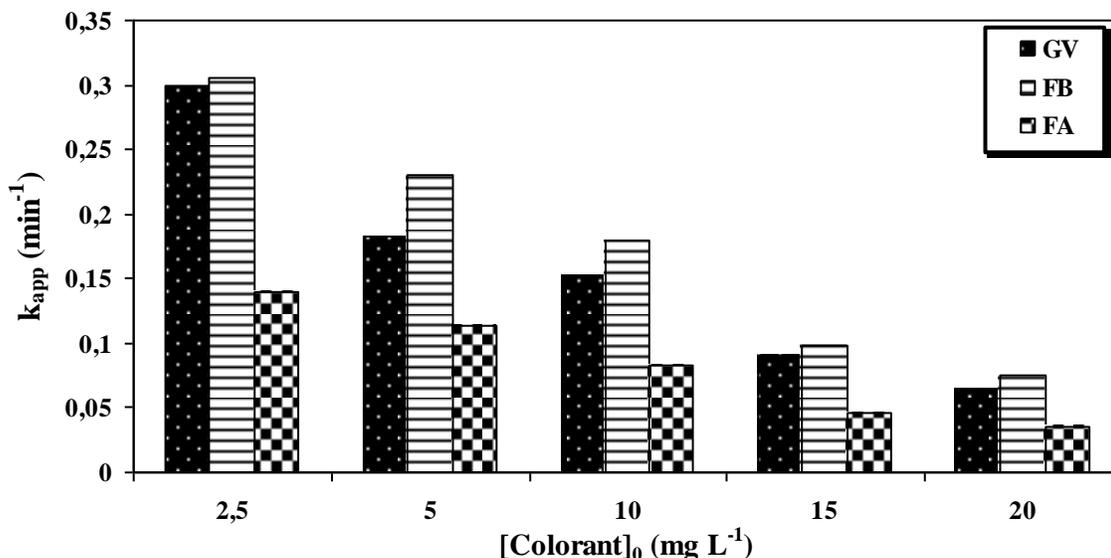


Figure IV. 6 : Effet de la concentration initiale des colorants sur les constantes de leur dégradation photocatalytique. ($[TiO_2]=1g L^{-1}$; $T=20\pm 2^\circ C$; $pH=naturel$; $\lambda_{irr}=365 nm$).

En général, la constante de vitesse est inversement proportionnelle à la concentration initiale des colorants qui peut être expliquée par l'augmentation du nombre de molécules à dégrader vis-à-vis le nombre des espèces actives photo-générées ($\cdot OH$ et h^+).

III.4.2. Etude du modèle de Langmuir – Hinshelwood (L-H)

La photocatalyse est l'une des formes de catalyse hétérogène, elle se déroule en présence de la lumière mettant en jeu un processus de transfert électronique, bien décrit par le modèle de Langmuir-Hinshelwood (L-H) où les hypothèses fondamentales sont les suivantes [Chergui-Bouafia et Alloune, 2007]:

- ❖ l'adsorption des molécules organiques obéit au modèle d'adsorption de Langmuir: lequel est défini par une surface homogène, monocouche, et sans aucune interaction entre les molécules adsorbées.
- ❖ les étapes d'adsorption et de désorption sont rapides par rapport à la réaction chimique, où celle-ci est l'étape limitante.
- ❖ la transformation chimique n'implique que des espèces adsorbées et des sites libres.

Au cours des dernières décennies, l'expression de Langmuir-Hinshelwood a été largement utilisée pour décrire et modéliser la cinétique de réaction de l'oxydation photocatalytique des polluants organiques [Sauer et al., 2002 ; So et al., 2002 ; Poulios et al., 2003; Senthilkumaar et al., 2006 ; Zouaghi et al., 2007 ; Bouanimba, 2014]. Le modèle de (L-H) est le plus utilisé pour décrire les



réactions de photocatalyse hétérogène [Herrmann, 2005 ; Huchon, 2006], il donne une évaluation de la vitesse de dégradation d'un polluant organique à différentes concentrations. Ce modèle, décrit avec succès la dépendance de la vitesse de réaction sur la concentration initiale du substrat.

On aboutit alors à une équation reliant la vitesse initiale ou la constante apparente à la concentration du substrat à l'équilibre :

$$V_0 = k_{app} \cdot C_0 = \frac{k_c K_{LH} C_0}{1 + K_{LH} C_0} \quad (IV.4)$$

Avec

k_{app} ; constante apparente de réaction (min⁻¹)

V_0 : vitesse initiale de dégradation (mg min⁻¹).

K_{LH} : constante d'adsorption à l'équilibre sous irradiation (mg⁻¹ L).

k_c : constante de réaction (mg L⁻¹.min⁻¹).

C_0 : concentration initiale du colorant.

La transformation linéaire peut s'écrire:

$$\frac{1}{k_{app}} = \frac{1}{K_{LH} k_c} + \frac{C_0}{k_c} \quad (IV.5)$$

Le tracé de $1/k_{app}$ en fonction de la concentration initiale des trois colorants est présenté sur la figure IV.7 qui montre une relation linéaire entre $1/k_{app}$ et C_0 . Ceci justifie le choix de ce modèle dans notre cas. Les pentes de ces droites sont égales à $1/k_c$ et les abscisses à l'origine sont égales à $(1/k_c K_{LH})$.

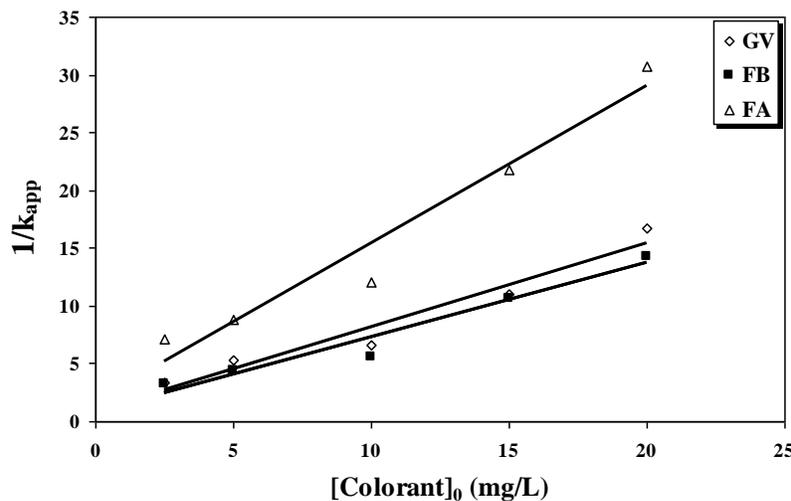


Figure IV. 7 : Influence de la concentration initiale de la FB, la FA et du GV sur les constantes de dégradation photocatalytique : linéarisation de l'expression de Langmuir-Hinshelwood.



À partir des constantes apparentes de dégradation mesurées pour différentes concentrations initiales des trois colorants, les paramètres du modèle de Langmuir-Hinshelwood ont été calculés pour chacun des colorants.

Les coefficients de corrélation calculés pour les données expérimentales et le modèle sont relativement bons. Les valeurs de ces paramètres sont indiquées dans le tableau IV. 2. En termes de comparaison des taux de recouvrement de la surface du catalyseur en absence et en présence de la lumière, nous constatons que les valeurs de la constante d'adsorption du modèle de Langmuir-Hinshelwood (K_{L-H}) sous irradiations sont supérieures à celles du modèle de Langmuir à l'obscurité.

On peut considérer que la dégradation photocatalytique des trois colorants suit le modèle de Langmuir-Hinshelwood dans la gamme de concentrations expérimentales étudiée pour les trois colorants.

Tableau IV. 2 : Constantes cinétiques de réaction et constantes d'adsorption des trois colorants selon les modèles de Langmuir et de Langmuir-Hinshelwood.

Colorant	K_C (mgL ⁻¹ min ⁻¹)	K_L (mg ⁻¹ L)	K_{L-H} (mg ⁻¹ L)	R^2
GV	1,29	0,49	0,81	0,96
FA	0,74	0,41	0,75	0,95
FB	0,16	0,44	0,68	0,96

Où les équations en présence de chaque colorant sont les suivantes ;

$$\text{GV: } 1/k_{\text{app}} = 0,72 C_0 + 1,032 \quad (\text{IV.6})$$

$$\text{FB: } 1/k_{\text{app}} = 0,64 C_0 + 0,928 \quad (\text{IV.7})$$

$$\text{FA : } 1/k_{\text{app}} = 1,36 C_0 + 1,811 \quad (\text{IV.8})$$

Ce résultat indique que l'adsorption de ces colorants sur la surface des particules de TiO₂ joue un rôle très important dans la réaction photocatalytique. Cela probablement dû à la forte adsorption des colorants pendant la réaction photocatalytique par rapport à l'obscurité. Ce résultat est fréquemment rencontré dans la littérature, c'est-à-dire que la constante calculée sous irradiation K_{LH}



est plus forte que K_L calculée à l'obscurité [Enriquez et Pichat, 2001 ; Mills et Morris, 1993; Cunningham et al., 1994; Lin et al., 2002 ;Cunningham et Al-Sayyed, 1990; Hodnett, 1994; Meng et al., 2002, Laid, 2017]. Il y'a deux hypothèses qui existent pour expliquer ce phénomène :
1) Pour les composés aromatiques faiblement adsorbés, ces auteurs ont mis l'hypothèse que, si l'irradiation UV change de façon considérable la quantité adsorbée de polluant cela signifie qu'il y a un changement électronique sur la surface de catalyseur ce qui conduit à une augmentation de l'adsorption, donc il s'agit d'une photo-adsorption. 2) La deuxième hypothèse, c'est que la dégradation photocatalytique ne concerne pas seulement les molécules adsorbées en monocouche de TiO₂, mais également celles adsorbées dans les multicouches aqueuses à proximité de la surface de TiO₂. Selon Xu et Langford [Xu et Langford, 2000], ils supposent qu'il se produisait un changement électronique de la surface du catalyseur entraînant une modification de la distribution des sites d'adsorption. Cela expliquerait l'augmentation importante de la constante K_{L-H} calculée sous irradiation dans le cas du modèle de L-H par rapport à l'obscurité pour le modèle de Langmuir. Cet écart de Langmuir-Hinshelwood a été observé avec de nombreux composés organiques et bien discuté par [Emeline et al.,2005]. Ainsi, Lin et al.[Lin et al., 2002] supposent que cette augmentation de K_{LH} est due à une photoadsorption, alors que selon Cunningham et al. [Cunningham et Al-Sayyed, 1990], la réaction de photodégradation a lieu non seulement en surface mais aussi en solution.

Une autre possibilité pour expliquer cette différence entre les deux constantes K_L et K_{L-H} est celle signalée par Vulliet [Vulliet, 2002]. Il s'agissait d'un phénomène de thermo-adsorption. En effet, deux facteurs peuvent engendrer une augmentation de la température à la surface du TiO₂:

- La recombinaison des électrons et des trous : le retour d'un électron de la bande de conduction à la bande de valence s'accompagne d'une augmentation de la température très localisée et fugace mais relativement importante.
- Les premières réactions d'oxydation induites essentiellement par les radicaux photogénérés ont des enthalpies très négatives

III.4.3. Influence de la concentration en TiO₂

Dans les systèmes de purification des eaux par des nano-particules de TiO₂ en suspension, il y a une charge optimale de catalyseur. Trop peu des particules n'absorberont qu'une faible quantité de lumière UV alors que trop de particules causent la diffraction de la lumière UV. Dans ces deux cas il y aura un manque d'efficacité. Si le matériau est sous forme d'une couche mince, c'est l'épaisseur



de la couche qui aura une influence déterminante sur l'efficacité de destruction des polluants organiques car les photons UV doivent diffuser à travers le film.

La concentration de TiO_2 en suspension est un paramètre pouvant avoir une influence importante sur les cinétiques de dégradation photocatalytique. Cet effet a été décrit par [Herrmann, 2005]. Il a montré que la vitesse de dégradation augmentait avec la masse de TiO_2 jusqu'à atteindre un plateau comme indiqué par la figure IV.8. La valeur de ce palier dépend des conditions expérimentales (concentration du composé à dégrader, intensité de l'irradiation, géométrie du réacteur, etc.).

Vitesse de dégradation photocatalytique

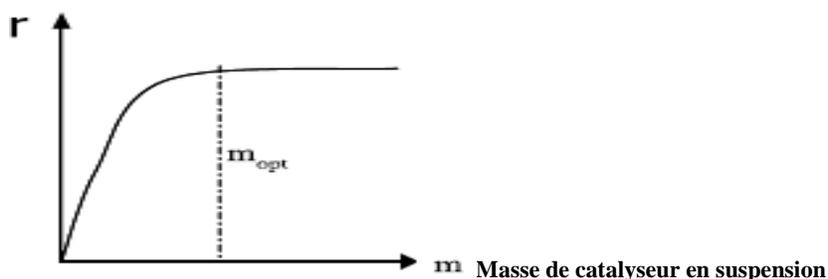


Figure IV. 8 : Influence de la masse de catalyseur en suspension sur la vitesse de dégradation photocatalytique, d'après [Herrmann, 2005].

L'effet de la quantité du catalyseur TiO_2 sur la vitesse de photodégradation a été étudié pour une concentration initiale pour chaque colorant de 10 mg L^{-1} et des quantités variables de TiO_2 (0,25 ; 0,5 ; 0,75 ; 1,0; 2,0 et $3,0 \text{ g .L}^{-1}$) à pH libre (pH= $5,7\pm 0,5$ (GV), pH= $5,8\pm 0,5$ (FB) et pH= $5,5\pm 0,5$ (FA)). Nous avons calculé la constante de vitesse de premier ordre, au bout de 30 minutes dans cette gamme de concentrations de TiO_2 .

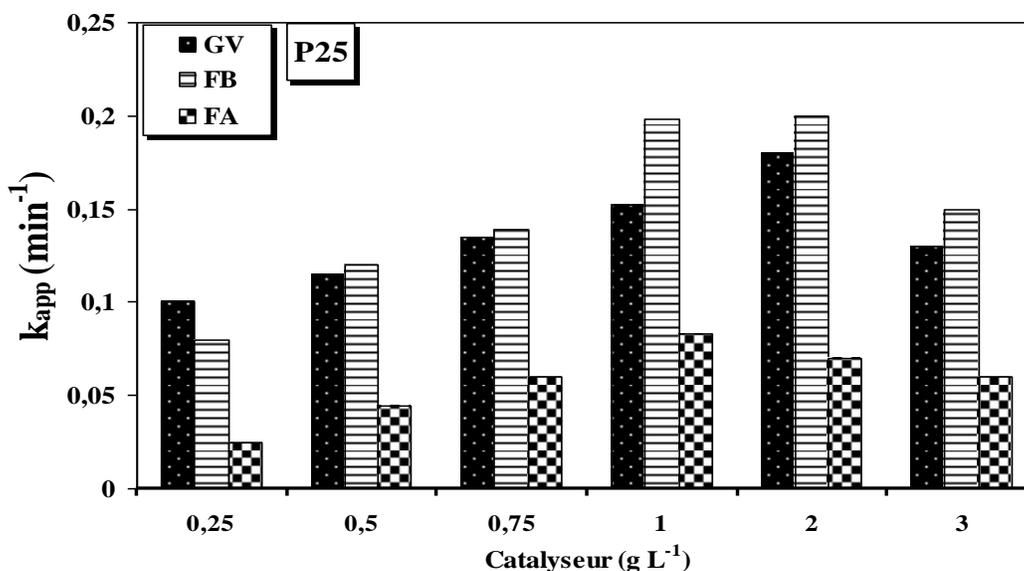


Figure IV. 9 : Influence de la masse de TiO₂ (P25) en suspension sur la vitesse de dégradation photocatalytique.
([Colorant]=10 mg L⁻¹ ; T=20±2°C ; pH= libre ; λ_{irr}=365nm.)

La constante de vitesse du pseudo ordre 1 est respectée pour toutes les cinétiques de disparition des trois colorants. Ces constantes augmentent graduellement avec la croissance de la concentration en TiO₂ pour atteindre un maximum qui est d'environ de 1 g L⁻¹ (figure IV.9). Des résultats similaires ont été rapportés pour l'oxydation photocatalytique d'autres colorants [Sioi et al., 2006 ; Bouzaida et al., 2004]. La limite de vitesse d'oxydation correspond à la quantité maximale de TiO₂ pour laquelle toutes les particules (c'est-à-dire toute la surface exposée) sont totalement illuminées. Elle peut être attribuée à la disponibilité d'une surface spécifique plus large pour les phénomènes d'adsorption et de dégradation [Moziat et al., 2005]. La valeur du taux maximum de TiO₂ dépend des conditions expérimentales (polluant lui-même, concentration du composé à dégrader, intensité de l'irradiation, géométrie du réacteur) [Saqib et Muneer, 2003 ; Sakthivel et al., 2003 ; So et al., 2002].

L'augmentation des k_{app} en fonction de la concentration de TiO₂ dans la gamme étudiés est peut-être dû au fait que lorsque la quantité de TiO₂ croît, la surface exposée devient plus importante (plus de disponibilité des sites actifs sur la surface de TiO₂). Après certaines limites, il n'y aura pas d'augmentation de la surface exposée et par conséquent la surface du TiO₂ (Photocatalyseur) disponible n'augmente. Elle peut être donc considérée comme un point de saturation de l'absorbance photonique du catalyseur [Zouaghi et al., 2007]. Au delà de cette concentration on assiste à l'augmentation de l'épaisseur de la couche sur la paroi du réacteur due à l'agglomération et



à l'agrégation des particules de TiO₂ [Kaneco et al., 2004], ce qui réduit le nombre de sites actifs et diminue le processus photocatalytique. L'existence d'un seuil est attribuée à un effet de criblage des particules de TiO₂ au fur et à mesure que leur concentration augmente. Le nombre supplémentaire des sites d'adsorption ne peut pas alors compenser la perte de flux de photon par réflexion et diffusion. Donc l'ajout de TiO₂ doit être optimisé pour éviter un excès inutile de la quantité de catalyseur nécessaire pour garantir l'absorption maximale des photons pour une photodégradation efficace.

III.4.4. Influence du pH initial

L'interprétation de l'effet du pH sur l'efficacité du processus de la photocatalyse des colorants est une tâche très difficile en raison de ses rôles multiples [Bouanimba, 2014].

Le pH est un paramètre qui conditionne les propriétés superficielles des solides et l'état dans lequel se trouve le polluant à dégrader en fonction de son pKa. C'est aussi un facteur qui caractérise les eaux à traiter. Lorsqu'un composé est partiellement ionisé ou porteur de fonctions chargées, il faut considérer les interactions électrostatiques qui peuvent avoir lieu entre le support TiO₂ et ce composé. Ces interactions sont en fonction du pH de la solution à traiter, du PZC du matériau adsorbant et du ou des pKa du composé à adsorber. Son effet sur l'activité photocatalytique doit donc être étudié dans le cas d'une eau chargée en polluant. En effet, la dispersion des particules et la charge de la surface du catalyseur sont influencées par le pH du mélange. Plusieurs études [Aguedach et al. 2005 ; Hu et al. 2003] ont montré que le point de zéro charge ou pH_{PZC} de TiO₂ est de 6,5. Ainsi, en dessous de la valeur du pH_{PZC} , la surface se charge positivement et négativement au-delà de cette valeur suivant les équations IV.9 et IV.11 [Konstantinou et albanis, 2004]:



$$K_{TiOH_2^+/TiOH} = \frac{[TiOH][H^+]}{[TiOH_2^+]} \quad (IV.10)$$



$$K_{TiOH/TiO^-} = \frac{[TiO^-][H^+]}{[TiOH]} \quad (IV.12)$$



Les constantes d'équilibre de ces réactions ont été déterminées par [Kormannet al., 1991]

$p K_{TiOH/TiO^-} = 2,4$ et $p K_{TiOH/TiO^-} = 8$. La spéciation des espèces en fonction du pH est la suivante :

$$TiOH \geq 80\% \quad 3 < pH < 10 \quad (IV.13)$$

$$TiO^- \geq 20\% \quad pH > 10 \quad (IV.14)$$

$$TiOH_2^+ \geq 20\% \quad pH < 3 \quad (IV.15)$$

Dans ces conditions, la dégradation photocatalytique de composés organiques ionisés est très affectée par le pH. En effet, il peut y avoir des interactions répulsives entre le polluant ionisé et la charge de surface du catalyseur.

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

L'influence du pH sur la transformation des trois colorants photocatalysés par TiO₂-P25 a été étudiée dans des milieux de différents pH (pH acide, basique et naturel pour le GV et acide et naturel pour le FB et la FA). Le pH a été ajusté soit avec de l'hydroxyde de sodium (NaOH) pour les milieux basiques, soit en utilisant l'acide sulfurique (H₂SO₄) pour les milieux acides. Les irradiations ont été réalisées sur des solutions de concentration initiale de chaque colorant de 10 mg L⁻¹ et en présence de 1,0 g L⁻¹ de TiO₂-P25. L'évolution des pseudo-constantes d'ordre 1 reportée sur la figure IV.10 en fonction du pH indique que ce dernier joue un rôle important sur les cinétiques de dégradation de chaque colorant. Cet effet de pH est directement corrélé avec l'état électrique de la surface du catalyseur et la charge de la molécule étudiée.

Dans le cas des deux colorants cationiques, le GV et la FB, à pH acide (pH < 6,5), la répulsion entre les molécules du colorant (chargées positivement (=N⁺(CH₃)₂) pour le GV et (=N⁺H₂ pour la FB)) et la surface positive du TiOH₂⁺ provoque une diminution de la quantité adsorbée du colorant et par conséquent diminue aussi la constante de vitesse de dégradation (Figure IV.10). Alors que pour le GV en milieu basique (pH > 6,5), qui est chargé positivement et le TiO₂ chargé négativement (TiO⁻), donc il ya une attraction entre le colorant et le catalyseur résultant une augmentation de la quantité adsorbée et une accélération de la vitesse de la photodégradation. L'effet positif observé à pH basique peut être aussi attribué à la production supplémentaire des radicaux hydroxyles



favorisée par l'augmentation de la concentration des ions OH⁻ qui réagissent avec les trous positifs et donne des radicaux hydroxyles.

Dans le cas du colorant anionique (la FA), en milieu acide, la quantité adsorbée et la vitesse de dégradation de ce colorant ont diminué. Ce résultat peut être expliqué par une répulsion entre le TiO₂ chargé positivement et la charge positive de colorant qui se délocalise à travers les trois cycles benzénique de colorant. La FA porte trois charges négatives des groupes sulfonâtes qui se neutralisent par les protons présents dans ce milieu et une seule charge positive de groupe diméthyle amine ce qui laisse une charge globale positive du colorant. Une autre explication peut être la cause de ce comportement est la réduction de la surface de TiO₂ à pH acide. D'après Fox et Dulay [Fox et Dulay, 1993] les particules de TiO₂ ont tendance à s'agglomérer dans les conditions acides et la surface disponible pour l'adsorption du colorant et l'absorption du photon serait réduite.

Il semble d'après ces résultats que la photo-décoloration est moins importante aux pH très acides pour les trois colorants étudiés.

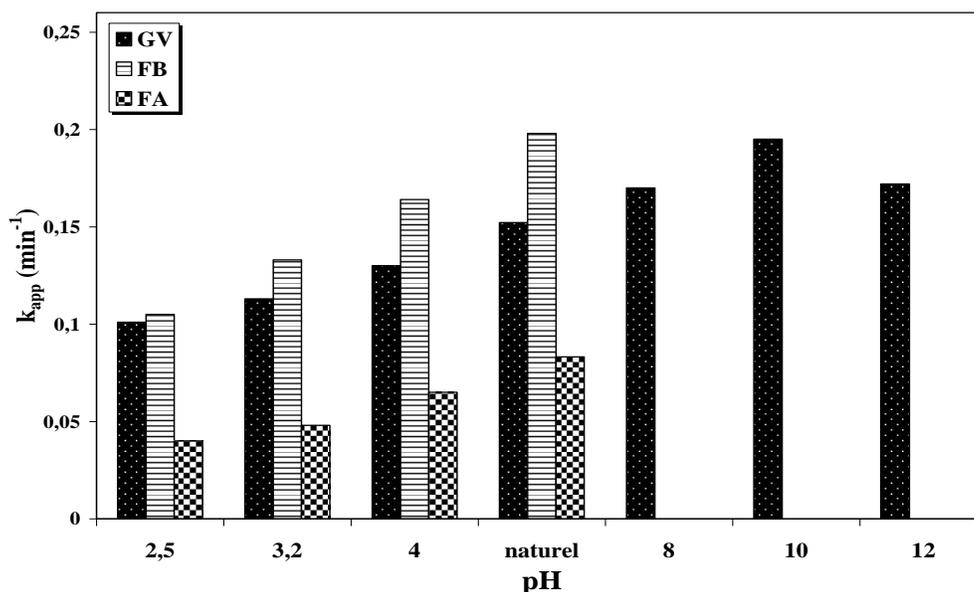


Figure IV. 10 : Influence de pH sur les cinétiques de dégradation des trois colorants. ([Colorant]=10 mg L⁻¹, [TiO₂]= 1 g L⁻¹ ; T=20±2°C ; pH= libre ; λ_{irr}=365nm).



Tableau IV. 3 : Variation entre la charge de la surface de TiO_2 et la structure du GV, FB, et FA.

Valeur de pH	2	3	4	5, 2	Pzc=6,5	12
Charge de la surface de TiO_2	+		+	+	0	-
Structure de la FB	+	+	+	+		
Interaction électrostatique	Répulsion		Répulsion			
La structure du GV	+	+	+	+	+	+
Interaction électrostatique	Répulsion		Répulsion		Attraction	Forte attraction
La structure de la FA	+	+	+	+		
Interaction électrostatique	Répulsion		Répulsion			

Avec:

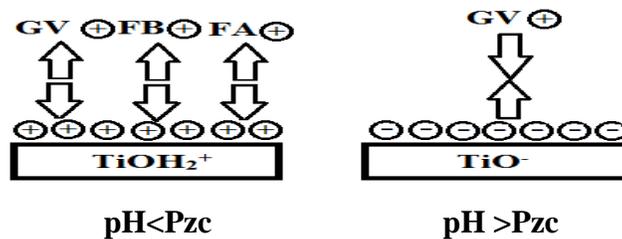


Figure IV.11 : Ionisation de la surface du TiO_2 et les molécules des colorants en fonction du pH.



III.4.5. Influence de la nature de catalyseur

La dégradation photocatalytique d'un polluant dépend directement de catalyseur utilisé, on peut trouver des semi-conducteurs qui ont la même composition mais avec des structures cristallines différentes. Dans cette étude, nous avons utilisé cinq semi-conducteurs à base de TiO₂ mais avec une morphologie différente.

L'influence de différents types de TiO₂ (1 g L⁻¹) comme : Degussa TiO₂-P25 (80 % d'anatase et de 20 % de rutile) et Millénium (100% d'anatase) : TiO₂-PC50, TiO₂-PC100, TiO₂-PC105 et TiO₂-PC500 sur la photodégradation des trois colorants FB, GV et FA (10 mg L⁻¹) à pH naturel a été étudiée, afin de comparer leurs réactivités. Les résultats obtenus des constantes de vitesse ainsi que les quantités adsorbées (Q_{ads}) de ces colorants sur les cinq types de catalyseurs sont présentés dans la figure V.12.

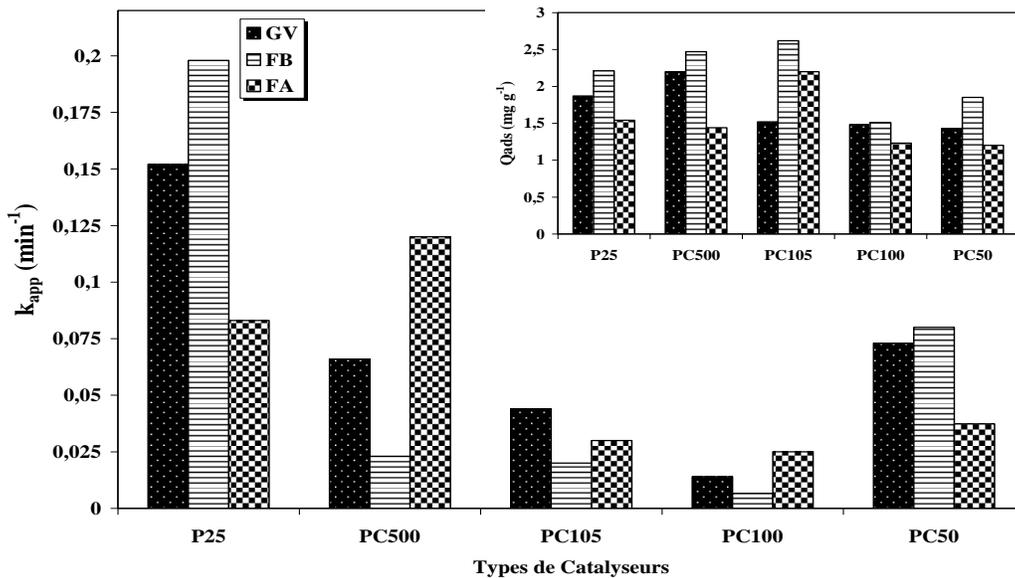


Figure IV. 12 : Influence du type de catalyseurs sur la dégradation photocatalytique de FB, FA et GV. Insertion : Influence du type de catalyseurs sur la quantité adsorbée des colorants étudiés ([Colorant]= 10 mg L⁻¹, [Catalyseur]= 1g L⁻¹, pH= naturel et T= 20±2°C).

Le classement des trois colorants par rapport à leur capacité d'adsorption sur les cinq photocatalyseurs est dans l'ordre suivant :

GV : PC500 > P25 > PC105 > PC100 > PC50;

FB : PC105 > PC500 > P25 > PC50 > PC100;

FA : PC105 > P25 > PC500 > PC100 > PC50;

Alors que l'efficacité des photocatalyseurs sur la dégradation photocatalytique de ces colorants a suivi l'ordre suivant:



GV : P25 > PC50 > PC500 > PC105 > PC100;

FB : P25 > PC50 > PC500 > PC105 > PC100;

FA : PC500 > P25 > PC50 > PC105 > PC100;

D'après les résultats obtenus, nous avons observé qu'il n'y a aucune corrélation entre l'adsorption et la dégradation photocatalytique des colorants étudiés en présence de ces catalyseurs. Donc le polluant le mieux adsorbé n'est pas toujours le mieux dégradé et par conséquent la quantité adsorbée de polluant ne reflète pas le pouvoir de l'activité photocatalytique du semi-conducteur.

En effet, l'activité photocatalytique peut être affectée par divers paramètres liés à la morphologie de la surface du catalyseur (comme la taille des particules et la taille des agglomérats), la forme du catalyseur, la taille des pores, la structure cristalline du catalyseur, l'affinité entre le catalyseur et le polluant et la vitesse de recombinaison d' e^-/h^+ [Tanaka et al., 1991]. Tous ces paramètres sont des facteurs très importants à considérer dans le processus de dégradation photocatalytique car il existe une relation directe entre les composés organiques et la couverture de surface du photocatalyseur [Guillard et al., 2003].

Nous avons remarqué que le P25 n'est pas toujours le semi-conducteur le plus photo-actif, malgré sa meilleure photo-activité dans la majorité des résultats. Le TiO₂ P25 présente la photoactivité globale et efficacité la plus élevée pour la décoloration des colorants, d'ailleurs il a été rapporté par d'autres auteurs que le TiO₂ P25 possède une meilleure activité photocatalytique d'un grand nombre de composés organiques et qu'il n'y a pas de corrélation entre l'activité photocatalytique et la surface spécifique de TiO₂ [Zertal et al., 2004 ; Amine- Khodja et al., 2005 ; Gumy et al., 2006 ; Khan et al., 2010 ; Mir et al., 2013].

Le taux et la vitesse de dégradation en présence de chaque semi-conducteur peuvent être liées à la composition de ce dernier, la taille des particules de ces catalyseurs qui est différentes, ainsi que leurs surfaces spécifiques. Le TiO₂ P25, est composé d'une proportion de 80 % anatase et 20 % rutile, par contre la série Millennium est constituée 100 % de forme anatase, cette anomalie dans le P25 lui confère un avantage très important. Dans la littérature il est démontré que la forme anatase est plus intéressante en raison de sa plus grande activité photocatalytique. En effet, l'énergie de la bande interdite du rutile est de 3,05 eV, par contre, l'énergie de cette bande pour l'anatase est de 3,23 eV [Nguyen, 2007]. La différence entre les deux phases c'est que la phase rutile peut être excitée par la lumière visible, mais a un taux de recombinaison des charges rapide. Par contre, l'anatase a un taux de recombinaison lent mais ne peut être excitée que par la lumière UV. Donc la composition mixte des deux phases sur le P25 lui donne un pouvoir photocatalytique très élevé



comme le montre la figure IV. 13, ou l'électron de la bande de conduction de l'anatase peut se déplacer sur le rutile qui a un niveau d'énergie inférieur, empêchant donc la recombinaison entre les électrons et les trous et par conséquent, des électrons et des trous sont plus disponibles pour les réactions de réduction et d'oxydation [Hurum et al., 2003 ; Qamar et al., 2005] .

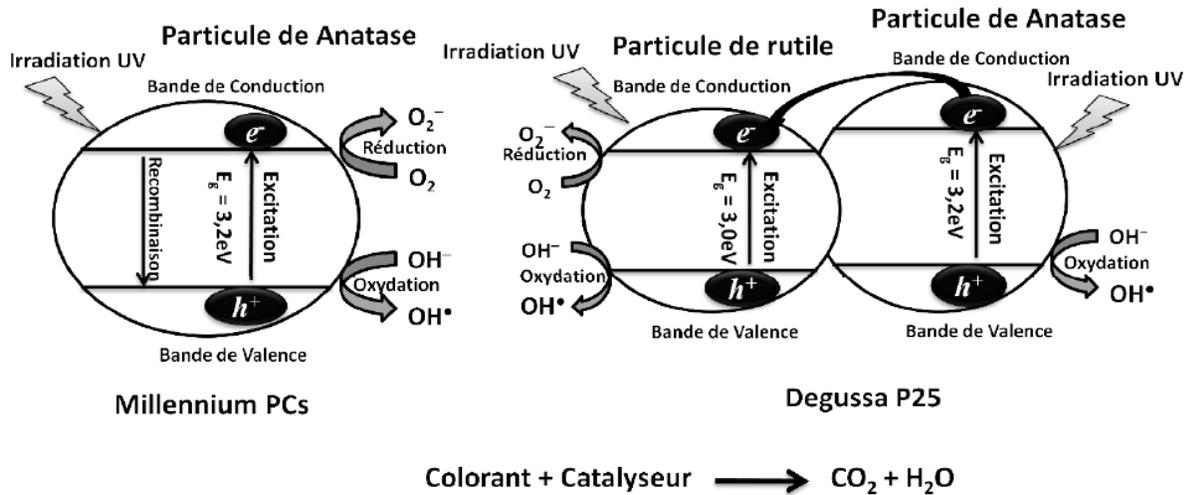


Figure IV.13: Comparaison du mécanisme de la réaction photocatalytique du catalyseur TiO₂ Degussa P25 et TiO₂PCs en présence de la lumière UV.

Des études antérieures ont montré que l'efficacité totale d'un photocatalyseur peut accroître par la combinaison de deux phases (phase mixte) comme le cas du TiO₂ P25 [Hurum et al., 2003 ; Hurum et al., 2006 ; Hurum et al., 2005].

III.4.6. Influence de l'ajout de H₂O₂

Dans les processus de transformation et de dégradation photocatalytique en présence de TiO₂, la recombinaison "électron-trou positif" (e^-/h^+) est l'étape principale qui limite la réaction de dégradation et qui va conduire à une perte d'énergie et par conséquent à l'obtention d'un rendement quantique faible. Ainsi, la prévention de la recombinaison "électron-trou positif" devient donc très importante.

L'ajout du peroxyde d'hydrogène peut conduire à la diminution de phénomène de recombinaison dans le procédé photocatalytique. De nombreux chercheurs ont constaté que l'ajout d'accepteur d'électron, tels que le H₂O₂ et les persulfates, permettent de réduire ce phénomène et d'augmenter le taux de dégradation de la molécule organique [Chu et Wong, 2004 ; Berberidou et al., 2009 ; Bouanimba, 2014].

Dans le cadre de l'optimisation de la concentration de peroxyde d'hydrogène en tant qu'accepteur d'électron dans le processus de dégradation photocatalytique des trois colorants par le TiO₂-P25, le



processus d'élimination des substrats a été étudié à différentes concentrations en peroxyde d'hydrogène (10^{-5} à 10^{-1} mol L⁻¹). La concentration initiale des colorants a été fixée à 10 mg L⁻¹. Les résultats représentés dans la figure IV.14, ont prouvé que la constante cinétique apparente de la disparition de chaque colorant augmente en fonction de la croissance de la concentration de peroxyde d'hydrogène. On peut donc déduire que l'ajout d'accepteur d'électron comme le H₂O₂, accélère la dégradation photocatalytique des trois colorants étudiés.

La raison principale de l'accélération graduelle de la vitesse de dégradation avec la concentration du peroxyde d'hydrogène est la réduction de la vitesse de recombinaison " trou positif-électron " grâce à la réaction des trous positifs avec le H₂O₂ ce qui favorise la production d'une quantité plus élevée de radicaux hydroxyles nécessaires à l'oxydation de la matière organique [**Daneshvar et al., 2003 ; Chu et Wong, 2004 ; Berberidou et al., 2009**]:



L'effet de l'ajout du H₂O₂ sur la cinétique de dégradation en présence de TiO₂, n'est pas toujours positif et cela dépend du système étudié. Parfois, l'augmentation excessive de la dose de H₂O₂ a un effet négatif sur la vitesse de dégradation. Au-delà d'un certain optimum, le taux de dégradation diminue, plusieurs auteurs ont observé une inhibition des cinétiques de la photodégradation pour des concentrations élevées en peroxyde d'hydrogène [**Chen et Cao, 2002 ; Chu et Wong, 2004 ; Daneshvar et al., 2003 ; Legrini et al., 1993 ; Malato et al., 1998 ; Bekbölet et al., 1996**]. Ceci est attribué à la consommation des radicaux HO[•] et la formation des radicaux HO₂[•], beaucoup moins réactif que l'oxygène moléculaire radicalaire et conduit à la consommation des radicaux hydroxyles par ces réactions parasites selon les réactions suivantes :



En conclusion, on peut affirmer que le système TiO₂/H₂O₂/UV est plus efficace que le système TiO₂/UV seul, dans la gamme des concentrations étudiées en H₂O₂. Cette conclusion est conforme à celle obtenue par plusieurs auteurs travaillant sur différentes substances organiques [**Laid, 2017 ; Bouanimba, 2014**].

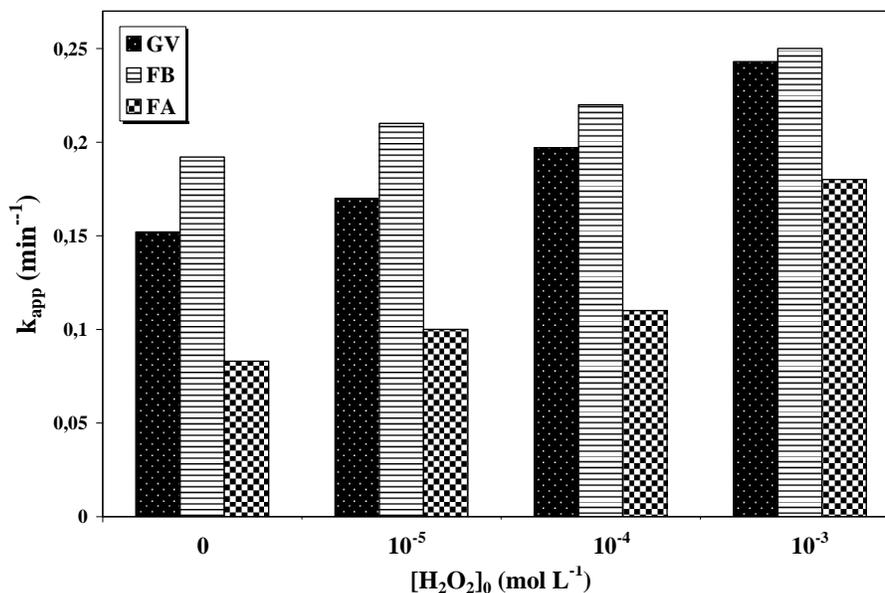


Figure IV. 14 : Evolution de la constante cinétique apparente k_{app} de la dégradation photocatalytique des trois colorants en fonction de la concentration de H₂O₂ en présence de TiO₂-P25. ($[Colorant]_0 = 10 \text{ mg L}^{-1}$, $[Catalyseur] = 1 \text{ g L}^{-1}$, pH naturel et $T = 20 \pm 2^\circ\text{C}$).

III.4.7. Influence des alcools

Il est admis que les radicaux $\cdot\text{OH}$ produits ont un pouvoir oxydant élevé et oxydent non sélectivement la majorité des molécules organiques. Les colorants ne font pas exception à cette règle, et il est bien connu aussi, que les alcools agissent comme pièges pour les radicaux $\cdot\text{OH}$, lors des transformations qui se produisent en milieu homogène et hétérogène, associées ou non au rayonnement. Ils permettent, ainsi, de confirmer le rôle joué par ces entités dans les processus d'oxydation (ou photooxydation). Les données bibliographiques, indiquent que le choix est porté généralement sur l'éthanol, l'isopropanol et le tertio-butanol en raison, de leur forte réactivité vis-à-vis des radicaux hydroxyles (constantes de vitesses élevées de l'ordre de 10^9 - $10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ [Buxton et al., 1988]) ainsi que leur non interférence avec la lumière incidente (ils n'absorbent pas au-delà de 260 nm).

Dans cette partie, nous avons testé un de ces alcools qui est l'isopropanol. Le rôle des radicaux hydroxyles a été mis en évidence grâce à l'introduction de l'isopropanol utilisé comme piège à ces radicaux qui sont très efficaces de la réaction photocatalytique des trois colorants en présence de TiO₂. Dans ce contexte on a irradié une solution de 10 mg L^{-1} de chaque colorant en présence de 1 g L^{-1} de TiO₂ et de 5% de l'isopropanol. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure IV. 15

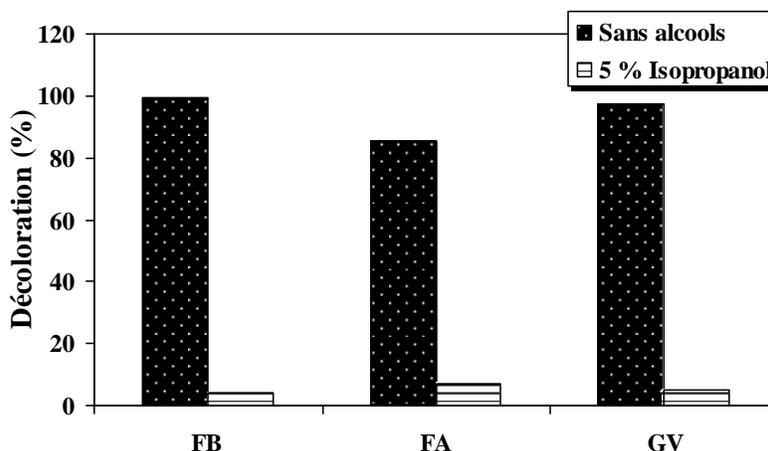


Figure IV. 15 : Effet de la présence de l'alcool sur le pourcentage de décoloration du GV, FB et FA en présence de P25 ($[\text{TiO}_2] = 1 \text{ g L}^{-1}$; $[\text{Colorant}] = 10 \text{ mg L}^{-1}$; pH naturel et $T=20\pm 2^\circ\text{C}$).

Les résultats montrent que l'addition de l'isopropanol à une faible concentration à la solution du colorant a conduit à une inhibition très importante de la transformation photocatalytique pour les trois colorants, avec un pourcentage qui est de l'ordre de 96%, 93% et 95% (temps d'irradiation=25 min) avec FB, FA et GV respectivement. On peut donc conclure que l'isopropanol a effectivement un effet inhibiteur sur la réaction photocatalytique ; cette inhibition se produit par le piégeage des radicaux hydroxyles et donc on peut dire que le processus de dégradation par photocatalyse pourrait se produire selon une voie majoritaire, due aux radicaux $\cdot\text{OH}$. [Richard, 1994 ; Draper et Fox, 1990].

III.4.8. Influence de certains anions

Dans les eaux usées textiles, les colorants sont souvent présents avec de nombreux composés organiques et inorganiques, ce qui peut influencer le processus de traitement. L'analyse physico-chimique des effluents a souvent révélé la présence de Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , HCO_3^- , CO_3^{2-} , HPO_4^{2-} et avec des valeurs dépendant de la nature de l'effluent. Ces anions inorganiques coexistants dans divers effluents industriels et également dans l'eau naturelle et peuvent avoir des effets négatifs sur la décomposition photocatalytique des composés organiques [Chen et al., 1997; Hu et al., 2003 ; Abdullah et al., 1990 ; Parent et al., 1996].

L'effet des ions sur la dégradation photocatalytique dépend de chaque ion, de la nature de la molécule à traiter par photocatalyse et du milieu du traitement.



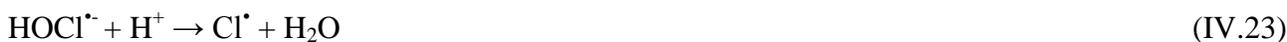
III.4.8.1. Etude thermique colorant-sel

Pour évaluer l'importance de l'effet de ces anions sur la décomposition photocatalytique des colorants étudiés, une étude préliminaire de l'effet thermique à l'obscurité de différents mélanges des colorants et de sels étudiés (NaNO₃, Na₂SO₄, NaCl, Na₂HPO₄, NaHCO₃, Na₂CO₃) à différentes concentrations (de 10⁻⁴ à 10⁻¹ mol L⁻¹) a été réalisée pour suivre leurs évolutions dans le temps afin de distinguer les interactions chimiques possibles. Cette étude a démontré l'absence de réaction pouvant exister dans le milieu réactionnel pour tous les sels testés (Voir l'annexe fig.1). Un mélange de chaque colorant (GV, FB ou FA) et de TiO₂ P25, a été irradié en présence des sels inorganiques, tels que les chlorures et les sulfates et les nitrates à température ambiante et à pH naturel du mélange.

III.4.8.2. Influence de l'ajout des ions Cl⁻

Les ions chlorures très communs des ions inorganiques, sont généralement présents dans les eaux usées de l'industrie textile à forte concentration. La figure IV.16 montre l'effet de l'addition des ions chlorure (sous forme NaCl) sur le processus d'adsorption des colorants étudiés à la surface du catalyseur TiO₂ (figure IV.16 en insertion) et sur les constantes de vitesse de dégradation des colorants étudiés. L'ajout des ions chlorure a un effet négatif sur les quantités adsorbées des colorants sur la surface de TiO₂ et sur les constantes de vitesse de leur dégradation photocatalytique. L'augmentation de la concentration en sel entraîne une augmentation de l'effet inhibiteur.

De nombreux travaux [Bouanimba et al., 2015 ; Alahiane et al., 2013 ; Qourzal et al., 2007] montrent que les ions chlorures ont un effet inhibiteur sur le processus photocatalytique soit par l'adsorption compétitive entre les molécules du polluant et les ions chlorures ce qui conduit un blocage complet ou partiel des sites actifs du photocatalyseur, soit par l'effet piégeage d'espèces oxydantes (des radicaux hydroxyles et les h⁺ en formant des radicaux moins réactif (Cl[•]) selon les réactions suivantes: [Chen et al.,1997 ; Sökmen et Özkan,2002]



Les Cl[•] sont également capables d'oxyder les polluants et de participer au processus de dégradation. Cependant, la génération de radicaux Cl[•] joue un rôle clé dans la formation de composés organiques chlorés [Kiwi et al., 2000] qui sont connus comme substances très nocives.

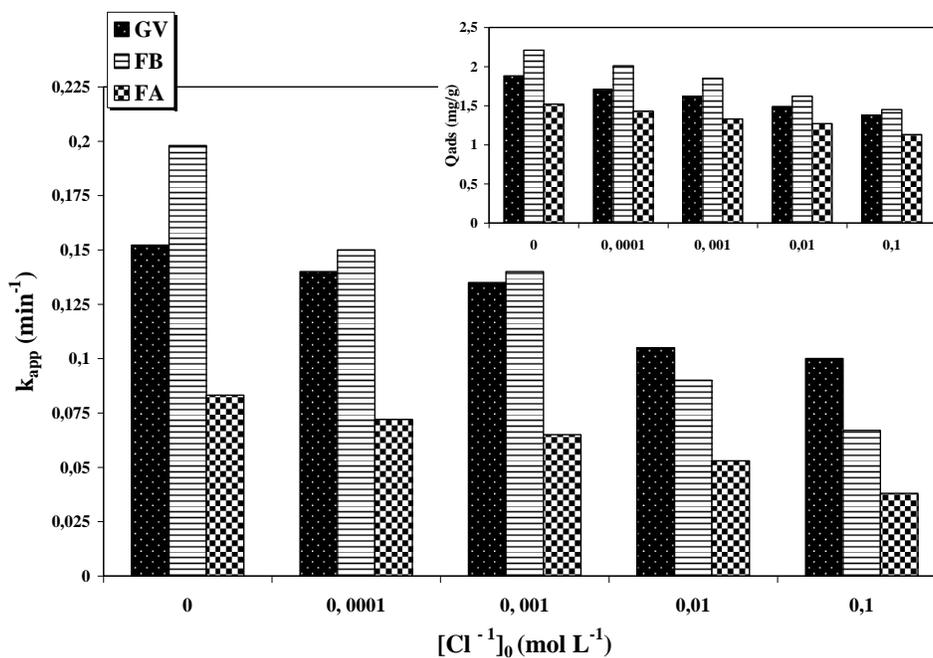


Figure IV. 16: Effet de l'ajout de Cl⁻ sur la décoloration photocatalytique de GV, FB et FA en présence de TiO₂. En insertion: Effet de la présence de Cl⁻ sur la quantité adsorbée de GV, FB et FA sur le TiO₂ (P25). ([TiO₂] = 1 g L⁻¹ ; [colorant] = 10 mg L⁻¹ ; pH naturel et T=20±2°C).

III.4.8.3. Influence de l'ajout des ions SO₄²⁻

L'influence des ions sulfates SO₄²⁻ (à partir de Na₂SO₄) sur le processus de dégradation photocatalytique des trois colorants a été étudiée en présence de TiO₂. L'insertion de la figure IV.17 montre la variation de la quantité adsorbée des trois colorants en fonction des concentrations de sel, où cette figure indique que les quantités des colorants adsorbés en présence de ces ions diminuent avec l'augmentation de la concentration en sulfate.

De plus, la figure IV.17 montre la variation de la constante de vitesse apparente de la dégradation photocatalytique en faisant varier la concentration initiale de SO₄²⁻ de 10⁻⁴ mol L⁻¹ à 10⁻¹ mol L⁻¹.

Cependant, la présence d'ions SO₄²⁻ à faible concentration (10⁻⁴ mol L⁻¹) augmente la vitesse de réaction photocatalytique en présence de GV seulement. Cependant, avec l'augmentation de la concentration de SO₄²⁻, l'adsorption de GV sur TiO₂ a diminué. Les ions sulfate sont adsorbés à la surface de TiO₂ et réagissent donc avec les trous positifs photo-induits (h⁺) et les radicaux hydroxyles (·OH) ce qui inhibent le processus de dégradation, donc les radicaux sulfate sont générés lors du processus d'inhibition (équation (IV.23)). Les radicaux sulfates réagissent les uns avec les autres [Huie et Carol, 1989] pour générer des ions peroxydisulfates, S₂O₈²⁻ (équation (IV.24)).



Ensuite, les radicaux sulfates régénèrent les radicaux hydroxyles en solution aqueuse (Eq. (IV.25)). Les deux radicaux sulfates et hydroxyles ayant un potentiel d'oxydation élevé, améliorent la dégradation photocatalytique. Le radical sulfate attaque les molécules de colorant à différentes positions, ce qui entraîne une fragmentation rapide des molécules de colorant : [Muneer et Bahnemann, 2002 ; So et al., 2002 ; Sahoo et al., 2012]:



Le radical sulfate anionique ($\text{SO}_4^{\cdot-}$) formé est un oxydant fort ($E_0 = 2,6 \text{ V}$). Ce dernier participe aux réactions possibles avec les composés organiques en: (i) abstraction d'un atome d'hydrogène des atomes saturés. (ii) en s'ajoutant sur un carbone insaturé ou aromatique, ou (iii) en prélevant un électron de l'anion carboxylate et de quelques molécules neutres [Huie et Carol, 1989 ; Sahoo et al., 2012].

Dans les autres cas, les résultats obtenus montrent clairement que lorsque les concentrations sont très élevées, la vitesse de décoloration des trois colorants diminue. Ce fait, a pu être attribué à une adsorption concurrentielle entre le colorant et les anions.

On notera que dans ce cas les radicaux $\text{SO}_4^{\cdot-}$ formés sont moins réactifs parce qu'ils sont très sélectifs que $\cdot\text{OH}$ et h^+ , par conséquent, l'excès de SO_4^{2-} a ralenti la décoloration photocatalytique des colorants sélectionnés.

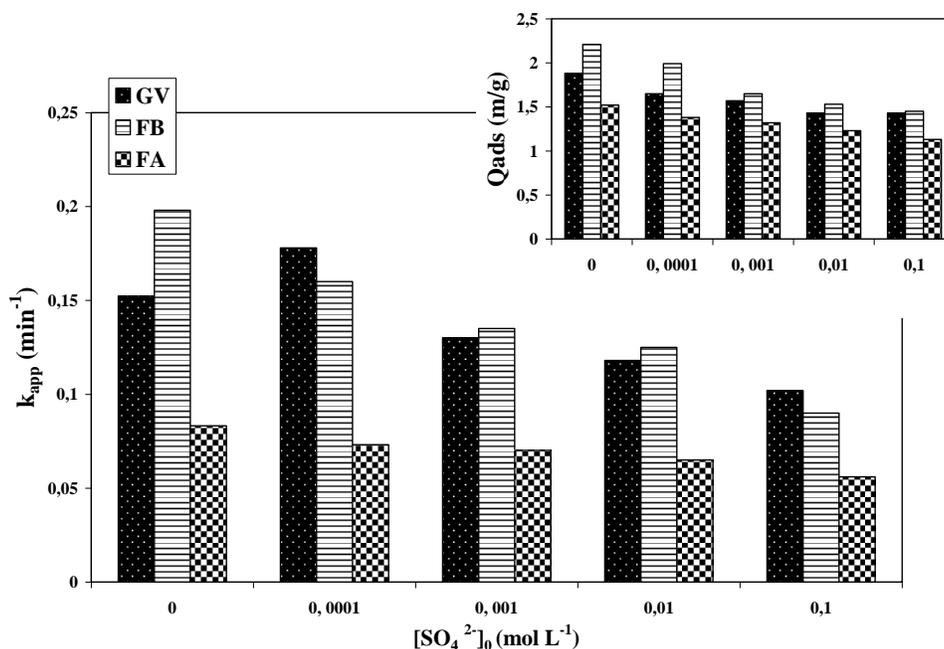


Figure IV.17: Effet de l'ajout de SO_4^{2-} sur la décoloration photocatalytique de GV, FB, FA en présence de TiO₂. En insert: Effet de la présence de SO_4^{2-} sur la quantité d'adsorption de GV, FB, FA sur le TiO₂ (P25). ([TiO₂] = 1 g L⁻¹ ; [colorant] = 10 mg L⁻¹ ; pH naturel et T=20±2°C).

III.4.8.4. Influence de l'ajout des ions NO₃⁻

Les effets de l'addition des ions nitrates sur la décoloration des colorants ont été étudiés en faisant varier sa concentration de 10⁻⁴ à 10⁻¹ mol L⁻¹. L'insertion de la figure IV.18 montre que les ions nitrates ont un faible effet sur les quantités adsorbées des colorants. Il a été rapporté que les ions nitrates sont faiblement adsorbés à la surface du TiO₂ [Qourzal et al., 2007].

Cependant, la figure IV.18 montre que la constante de vitesse de dégradation diminue faiblement avec l'augmentation de la concentration initiale des ions nitrates, l'effet d'inhibition par les ions nitrates peut être expliqué par la réaction de trous positifs et le radical hydroxyle avec l'anion nitrate, qui se comporte comme piège de h⁺ et [•]OH (Eq. (IV.26) et (IV.27) résultant de diminution prolongée de la couleur [Eskandarloo et al., 2014]. Probablement, ces ions entrent en compétition avec le colorant pour les espèces photo-oxydantes formant un anion radicalaire inorganique (NO₃[•]) sur la surface et empêchant la dégradation photocatalytique des colorants. Les équations suivantes expliquent la formation de radical nitrate comment il est possible de se produire.



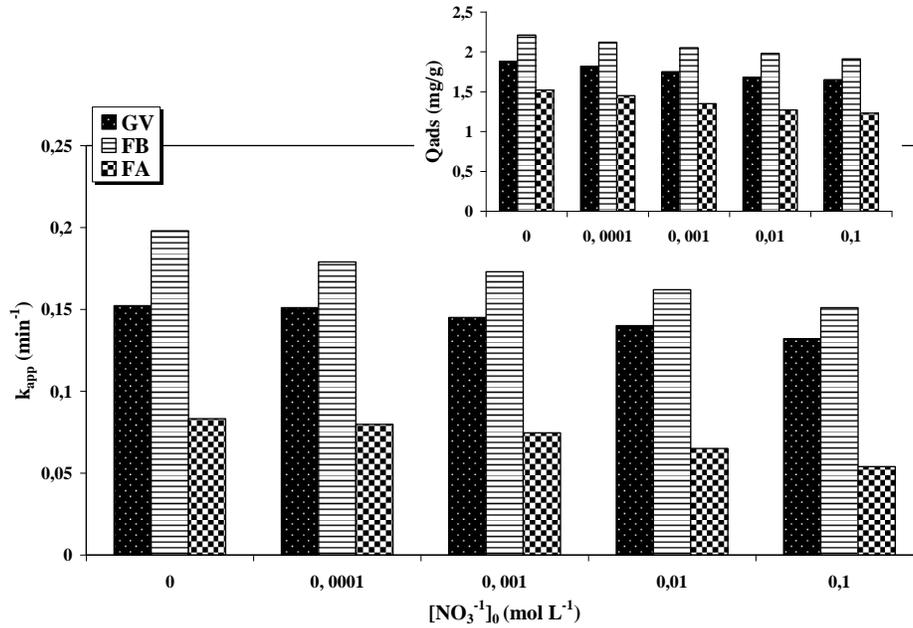


Figure IV.18: Effet de l'ajout de NO₃⁻ sur la décoloration photocatalytique de GV, FB, FA en présence de TiO₂. En insert: Effet de la présence de NO₃⁻ sur la quantité d'adsorption des colorants sur le TiO₂ (P25). ([TiO₂] = 1 g L⁻¹ ; [colorant] = 10 mg L⁻¹ ; pH naturel et T=20±2°C).

D'autres auteurs ont trouvé que la présence d'ions nitrate avait un effet négligeable sur le taux de dégradation photocatalytique, ils ont expliqué cela par le rôle du NO₃⁻ dans le processus de dégradation photocatalytique qui peut s'expliquer par trois facteurs: (1) Sous irradiation à la lumière ultraviolette, NO₃⁻ pourrait générer un [•]OH supplémentaire, comme le montrent les équations IV.28-IV.30 [Oh et al., 2011 ; Kim et Zoh, 2013 ; Eskandarloo et al., 2014]



(2) D'autre part, NO₃⁻, à forte concentration (équation (IV.28)), pourrait agir en tant que filtre interne et bloquer l'absorption de la lumière UV par l'excès de NO₃⁻, abaissant ainsi le taux de dégradation photocatalytique, (3) Les nitrates comme les ions nitrites agissent comme des capteurs des radicaux hydroxyles (Eq. (IV.31) et (IV.32)). On note que les nitrates favorise le processus de dégradation et donc ils ont un effet positif, alors que les nitrites défavorise le processus et donc ils



ont un effet négatif [Sahoo et al., 2012; Zhang et al., 2005 ; Eskandarloo et al., 2014]. Il est évident que l'effet négatif de NO₃⁻ était dominant sur son effet positif.

III.4.8.5. Influence de l'ajout des ions HCO₃⁻

L'influence des ions carbonates, bicarbonates et hydrogénophosphate a été étudié seulement avec le GV, parce que l'ajout de ces ions cause un déplacement des pH vers la zone basique supérieur à 6,8, ce qui conduit à une diminution des bandes les plus intenses de la FB, et FA, et par conséquent rend le suivi de ces deux colorants impossible par spectrophotométrie.

Dans l'eau naturelle (pH 6,5-8,5), les ions bicarbonate sont plus prédominants que les ions carbonate (pKa HCO₃⁻/CO₃²⁻ = 10,2), et leur concentration dépasse rarement 0,05 mol L⁻¹. L'influence des ions bicarbonate sur l'adsorption et la dégradation photocatalytique de GV 10 mg L⁻¹ est présentée dans la figure IV.19

Il y a une dégradation plus rapide en ajoutant HCO₃⁻ (10⁻⁴ mol L⁻¹) avec TiO₂, cette accélération peut être due à plusieurs facteurs : 1) à cause de l'augmentation du pH causée par l'effet basique des bicarbonates, car le GV est mieux dégradé dans le milieu basique, 2) par participation des radicaux carbonate à la dégradation de GV, ou par les deux phénomènes à la fois.

Plus la concentration des ions bicarbonate augmentent, plus l'effet sur l'inhibition de la dégradation photocatalytique est plus prononcé. Cela peut être attribué à la compétition sur l'adsorption entre le GV et l'ion bicarbonate sur la surface du TiO₂ et au piégeage des radicaux hydroxyles par les ions bicarbonate qui réagissent avec les radicaux hydroxyles pour produire des ions radicalaires carbonatés via les réactions suivantes [Arslan-Alaton,2003 ;Hisanaga et al.,1990]



Les radicaux carbonates sont moins réactifs que les radicaux hydroxyles selon leur constante de vitesse [Lair et al., 2008].

Par rapport aux carbonates, les hydrogénocarbonates piègent 45 fois moins les radicaux hydroxyles. Par conséquent, ils inhibent moins la réaction et d'autres paramètres, tels que le pH, peuvent modérer l'inhibition à des faibles concentrations [Lair et al., 2008].

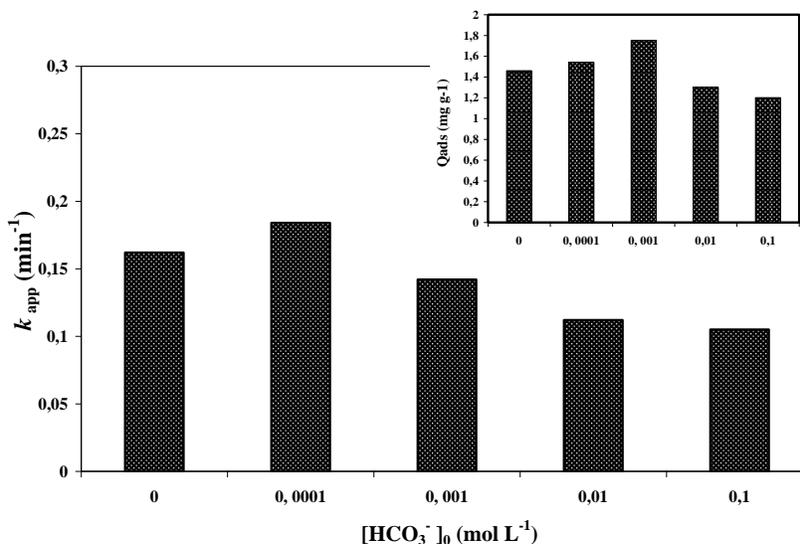


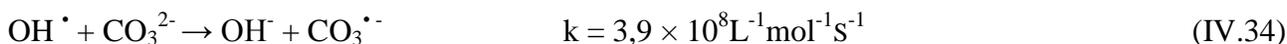
Figure IV.19 : Effet de l'ajout de HCO₃⁻ sur la décoloration photocatalytique de GV en présence de TiO₂. En insertion: Effet de la présence de HCO₃⁻ sur la quantité adsorbée de GV sur le TiO₂(P25) ([TiO₂] = 1g L⁻¹ ; [GV] = 10 mg L⁻¹ ; pH naturel et T=20±2°C).

III.4.8.6. Influence de l'ajout des ions CO₃²⁻

L'effet de l'addition de Na₂CO₃ dans la solution de GV a été étudié, et les résultats de la quantité d'adsorption sont montrés sur l'insertion de la figure IV.20. Selon cette figure, les ions carbonates à faible concentration (10⁻⁴ mol L⁻¹) augmentent légèrement la quantité adsorbée de GV sur TiO₂, et accélèrent le processus de dégradation de GV. Ceci est attribué à l'augmentation du pH du milieu en présence de ces ions. Le pH de la solution de GV est égal à 10 pour une concentration de carbonate égale à 10⁻²mol L⁻¹ et donc CO₃²⁻ est l'espèce prédominante, pK_a HCO₃⁻/CO₃²⁻ = 10,2.

À pH alcalin, les anions carbonates sont censés être repoussés par la surface de TiO₂ chargée négativement. Cependant, selon le modèle à double couche, ils s'accumulent près de la surface dans la couche de Gouy–Chapman, qui superpose la couche dense de Stern où les cations de sodium sont fortement attirés par la surface négative de TiO₂ [Lair et al., 2008].

Il a été rapporté que les ions carbonate ont un effet inhibiteur plus élevé que les bicarbonates [Minero et al., 2008], et que le CO₃²⁻ réagit 45 fois plus rapide avec les [•]OH que le HCO₃⁻ [Buxton et al., 1988]. La diminution de la décoloration du colorant peut s'expliquer par la réaction des trous positifs (h⁺) et du radical hydroxyle ([•]OH) avec les ions carbonates (CO₃²⁻) pour produire des ions radicalaires carbonatés moins réactifs via la réaction suivante [Buxton et al.,1988]:





Le radical carbonate est un oxydant fort et très sélectif. La réaction d'oxydation correspond à des constantes de vitesse de second ordre. Comme le radical hydroxyle, le radical carbonate peut réagir par transfert d'électrons ou d'hydrogène [Mazellier et al., 2007]. Généralement, les carbonates et les bicarbonates (couple $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$) sont connus dans la littérature comme ayant un effet inhibiteur sur l'efficacité de dégradation des composés organiques [Lair et al., 2008 ; Eskandarloo et al., 2014].

En outre, il a été récemment montré que la présence des anions de carbonate ou bicarbonate pourrait augmenter les concentrations des radicaux actifs qui ont la capacité d'oxyder les polluants organiques existants dans les eaux usées [Merouani et al., 2010]. Behar et al. [Behar et al., 1970] ont prouvé la possibilité de générer des radicaux anions carbonate ($\text{CO}_3^{\cdot-}$) à l'aide des radicaux hydroxyles ($\cdot\text{OH}$). Ainsi, le radical hydroxyle libre qui est une source primaire pour la dégradation photocatalytique diminue progressivement avec l'augmentation des ions carbonate. Plusieurs études s'accordent à dire que les radicaux carbonates ont une sélectivité de réaction supérieure à celle des radicaux hydroxyles et participent à la dégradation de divers polluants organiques. Ces radicaux pourraient attaquer sélectivement les groupes riches en électrons, en particulier pour les composés organiques contenant de l'azote [Laid, 2017 ; bouanimba, 2014 ; Canonica et al., 2005 ; Mazellier et al., 2002].

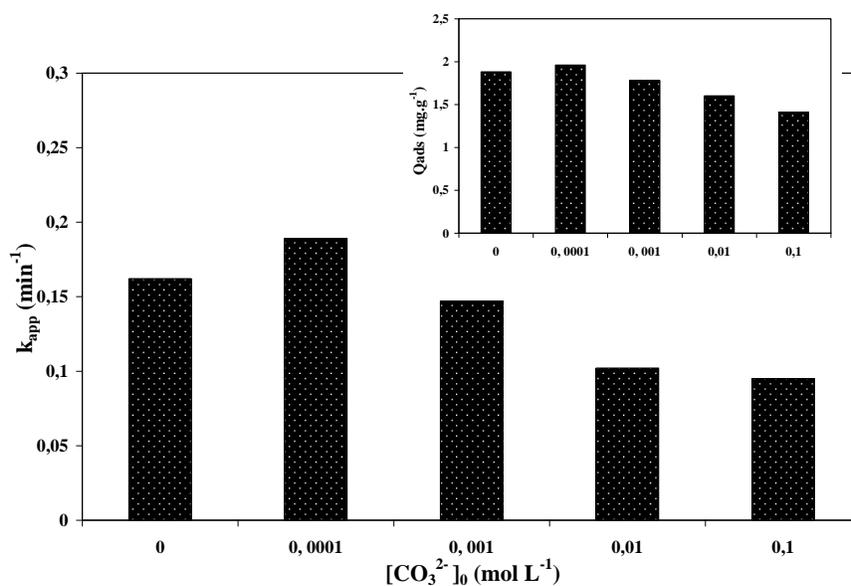


Figure IV.20: Effet de l'ajout de CO_3^{2-} sur la décoloration photocatalytique de GV en présence de TiO_2 (P25). En insert: Effet de la présence CO_3^{2-} sur la quantité adsorbée de GV sur le TiO_2 . ($[\text{TiO}_2] = 1 \text{ g L}^{-1}$; $[\text{GV}] = 10 \text{ mg L}^{-1}$; pH naturel et $T=20\pm 2^\circ\text{C}$).



III.4.8.7. Influence de l'ajout des ions HPO₄²⁻

L'influence de la présence d'hydrogénophosphate disodique Na₂HPO₄ sur la décoloration photocatalytique de GV en solution aqueuse (pH initial = 9,3 l'espèce de prédominance à cette valeur de pH est HPO₄²⁻, pKa (HPO₄²⁻ / PO₄³⁻) = 12,1) a été étudiée par variation de la concentration de ces ions de 10⁻⁴ à 10⁻¹ mol L⁻¹.

H₂PO₄⁻/HPO₄²⁻ sont les anions les moins adsorbés, la dissolution de leurs sels déplace le pH alentour de 7 à 9 selon leurs concentrations initiales, et le TiO₂ est chargé négativement (pH >PZC) par le changement de pH, générant ainsi une répulsion envers H₂PO₄⁻/HPO₄²⁻ qui se traduit par une diminution de l'adsorption de ces derniers.

Selon la figure IV.21, la présence d'ions HPO₄²⁻ inhibe la décoloration de GV (diminution de la constante de vitesse avec augmentation de la concentration de HPO₄²⁻) en présence de TiO₂. Ce résultat est corrélé à l'adsorption de ces ions sur la surface de TiO₂. Cette compétition d'adsorption entre les molécules du colorant et ces ions conduit au blocage des sites actifs du photocatalyseur, ce qui explique la diminution du pourcentage d'adsorption de GV. Les ions HPO₄²⁻ peuvent également piéger les radicaux hydroxyles pour former l'anion radical HPO₄^{•-} [Hu et al., 2003 ; Bouanimba et al., 2015], ce qui conduira à la diminution du processus d'oxydation selon la réaction suivante :

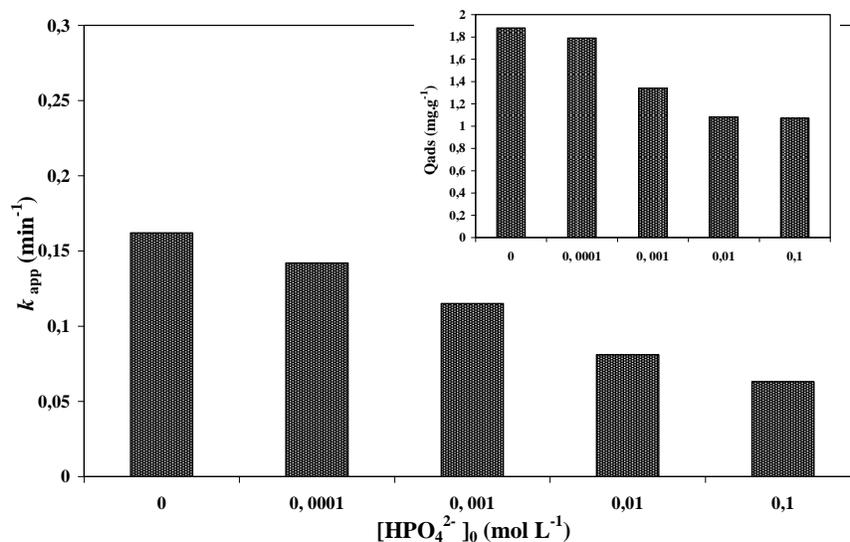


Figure IV. 21: Effet de l'ajout de HPO₄²⁻ sur la décoloration photocatalytique de GV en présence de TiO₂. En insertion: Effet de la présence de HPO₄²⁻ sur la quantité d'adsorption de GV sur le TiO₂ (P25). ([TiO₂] = 1 g L⁻¹ ; [GV] = 10 mg L⁻¹ ; pH naturel et T=20±2°C).



IV. Cinétique de minéralisation des trois colorants

Un procédé de traitement est encore plus efficace lorsqu'il conduit à une minéralisation totale des polluants, il est donc important de suivre non seulement la disparition de la couleur de ces colorants (décoloration) mais aussi leurs minéralisation. Ce processus de minéralisation des colorants implique leur conversion en dioxyde de carbone et en ions inorganiques à partir de leurs atomes de soufre et d'azote. En outre, des travaux antérieurs [Tanaka et al., 2000 ; Styliidi et al., 2004] ont montré que les molécules organiques contenant de l'azote et du soufre libèrent les ions NO₃⁻ et SO₄²⁻ dans le processus de minéralisation par les procédés d'oxydation avancée (POA).

La photocatalyse hétérogène s'est révélée être un milieu efficace pour la minéralisation de pratiquement toutes les molécules organiques [Tanaka et al., 2000 ; Styliidi et al., 2004].

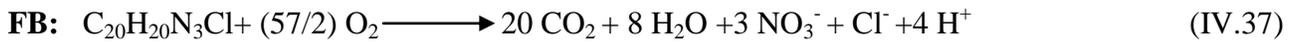
La DCO est l'un des paramètres les plus importants qui indiquent l'élimination réelle des polluants; il nous aide à mesurer la dégradation de ces colorants en molécules inorganiques simples en suivant la dégradation de la matière organique. Dans cette partie, la cinétique de la minéralisation a été suivie en utilisant la disparition de la DCO pendant la réaction. Toutes les expériences ont été réalisées dans les conditions de réaction normales (pH naturel, [colorant] = 10 mg L⁻¹, [TiO₂] = 1 g L⁻¹, T = 20 ± 2°C). Les DCO initiales théoriques des colorants FB, FA et GV sont de 26,99 mg L⁻¹, 28,24 mg L⁻¹ et 18,03 mg L⁻¹, respectivement.

Comme le montre la figure IV.22, les résultats obtenus démontrent que les cinétiques de minéralisation des trois colorants prennent beaucoup plus de temps à se dégrader que le temps nécessaire à leur décoloration avec le TiO₂. Cela est dû au fait que le processus de décoloration est une mesure de la disparition de la couleur, qui signifie la destruction du groupement chromophores responsables de la couleur du colorant. Alors que, le processus de la DCO est une mesure de la disparition de la matière organique, c'est-à-dire la destruction des molécules en H₂O, CO₂ et ions inorganiques. Le fait que les colorants ne sont pas directement minéralisés, mais transformés en photo-produits intermédiaires, ces photo-produits générés peuvent présenter d'autres cycles de dégradation pour compléter la minéralisation totale. Après 90 minutes de la réaction photocatalytique, 97 %, 92 % et 72 % des FB, GV et FA ont été dégradés pendant ce temps, et la DCO finale s'est révélée être de 0,97 mg L⁻¹, 1,95 mg L⁻¹ et 5,04 mg L⁻¹, respectivement. Ces résultats indiquent que le processus de minéralisation suit le même ordre que la décoloration : FB > GV > FA. Cet ordre peut s'expliquer par leurs substituants, leur nombre de carbone et leur capacité d'adsorption. Dans le cas de la FA, il contient des groupements sulfonates et il était moins adsorbé



sur TiO₂ ce qui le rend moins dégradé par rapport au GV et FB. Dans le cas de la FB, il était le plus rapide à être dégradé car il était le plus adsorbé sur TiO₂ et il contient moins de carbones que le GV.

Cependant, il est important de noter qu'une irradiation à long terme est donc nécessaire pour assurer la minéralisation totale. De plus, il est important de mentionner que la minéralisation d'un composé organique dépend d'autres facteurs tels que : le pH de la solution, la concentration initiale, la masse du catalyseur, la source d'irradiation, le rapport surface/volume du réacteur (rapport A/V), le flux d'irradiation, et d'autres composés présents dans le milieu, etc [Bouanimba et al., 2015 ; Laid, 2017].



La décoloration complète fournit une estimation du pourcentage de dégradation et de l'aspect esthétique de l'eau, mais loin de sa purification totale et de sa désintoxication.

L'abattement de la DCO des colorants étudiés en présence de TiO₂-P25 sont présentées sur la Figure IV.22; les résultats obtenus de la minéralisation correspondent aux résultats obtenus pour la décoloration, indiquant que la réactivité de TiO₂-P25 dans la réaction photocatalytique se poursuit pendant le temps nécessaire pour réaliser la minéralisation. Ces résultats expérimentaux obtenus sont en accord avec ce qui a été rapporté par Andreozzi et al sur l'applicabilité des procédés d'oxydation avancée aux rejets ayant des valeurs de DCO $\leq 5 \text{ g L}^{-1}$ [Andreozzi et al., 1999].

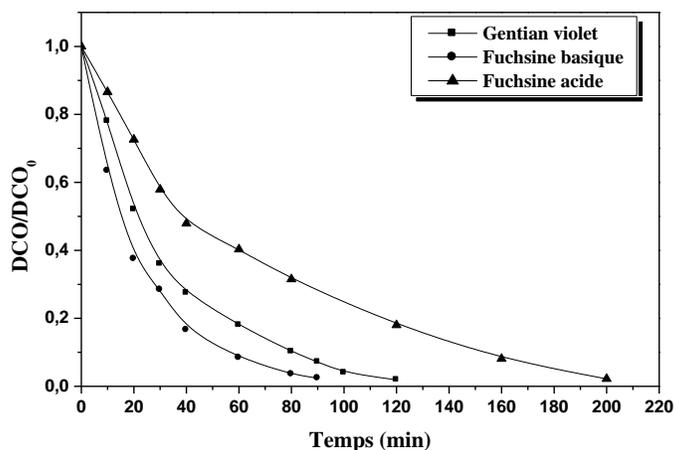


Figure IV. 22 : Cinétique de minéralisation des trois colorants : GV, FB et FA ($[\text{TiO}_2] = 1 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{colorant}] = 10 \text{ mg L}^{-1}$ et $T = 20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ à pH naturel).

V. Conclusion

Au terme de ce chapitre, on a constaté que la photocatalyse hétérogène est une technique émergente et efficace pour la dépollution de l'eau contaminée par les colorants. Le catalyseur TiO_2 -P25 en suspension utilisé a montré une très bonne activité photocatalytique vis-à-vis des trois colorants étudiés qui sont connus pour être des composés difficilement biodégradables.

L'étude de la photocatalyse des trois colorants ainsi que l'influence des facteurs qui affectent la dégradation photocatalytique, a montré que :

- Ces colorants sont faiblement photolysables à 365 nm.
- L'adsorption du colorant est une étape préalable pour le processus photocatalytique et il existe une corrélation entre l'adsorption à l'obscurité et la dégradation photocatalytique. Ce résultat est directement corrélé avec l'état d'ionisation de la surface du catalyseur, la charge de la molécule étudiée et le pH du milieu.
- L'étude comparative de la dégradation photocatalytique des trois colorants dans les mêmes conditions opératoires a montré que la vitesse de disparition de la FB par ce procédé est plus rapide que les deux autres colorants.
- L'étude comparative de la dégradation photocatalytique des différents semi-conducteurs dans les mêmes conditions opératoires a montré que le TiO_2 -P25 est généralement le



catalyseur le plus efficace pour la dégradation des trois colorants ; ceci est attribué à sa meilleure réactivité photocatalytique.

- La disparition des trois colorants sur le catalyseur TiO_2 -P25 suit une cinétique de pseudo premier ordre.
- La photodégradation dépend de la concentration initiale en colorants. La vitesse initiale de dégradation augmente au fur et à mesure que la concentration initiale du colorant augmente, et la constante de vitesse est inversement proportionnelle à la concentration initiale de ces colorants. Le modèle de Langmuir-Hinshelwood est bien adapté pour décrire la cinétique de disparition photocatalytique de ces colorants.
- Les constantes d'adsorption sous irradiation K_{L-H} sont nettement supérieures aux constantes d'adsorption à l'obscurité K_L , ce qui explique une photoadsorption des colorants sur le TiO_2 lors de l'irradiation.
- L'augmentation de la masse du photocatalyseur, engendre une augmentation de la vitesse de dégradation, jusqu'à une valeur limite à cause de l'agrégation des molécules de TiO_2 produisant une diminution de la surface spécifique et une diminution de l'absorption de la lumière.
- La dégradation des trois colorants dépend directement du pH initial de la solution et un maximum est observé à pH basique pour le GV et naturel pour le FB et le FA.
- La présence du tertio-butanol inhibe significativement la réaction de photodégradation des colorants à cause de son effet piègeur des radicaux hydroxyles responsables de la dégradation.
- L'addition du peroxyde d'hydrogène H_2O_2 accélère la vitesse de décoloration dans la gamme des concentrations de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) étudié.
- La performance du procédé photocatalytique des colorants étudiés a été influencée de sels tels que NaCl , NaNO_3 , Na_2SO_4 , Na_2CO_3 , NaHCO_3 et H_3PO_4 , l'addition de ces derniers réduit de manière significative l'efficacité de décoloration des colorants testés.
- Les diminutions des DCO confirment que la dégradation des colorants conduisant ainsi à la diminution de la teneur en matière organique.
- La DCO diminue plus lentement que la décoloration des solutions des colorants étudiés. Une irradiation de longue durée est nécessaire afin d'assurer la minéralisation totale. La comparaison entre les rendements de décoloration des colorants avec ceux de leurs minéralisations confirme que le colorant le mieux décoloré est le mieux minéralisé.



VI. Références Chapitre IV : Partie II :

Abdullah, Mohammad, Gary KC Low, and Ralph W. Matthews. "Effects of common inorganic anions on rates of photocatalytic oxidation of organic carbon over illuminated titanium dioxide." *Journal of Physical Chemistry* 94, no. 17 (1990): 6820-6825.

Aguedach, Abdelkahhar, Stephan Brosillon, Jean Morvan, and El KbirLhadi. "Photocatalytic degradation of azo-dyes reactive black 5 and reactive yellow 145 in water over a newly deposited titanium dioxide." *Applied Catalysis B: Environmental* 57, no. 1 (2005): 55-62.

Alahiane, S., S. Qourzal, M. El Ouardi, M. Belmouden, A. Assabbane, and Y. Ait-Ichou. "Adsorption and photocatalytic degradation of indigo carmine dye in aqueous solutions using TiO₂/UV/O₂." *J. Mater. Environ. Sci* 4, no. 239250 (2013): 31.

Almquist, Catherine B., and PratimBiswas. "A mechanistic approach to modeling the effect of dissolved oxygen in photo-oxidation reactions on titanium dioxide in aqueous systems." *Chemical Engineering Science* 56, no. 11 (2001): 3421-3430.

Amine-Khodja, Amina, AbdelazizBoulkamh, and Claire Richard. "Phototransformation of metobromuron in the presence of TiO₂." *Applied catalysis B: environmental* 59, no. 3-4 (2005): 147-154.

Arslan-Alaton, Idil. "A review of the effects of dye-assisting chemicals on advanced oxidation of reactive dyes in wastewater." *Coloration Technology* 119, no. 6 (2003): 345-353.

Allemane, H., B. Delouane, H. Paillard, and B. Legube. "Comparative Efficiency Of Three Systems (O₃, O₃/H₂O₂, and O₃/TiO₂) For The Oxidation Of Natural Organic Matter In Water." *Ozone: science & engineering* 15, no. 5 (1993): 419-432.

Andreozzi, Roberto, Vincenzo Caprio, AmedeoInsola, and RaffaeleMarotta. "Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery." *Catalysis today* 53, no. 1 (1999): 51-59.

Augugliaro, Vincenzo, Claudio Baiocchi , Alessandra BiancoPrevot , Elisa García -López, Vittorio Loddo , SixtoMalato, Giuseppe Marci , Leonardo Palmisano, Marco Pazzi, and EdmondoPramauero. "Azo-dyes photocatalytic degradation in aqueous suspension of TiO₂ under solar irradiation." *Chemosphere* 49, no. 10 (2002): 1223-1230.

Behar, David, Gideon Czapski, and ItzhakDuchovny. "Carbonate radical in flash photolysis and pulse radiolysis of aqueous carbonate solutions." *The Journal of Physical Chemistry* 74, no. 10 (1970): 2206-2210.

Bahnemann, Detlef. "Photocatalytic water treatment: solar energy applications." *Solar energy* 77, no. 5 (2004): 445-459.

Berberidou, C., S. Avlonitis, and I. Poulios. "Dyestuff effluent treatment by integrated sequential photocatalytic oxidation and membrane filtration." *Desalination* 249, no. 3 (2009): 1099-1106.

BouanimbaNour "Etude comparative de la dégradation photochimique et photocatalytique de quatre colorants: Impact de la structure chimique et corrélation entre l'adsorption et l'activité photocatalytique de TiO₂" thèse de doctorat. (2014).Universite – Mentouri Constantine 1.<https://bu.umc.edu.dz/theses/chimie/BOU6548.pdf>

Bouanimba, Nour, Nassima Laid, Razika Zouaghi, and Tahar Sehili. "Effect of pH and inorganic salts on the photocatalytic decolorization of methyl orange in the presence of TiO₂ P25 and PC500." *Desalination and Water Treatment* 53, no. 4 (2015): 951-963.



Bouzaida, I., C. Ferronato, J. M. Chovelon, M. E. Rammah, and J. M. Herrmann. "Heterogeneous photocatalytic degradation of the anthraquinonic dye, Acid Blue 25 (AB25): a kinetic approach." *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 168, no. 1-2 (2004): 23-30.

Brezova, V., A. Staško, and E. Lapčík Jr. "Electron paramagnetic resonance study of photogenerated radicals in titanium dioxide powder and its aqueous suspensions." *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 59, no. 1 (1991): 115-121.

Buxton, George V., Clive L. Greenstock, W. Phillips Helman, and Alberta B. Ross. "Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ($\cdot\text{OH}/\cdot\text{O}^-$ in aqueous solution." *Journal of physical and chemical reference data* 17, no. 2 (1988): 513-886.

Chen, Si Hui, and Adeline Su Yien Ting. "Biodecolorization and biodegradation potential of recalcitrant triphenylmethane dyes by *Corioloopsis* sp. isolated from compost." *Journal of environmental management* 150 (2015): 274-280.

Chen, Jian, David F. Ollis, Wim H. Rulkens, and Harry Bruning. "Photocatalyzed oxidation of alcohols and organochlorides in the presence of native TiO₂ and metallized TiO₂ suspensions. Part (I): photocatalytic activity and pH influence." *Water Research* 33, no. 3 (1999): 661-668.

Chen, H. Y., O. Zahraa, and M. Bouchy. "Inhibition of the adsorption and photocatalytic degradation of an organic contaminant in an aqueous suspension of TiO₂ by inorganic ions." *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 108, no. 1 (1997): 37-44.

Chen, S. F., and G. Y. Cao. "The effects of H₂O₂, metal ions on the photocatalytic reduction of Cr (VI) and photocatalytic oxidation of dichlorvos." *Photogr. Sci. Photochem* 20 (2002): 435-440.

Chen, Chiing-Chang, Chung-Shin Lu, and Ying-Chien Chung. "Photocatalytic degradation of ethyl violet in aqueous solution mediated by TiO₂ suspensions." *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 181, no. 1 (2006): 120-125.

Chen, C. C., C. S. Lu, Y. C. Chung, and J. L. Jan. "UV light induced photodegradation of malachite green on TiO₂ nanoparticles." *Journal of Hazardous Materials* 141, no. 3 (2007): 520-528.

Chergui-Bouafia, S., and R. Alloune. "Procédé d'oxydation avancée pour le traitement des eaux usées: Principe et applications." *Revue des Energies Renouvelables ICRESD-07, Tlemcen* (2007): 163-170.

Chong, Meng Nan, Shaomin Lei, Bo Jin, Chris Saint, and Christopher WK Chow. "Optimisation of an annular photoreactor process for degradation of Congo Red using a newly synthesized titania impregnated kaolinite nanophotocatalyst." *Separation and Purification Technology* 67, no. 3 (2009): 355-363.

Chu, W., and C. C. Wong. "The photocatalytic degradation of dicamba in TiO₂ suspensions with the help of hydrogen peroxide by different near UV irradiations." *Water research* 38, no. 4 (2004): 1037-1043.

Canonica, Silvio, Tamar Kohn, Marek Mac, Francisco J. Real, JakobWirz, and Urs von Gunten. "Photosensitizer method to determine rate constants for the reaction of carbonate radical with organic compounds." *Environmental science & technology* 39, no. 23 (2005): 9182-9188.

Cunningham J., Al-Sayyed G., Srijaranai S., Adsorption of model pollutants onto TiO₂ particles in relation to photoremediation of contaminated water, in aquatic and surface photochemistry, Ed by Helz G., Zepp R and D., Crosby D., Lewis Publs., CRC Press, Boca Raton, Florida. 22 (1994) 317-348.



Cunningham, Joseph, and Ghassan Al-Sayyed. "Factors influencing efficiencies of TiO₂-sensitized photodegradation. Part 1.—Substituted benzoic acids: discrepancies with dark-adsorption parameters." *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* 86, no. 23 (1990): 3935-3941.

Daneshvar, Nezamaddin, DarioushSalari, and A. R. Khataee. "Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water: investigation of the effect of operational parameters." *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 157, no. 1 (2003): 111-116.

Djellabi, R., and M. F. Ghorab. "Photoreduction of toxic chromium using TiO₂-immobilized under natural sunlight: effects of some hole scavengers and process parameters." *Desalination and Water Treatment* 55, no. 7 (2015): 1900-1907.

Draper, R. Barton, and Marye Anne Fox. "Titanium dioxide photosensitized reactions studied by diffuse reflectance flash photolysis in aqueous suspensions of TiO₂ powder." *Langmuir* 6, no. 8 (1990): 1396-1402.

Emeline, A. V., V. K. Ryabchuk, and N. Serpone. "Dogmas and misconceptions in heterogeneous photocatalysis. Some enlightened reflections." *The Journal of Physical Chemistry B* 109, no. 39 (2005): 18515-18521.

Enriquez, Rosario, and Pierre Pichat. "Interactions of humic acid, quinoline, and TiO₂ in water in relation to quinoline photocatalytic removal." *Langmuir* 17, no. 20 (2001): 6132-6137.

Eskandarloo, Hamed, AlirezaBadiiei, and Mohammad A. Behnajady. "Study of the effect of additives on the photocatalytic degradation of a triphenylmethane dye in the presence of immobilized TiO₂/NiO nanoparticles: artificial neural network modeling." *Industrial & Engineering Chemistry Research* 53, no. 17 (2014): 6881-6895.

Foster, Howard A., Iram B. Ditta, Sajnu Varghese, and Alex Steele. "Photocatalytic disinfection using titanium dioxide: spectrum and mechanism of antimicrobial activity." *Applied microbiology and biotechnology* 90, no. 6 (2011): 1847-1868.

Fox, Marye Anne, and Maria T. Dulay. "Heterogeneous photocatalysis." *Chemical reviews* 93, no. 1 (1993): 341-357.

Guettaï, N., and H. Ait Amar. "Photocatalytic oxidation of methyl orange in presence of titanium dioxide in aqueous suspension. Part II: kinetics study." *Desalination* 185, no. 1-3 (2005): 439-448.

Gumy, D., A. G. Rincon, R. Hajdu, and C. Pulgarin. "Solar photocatalysis for detoxification and disinfection of water: Different types of suspended and fixed TiO₂ catalysts study." *Solar Energy* 80, no. 10 (2006): 1376-1381.

Guillard, Chantal, HindaLachheb, AmmarHouas, Mohamed Ksibi, ElimameElaloui, and Jean-Marie Herrmann. "Influence of chemical structure of dyes, of pH and of inorganic salts on their photocatalytic degradation by TiO₂: comparison of the efficiency of powder and supported TiO₂." *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 158, no. 1 (2003): 27-36

Herrmann, J-M. "Heterogeneous photocatalysis: state of the art and present applications In honor of Pr. RL Burwell Jr.(1912–2003), Former Head of Ipatieff Laboratories, Northwestern University, Evanston (Ill)." *Topics in Catalysis* 34, no. 1 (2005): 49-65.

Hisanaga, Teruaki, Kenji Harada, and Keiichi Tanaka. "Photocatalytic degradation of organochlorine compounds in suspended TiO₂." *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 54, no. 1 (1990): 113-118.

Hodnett, B. K. "Photocatalytic purification and treatment of water and air: by DF Ollis and H. Al-Ekabi (Editors), Elsevier Science Publishers BV, Amsterdam, 1993, ISBN 0-444-89855-7, xiv+ 820 pp., f450. 00/\$257.25." (1994): N22-N23.



Hoffmann, Michael R., Scot T. Martin, Wonyong Choi, and Detlef W. Bahnemann. "Environmental applications of semiconductor photocatalysis." *Chemical reviews* 95, no. 1 (1995): 69-96.

Huchon, Raphaël. "Activité photocatalytique de catalyseurs déposés sur différents supports" medias": application à la conception d'un photoréacteur pilote." PhD diss., Lyon 1, 2006.

Hu, C., C. Yu Jimmy, Z. Hao, and P. K. Wong. "Effects of acidity and inorganic ions on the photocatalytic degradation of different azo dyes." *Applied catalysis B: environmental* 46, no. 1 (2003): 35-47.

Huie, Robert E., and Carol L. Clifton. "Rate constants for hydrogen abstraction reactions of the sulfate radical, SO₄⁻. Alkanes and ethers." *International Journal of Chemical Kinetics* 21, no. 8 (1989): 611-619.

Hurum, D. C., A. G. Agrios, S. E. Crist, K. A. Gray, T. Rajh, and M. C. Thurnauer. "Probing reaction mechanisms in mixed phase TiO₂ by EPR." *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 150, no. 2-3 (2006): 155-163.

Hurum, Deanna C., Alexander G. Agrios, Kimberly A. Gray, TijanaRajh, and Marion C. Thurnauer. "Explaining the enhanced photocatalytic activity of Degussa P25 mixed-phase TiO₂ using EPR." *The Journal of Physical Chemistry B* 107, no. 19 (2003): 4545-4549.

Hurum, Deanna C., Kimberly A. Gray, TijanaRajh, and Marion C. Thurnauer. "Recombination pathways in the Degussa P25 formulation of TiO₂: surface versus lattice mechanisms." *The Journal of Physical Chemistry B* 109, no. 2 (2005): 977-980.

Kaneco, Satoshi, Mohammad ArifurRahman, Tohru Suzuki, Hideyuki Katsumata, and KiyohisaOhta. "Optimization of solar photocatalytic degradation conditions of bisphenol A in water using titanium dioxide." *Journal of photochemistry and photobiology A: Chemistry* 163, no. 3 (2004): 419-424.

Karkmaz, M., E. Puzenat, C. Guillard, and J. M. Herrmann. "Photocatalytic degradation of the alimentary azo dye amaranth: Mineralization of the azo group to nitrogen." *Applied Catalysis B: Environmental* 51, no. 3 (2004): 183-194.

Khan, A., M. M. Haque, Niyaz A. Mir, M. Muneer, and C. Boxall. "Heterogeneous photocatalysed degradation of an insecticide derivative acetamiprid in aqueous suspensions of semiconductor." *Desalination* 261, no. 1-2 (2010): 169-174.

Kim, Moon-Kyung, and Kyung-DukZoh. "Effects of natural water constituents on the photo-decomposition of methylmercury and the role of hydroxyl radical." *Science of the total environment* 449 (2013): 95-101.

Kiwi, J., A. Lopez, and V. Nadtochenko. "Mechanism and kinetics of the OH-radical intervention during Fenton oxidation in the presence of a significant amount of radical scavenger (Cl⁻)." *Environmental Science & Technology* 34, no. 11 (2000): 2162-2168.

Konstantinou, Ioannis K., and Triantafyllos A. Albanis. "TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations: a review." *Applied Catalysis B: Environmental* 49, no. 1 (2004): 1-14.

Konstantinou, Ioannis K., and Triantafyllos A. Albanis. "Photocatalytic transformation of pesticides in aqueous titanium dioxide suspensions using artificial and solar light: intermediates and degradation pathways." *Applied Catalysis B: Environmental* 42, no. 4 (2003): 319-335.

Kormann, C., D. W. Bahnemann, and Michael R. Hoffmann. "Photolysis of chloroform and other organic molecules in aqueous titanium dioxide suspensions." *Environmental science & technology* 25, no. 3 (1991): 494-500.



Laid Nassima. "Etude comparative de la photodégradation d'un colorant cationique et d'un colorant anionique en phase homogène et hétérogène: modélisation des cinétiques à l'aide des plans d'expériences", thèse de doctorat, Université Mentouri-Constantine. (2017), <https://bu.umc.edu.dz/theses/chimie/LAI7104.pdf>.

Lair, Antoine, Corinne Ferronato, Jean-Marc Chovelon, and Jean-Marie Herrmann. "Naphthalene degradation in water by heterogeneous photocatalysis: an investigation of the influence of inorganic anions." *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 193, no. 2-3 (2008): 193-203.

Legrini, Oliveros, E. Oliveros, and A. M. Braun. "Photochemical processes for water treatment." *Chemical reviews* 93, no. 2 (1993): 671-698.

Lin, Hong Fei, R. Ravikrishna, and K. T. Valsaraj. "Reusable adsorbents for dilute solution separation. 6. Batch and continuous reactors for the adsorption and degradation of 1, 2-dichlorobenzene from dilute wastewater streams using titania as a photocatalyst." *Separation and Purification technology* 28, no. 2 (2002): 87-102.

Liu, Weixiao, Yapeng Chao, Xiuqing Yang, Hongbo Bao, and Shijun Qian. "Biodecolorization of azo, anthraquinonic and triphenylmethane dyes by white-rot fungi and a laccase-secreting engineered strain." *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology* 31, no. 3 (2004): 127-132.

Malato, Sixto, J. Blanco, C. Richter, B. Braun, and M. I. Maldonado. "Enhancement of the rate of solar photocatalytic mineralization of organic pollutants by inorganic oxidizing species." *Applied Catalysis B: Environmental* 17, no. 4 (1998): 347-356.

Matthews, Ralph W. "Photo-oxidation of organic material in aqueous suspensions of titanium dioxide." *Water Research* 20, no. 5 (1986): 569-578.

Mazellier, Patrick, Cécile Busset, Anne Delmont, and Joseph De Laat. "A comparison of fenuron degradation by hydroxyl and carbonate radicals in aqueous solution." *Water research* 41, no. 20 (2007): 4585-4594.

Mazellier, Patrick, Émilie Leroy, Joseph De Laat, and Bernard Legube. "Transformation of carbendazim induced by the H₂O₂/UV system in the presence of hydrogenocarbonate ions: involvement of the carbonate radical." *New Journal of Chemistry* 26, no. 12 (2002): 1784-1790.

Meng, Yaobin, Xia Huang, Yingxi Wu, Xiaomao Wang, and Yi Qian. "Kinetic study and modeling on photocatalytic degradation of para-chlorobenzoate at different light intensities." *Environmental Pollution* 117, no. 2 (2002): 307-313.

Merouani, Slimane, Oualid Hamdaoui, Fethi Saoudi, Mahdi Chiha, and Christian Pétrier. "Influence of bicarbonate and carbonate ions on sonochemical degradation of Rhodamine B in aqueous phase." *Journal of Hazardous Materials* 175, no. 1-3 (2010): 593-599.

Mills, Andrew, and Stephen Le Hunte. "An overview of semiconductor photocatalysis." *Journal of photochemistry and photobiology A: Chemistry* 108, no. 1 (1997): 1-35.

Mills, Andrew, and Siân Morris. "Photomineralization of 4-chlorophenol sensitized by titanium dioxide: a study of the initial kinetics of carbon dioxide photogeneration." *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 71, no. 1 (1993): 75-83.

Minero, Claudio, Paolo Pellizzari, Valter Maurino, Ezio Pelizzetti, and Davide Vione. "Enhancement of dye sonochemical degradation by some inorganic anions present in natural waters." *Applied Catalysis B: Environmental* 77, no. 3-4 (2008): 308-316.



Mir, Niyaz A., A. Khan, M. Muneer, and S. Vijayalakhsmi. "Photocatalytic degradation of a widely used insecticide Thiamethoxam in aqueous suspension of TiO₂: Adsorption, kinetics, product analysis and toxicity assessment." *Science of the total environment* 458 (2013): 388-398.

Moza, Sylwia, Maria Tomaszewska, and Antoni W. Morawski. "Photocatalytic degradation of azo-dye Acid Red 18." *Desalination* 185, no. 1-3 (2005): 449-456.

Muneer, M., and D. Bahnemann. "Semiconductor-mediated photocatalyzed degradation of two selected pesticide derivatives, terbacil and 2, 4, 5-tribromoimidazole, in aqueous suspension." *Applied Catalysis B: Environmental* 36, no. 2 (2002): 95-111.

Neppolian, B., S. Sakthivel, BanumathiArabindoo, M. Palanichamy, and V. Murugesan. "Photocatalytic degradation of textile dye commonly used in cotton fabrics." In *Studies in Surface Science and Catalysis*, vol. 113, pp. 329-335. Elsevier, 1998.

Nguyen, Quang-Trung. "Dégradation photocatalytique du diclofenac et du sulcotrione en solution aqueuse." PhD diss., Poitiers, 2007.

Oh, Sehee, Moon-Kyung Kim, Young-Min Lee, and Kyung-DukZoh. "Effect of Abiotic and biotic factors on the photo-induced production of dissolved gaseous mercury." *Water, Air, & Soil Pollution* 220, no. 1-4 (2011): 353-363.

Parent, Yves, Daniel Blake, Kim Magrini-Bair, Carol Lyons, Craig Turchi, Andy Watt, Edward Wolfrum, and Michael Prairie. "Solar photocatalytic processes for the purification of water: state of development and barriers to commercialization." *Solar Energy* 56, no. 5 (1996): 429-437.

Poulios, I., E. Micropoulou, R. Panou, and E. Kostopoulou. "Photooxidation of eosin Y in the presence of semiconducting oxides." *Applied Catalysis B: Environmental* 41, no. 4 (2003): 345-355.

Qamar, M., and M. Muneer. "Comparative photocatalytic study of two selected pesticide derivatives, indole-3-acetic acid and indole-3-butyric acid in aqueous suspensions of titanium dioxide." *Journal of hazardous materials* 120, no. 1-3 (2005): 219-227.

Qourzal, Samir, MalikaTamimi, Ali Assabbane, and YhyaAit-Ichou. "Influence de certains ions inorganiques, de l'éthanol et du peroxyde d'hydrogène sur la photominéralisation du β-naphtol en présence de TiO₂." *ComptesRendusChimie* 10, no. 12 (2007): 1187-1194.

Richard, C. "Photocatalytic oxidation of phenolic derivatives: influence of OH and h⁺ on the distribution of products." *New J. Chem.* 18 (1994): 547-552.

Sahoo, M. K., B. Sinha, M. Marbaniang, D. B. Naik, and R. N. Sharan. "Mineralization of Calcon by UV/oxidant systems and assessment of biotoxicity of the treated solutions by E. coli colony forming unit assay." *Chemical Engineering Journal* 181 (2012): 206-214.

Saqib, M., and M. Muneer. "TiO₂-mediated photocatalytic degradation of a triphenylmethane dye (gentian violet), in aqueous suspensions." *Dyes and pigments* 56, no. 1 (2003): 37-49.

Sakthivel, S., B. Neppolian, M. V. Shankar, B. Arabindoo, M. Palanichamy, and V. Murugesan. "Solar photocatalytic degradation of azo dye: comparison of photocatalytic efficiency of ZnO and TiO₂." *Solar Energy Materials and Solar Cells* 77, no. 1 (2003): 65-82.

Sauer, T., G. CesconetoNeto, H. J. Jose, and R. F. P. M. Moreira. "Kinetics of photocatalytic degradation of reactive dyes in a TiO₂ slurry reactor." *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 149, no. 1-3 (2002): 147-154.



Senthilkumaar, S., K. Porkodi, R. Gomathi, and N. Manonmani. "Sol-gel derived silver doped nanocrystalline titanium catalyzed photodegradation of methylene blue from aqueous solution." *Dyes and Pigments* 69, no. 1-2 (2006): 22-30.

Sioi, M., A. Bolosis, E. Kostopoulou, and I. Poullos. "Photocatalytic treatment of colored wastewater from medical laboratories: photocatalytic oxidation of hematoxylin." *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 184, no. 1-2 (2006): 18-25.

So, C. M., M. Yu Cheng, J. C. Yu, and P. K. Wong. "Degradation of azo dye Procion Red MX-5B by photocatalytic oxidation." *Chemosphere* 46, no. 6 (2002): 905-912.

Sökmen, M., and A. Özkan. "Decolourising textile wastewater with modified titania: the effects of inorganic anions on the photocatalysis." *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 147, no. 1 (2002): 77-81.

Sun, Bing, Masayuki Sato, and J. Sid Clements. "Optical study of active species produced by a pulsed streamer corona discharge in water." *Journal of Electrostatics* 39, no. 3 (1997): 189-202.

Stylidi, Maria, Dimitris I. Kondarides, and Xenophon E. Verykios. "Visible light-induced photocatalytic degradation of Acid Orange 7 in aqueous TiO₂ suspensions." *Applied Catalysis B: Environmental* 47, no. 3 (2004): 189-201

Suzuki, Takahiro, Simona Timofei, Ludovic Kurunzi, Uwe Dietze, and Gerrit Schüürmann. "Correlation of aerobic biodegradability of sulfonated azo dyes with the chemical structure." *Chemosphere* 45, no. 1 (2001): 1-9.

Tanaka, Keiichi, Kanjana Padermpole, and Teruaki Hisanaga. "Photocatalytic degradation of commercial azo dyes." *Water research* 34, no. 1 (2000): 327-333.

Tanaka, Keiichi, Mario FV Capule, and Teruaki Hisanaga. "Effect of crystallinity of TiO₂ on its photocatalytic action." *Chemical Physics Letters* 187, no. 1-2 (1991): 73-76.

Tang, Walter Z., and Huren An. "UV/TiO₂ photocatalytic oxidation of commercial dyes in aqueous solutions." *Chemosphere* 31, no. 9 (1995): 4157-4170.

Vulliet E., Thèse de Doctorat. Univ. Claude Bernard-Lyon 1, Ecole Doctorale de Chimie de Lyon 1. (2002).

Wen, Sheng, Jincai Zhao, Guoying Sheng, Jiamo Fu, and Ping'an Peng. "Photocatalytic reactions of phenanthrene at TiO₂/water interfaces." *Chemosphere* 46, no. 6 (2002): 871-877.

Xu, Yiming, and Cooper H. Langford. "Variation of Langmuir adsorption constant determined for TiO₂-photocatalyzed degradation of acetophenone under different light intensity." *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 133, no. 1-2 (2000): 67-71.

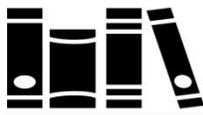
Zertal, A., D. Molnár-Gábor, M. A. Malouki, T. Sehili, and P. Boule. "Photocatalytic transformation of 4-chloro-2-methylphenoxyacetic acid (MCPA) on several kinds of TiO₂." *Applied Catalysis B: Environmental* 49, no. 2 (2004): 83-89.

Zhang, Wenbing, Taicheng An, Mingchao Cui, Guoying Sheng, and Jiamo Fu. "Effects of anions on the photocatalytic and photoelectrocatalytic degradation of reactive dye in a packed-bed reactor." *Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental & Clean Technology* 80, no. 2 (2005): 223-229.



Zouaghi, Razika, AbdennourZertal, Bernard David, and Sylvie Guittonneau. "Photocatalytic degradation of monolinuron and linuron in an aqueous suspension of titanium dioxide under simulated solar irradiation." *Revue des sciences de l'eau/Journal of Water Science* 20, no. 2 (2007): 163-172.

*Chapitre V : Dégradation de GV par
voie sonochimique*



I. Introduction

La sonolyse est l'une des techniques les plus polyvalentes des POA, largement étudiée pour le traitement des eaux usées. Le principal avantage de la sonolyse est sa sécurité, sa propreté et son efficacité de traitement [Chowdhury et Viraraghavan, 2009 ; Guzman-Duque et al., 2011 ; Eren, 2012].

Plusieurs recherches sont disponibles sur la base des études de la dégradation sonolytique des composés organiques chlorés, des composés phénoliques, des colorants organiques, des pesticides, des composés perturbateurs endocriniens, des polluants organiques persistants (POPs), des produits chimiques perfluorés, des produits pharmaceutiques et des microcystines [Adewuyi, 2001 ; Behnajady et al., 2008 ; Chowdhury et Viraraghavan, 2009 ; Guzman-Duque et al., 2011; Nejumal et al., 2014]. En général, la dégradation par les ultrasons pourrait être initiée à la fois par réaction radicalaire et par pyrolyse.

La dégradation sonolytique des colorants azoïques a été raisonnablement documentée, mais peu d'informations sont disponibles concernant la dégradation des colorants non azoïques contenant des groupes triphénylméthane, l'exception étant le rapport sur le cristal violet, le violet de méthyle, le vert de malachite et la fuchsine basique [Wang et al., 2003 ; Koda et al., 2003 ; Bukallah et al. 2007 ; Behnajady et al., 2008; Guzman-Duque et al., 2011 ; Moumeni et al. 2012 ; Taamallah et al. 2016]. Le gentian violet (GV) appartient au groupe des colorants triphénylméthanes, essentiellement utilisés dans l'industrie textile, pour l'impression sur papier, et pour d'autres applications biologiques (Saqib et Muneer, 2003).

Lorsqu'une solution aqueuse est irradiée par des ultrasons, les radicaux $\cdot\text{OH}$ et les radicaux $\text{H}\cdot$ sont produits par cavitation acoustique (réaction 1). Les trois types de réactions impliqués dans la sonolyse sont la pyrolyse, la réaction des $\cdot\text{OH}$ et $\text{H}\cdot$ et l'oxydation de l'eau supercritique [Makino et al., 1982; Hua et al., 1995]. Les composés généralement hydrophobes et volatils subissent une dégradation par pyrolyse dans la région d'interface de la bulle. Le procédé d'oxydation à l'eau supercritique fournit une source supplémentaire pour la dégradation. Le radical hydroxyle présente un fort potentiel d'oxydation et peut oxyder directement les substrats organiques, provoquant leur dégradation ou leur minéralisation [Leong et al., 2011, Pétrier et al., 2010 ; Wu et al., 2010]. Cependant, les radicaux hydroxyles ont une durée de vie très courte et ont tendance à se combiner les uns avec les autres pour former H_2O_2 [González-García et al.2010 ; Chowdhury et et Viraraghavan.2009 ; Hayashi et al.2009]. Les générations radicalaires dans la sonolyse sont



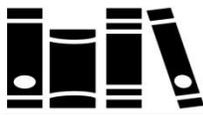
indiquées dans les réactions suivantes [Suslick, 1988 ; Chowdhury et Viraraghavan, 2009 ; Eren, 2012].



La sonolyse est obtenue en produisant dans l'eau le phénomène de cavitation acoustique par l'application d'un champ alternatif de compression et de décompression des ondes ultrasonores. La cavitation acoustique est un processus cyclique caractérisé par la formation (nucléation), la croissance (expansion) et l'implosion adiabatique (effondrement) des microbulles gazeuses. En d'autres termes, en absorbant l'énergie ultrasonore, les microbulles atteignent une taille de résonance critique puis s'affaissent, créant un point chaud local, vivant dans le domaine secondaire, et ayant des températures autour de 5000 °C et des pressions d'environ 1000 atm. En raison de ces conditions extrêmes, dans la bulle et à l'interface bulle-solution, les molécules piégées d'eau vaporisée et celles des gaz dissous atteignent des états excités qui se dissocient en radicaux libres hautement réactifs (OH^\bullet , H^\bullet , HO_2^\bullet) [Gong et Douglas, 1998]. Ces radicaux issus de la sonolyse de l'eau, sont éjectés dans le milieu où ils vont réagir avec la matière en solution.

II. Détermination de l'énergie ultrasonore par la méthode calorimétrique

La détermination de la quantité d'énergie ultrasonore dissipée dans le milieu réactionnel a été réalisée par la méthode calorimétrique. La calorimétrie, dérivée du latin calor signifiant chaleur, et la métrique grecque signifiant : mesurer, est la science de la mesure de la quantité de chaleur. Toutes les techniques calorimétriques sont donc basées sur la mesure de la chaleur qui peut être générée (processus exothermique), consommée (processus endothermique) ou simplement dissipée par un échantillon. La calorimétrie est une méthode largement utilisée pour évaluer l'énergie ultrasonore délivrée au fluide sonifié. Cette méthode consiste à mesurer l'échauffement global d'un liquide (eau ultra pure) soumis aux ultrasons, pour déterminer l'énergie dissipée dans le milieu et estimer l'énergie acoustique reçue par le liquide. Elle permet ainsi d'appréhender un rendement qui reflète la qualité de la transmission d'énergie dans un réacteur à ultrasons par exemple. De plus, elle



permet de caractériser l'ensemble du dispositif à ultrasons utilisé (céramique piézoélectrique et générateur électrique) à des fins de comparaison.

La mesure pratique de l'énergie acoustique transmise est déterminée par la mesure de l'élévation de la température à l'aide d'un thermocouple (Pt 100) plongé dans 200 m L d'eau ultra pure en fonction du temps et pour une puissance électrique donnée. Dans ce cas, la double enveloppe du réacteur ne contient pas de liquide caloporteur qui limite les échanges de chaleur avec l'extérieur.

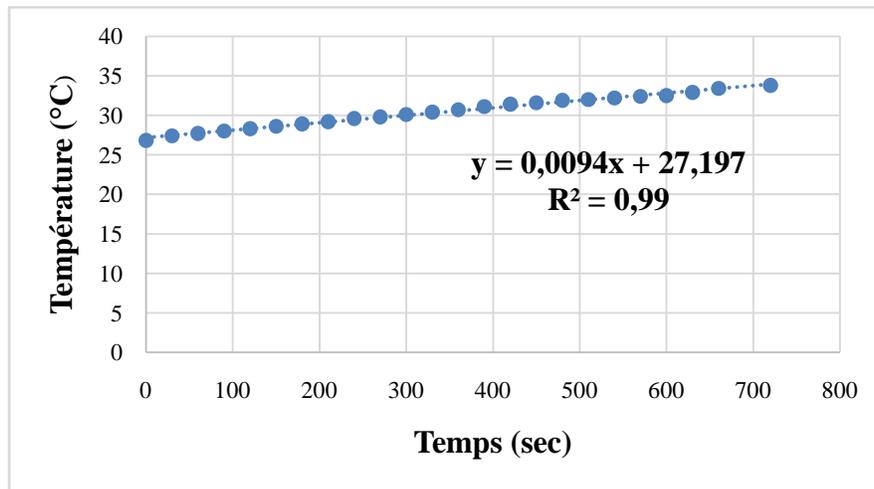


Figure V.1: Élévation de la température en fonction du temps d'irradiation ultrasonore lors de la sonolyse de l'eau ($f=516,2$ kHz ; $P_{elec}=20,2$ W ; $V_{eau}=200$ ml).

En mesurant l'élévation de la température pour quelques puissances électriques imposées, il est alors possible de déterminer la puissance acoustique fournie au système. La figure V.1 montre que la puissance acoustique libérée à la solution est proportionnelle à la puissance électrique imposée par le générateur.

La puissance transmise au liquide est calculée par la relation :

$$P_{thermique} = mC_p(\Delta T/\Delta t) \text{ (W)} \quad (V.7)$$

Avec $(\Delta T/\Delta t)$ =la pente

$$P_{thermique}=7,87 \text{ W}$$

Avec :

$P_{thermique}$: puissance thermique du milieu (W)

m: La masse du liquide soumise aux ultrasons (en général, l'eau est utilisée pour mesurer la puissance acoustique)(g),

C_p: La capacité calorifique du liquide ($C_{eau}=4185 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$)



$(\Delta T/\Delta t)$: La pente de la courbe donnant la variation de la température du milieu en fonction du temps ($K s^{-1}$).

La figure V.1 illustre l'évolution de la température en fonction du temps de sonolyse de 200 m L d'eau ultra pure à une fréquence de 516 kHz et sous une puissance électrique fournie de 20,2W. Il est possible d'en déduire que pour travailler à 7,87 W calorimétrique, une puissance électrique d'environ 20,2 W est nécessaire, soit un rendement calorimétrique de 39% pour la céramique utilisée.

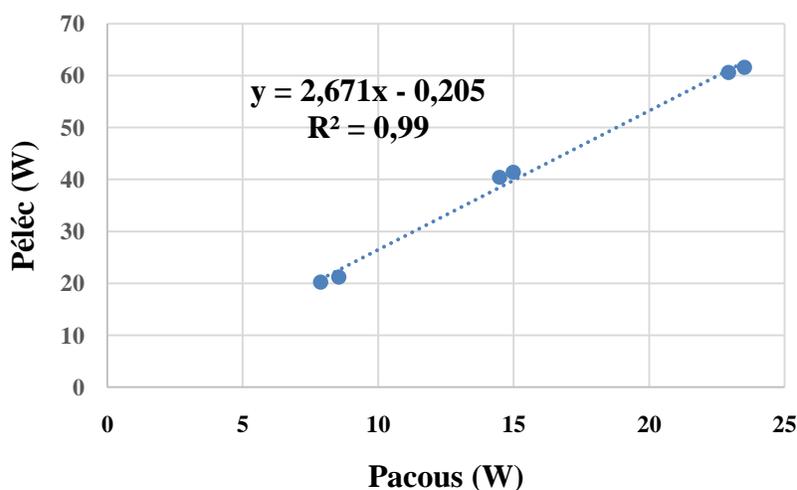


Figure V.2 : Variation de la puissance acoustique libérée au système en fonction de la puissance électrique imposée par le générateur. ($f=516$ kHz ; $V_{eau}=200$ ml ; $T = 25\pm 3$ °C).

III. Cinétique de dégradation du GV par sonolyse

La dégradation par voie sonochimique d'une solution aqueuse de gentian violet (GV) a été réalisée dans un réacteur de verre à double enveloppe cylindrique (200 mL) décrit dans le chapitre II à une fréquence de 516 kHz et une puissance électrique de 35 W à une température constante ($T=25\pm 3^\circ C$). La Figure V.3 montre que le GV a été efficacement dégradé par les ultrasons et le pourcentage de dégradation de GV était de 92% en 70 minutes de sonolyse. La disparition de GV suit une cinétique de pseudo-premier ordre avec une constante de vitesse de $0,012 \pm 0,002 \text{ min}^{-1}$. La cinétique est plus rapide dans les premières minutes puis ralenti après un certain temps de réaction. Au cours des premières minutes, seule la molécule mère (GV) qui réagit avec les espèces radicalaires présentes dans le milieu et ensuite, il y a une formation des molécules filles (sous-produits issue de dégradation) qui rentrent en compétition avec le GV, ce qui provoque un ralentissement dans la cinétique de dégradation.



Etant donné que la dégradation sonochimique des composés organiques en solution aqueuse est produite selon deux types de réaction : (1) si la molécule à dégrader est volatile, elle sera capable de pénétrer à l'intérieur de la bulle de cavitation et peut donc être dégradé thermiquement par pyrolyse. (2) Le deuxième type est dominant si le polluant est non volatil, dans ce cas l'élimination se fait principalement par les radicaux $\cdot\text{OH}$ à l'extérieur de la bulle de cavitation.

On note aussi que le mécanisme impliqué dans la destruction des polluants organiques n'est pas identique pour tous les contaminants organiques. La voie de réaction dépend de la volatilité, de l'hydrophobicité et de l'activité de surface du composé [Hoffmann et al., 1996]. Les composés hydrophobes se dégradent à l'interface bulle-solution, tandis que les composés hydrophiles au sein de la solution [Suslick. 1990 ; Moumeni et al., 2012].

Le GV est un composé non volatil et les réactions pyrolytiques en phase gazeuse sont connues pour jouer un rôle mineur dans le cas de solutés non volatils. De plus, le GV est connu comme un colorant cationique qui confère des propriétés hydrophiles à la molécule de GV. En conséquence, nous supposons que l'élimination de GV par un traitement ultrasonique doit principalement avoir lieu dans la majeure partie de la solution par attaque radicalaire hydroxyle, alors que certaines réactions radicalaires se sont également produites à l'interface bulle/solution [Goel et al., 2004 ; Merouani, et al., 2010 (a) ; Moumeni et al., 2012].

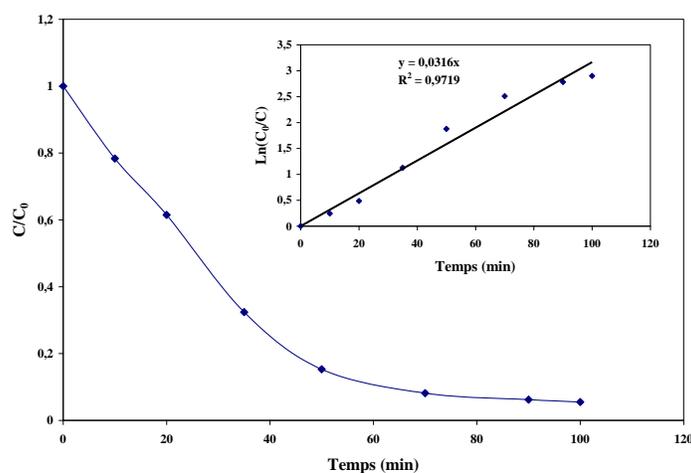
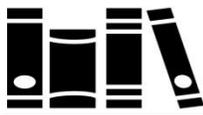


Figure V.3 : Cinétique de dégradation de GV par sonolyse, ([GV] = 10 mg L^{-1} ; $f=516 \text{ kHz}$; $P_{\text{élec}}=35 \text{ W}$; $V_{\text{solution}}=200 \text{ ml}$; $\text{pH}=5,8\pm 0,5$; $T=25\pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$).

IV. Facteurs influençant le processus de dégradation sonochimique

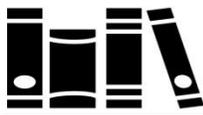
La sonochimie est compliquée par le fait que la nature ou les propriétés physicochimiques du solvant, du soluté ou du gaz dans la bulle peuvent avoir un effet considérable sur l'effondrement



cavitaire [Lorimer et al., 1987 ; Adewuyi, 2001]. Des cavités se forment plus facilement lorsqu'on utilise des solvants à haute pression de vapeur (PV), faible viscosité (μ) et faible tension superficielle (σ). Cependant, l'intensité de la cavitation est favorisée en utilisant des solvants de caractéristiques opposées (c'est-à-dire, faible PV, haut μ et σ , et densité, ρ). Les forces intermoléculaires dans le liquide doivent être surmontées pour former les bulles. Ainsi, les solvants ayant des densités, des tensions superficielles et des viscosités élevées ont généralement un seuil de cavitation plus élevé, mais des conditions plus difficiles une fois que la cavitation commence. [Young. 1989 ; Adewuyi. 2001]. Plusieurs propriétés des gaz peuvent affecter les activités sonochimiques [Chendke et al., 1974 ; Adewuyi. 2001].

Les différents paramètres impliqués dans les réactions sonochimiques déterminent l'efficacité de processus. La fréquence appliquée au cours de la réaction sonochimique est l'une de ces paramètres qui joue un rôle majeur dans la production des microbulles et des radicaux pendant la cavitation acoustique. Dans la littérature, l'effet de la fréquence ultrasonore de 20 kHz à 1056 kHz a été étudié par certains auteurs pour trouver la fréquence ultrasonore optimale dans les réactions sonochimiques [Gogate. 2008 ; Asakura et al., 2008 ; Okitsu et al., 2005; He et al., 2006]. Ils ont montré que le taux de réduction des réactions sonochimiques dépend de la fréquence des ultrasons.

Ils ont aussi mentionné que le taux de génération de radicaux primaires est relativement plus élevé à des fréquences comprises entre 200 et 600 kHz que d'autres fréquences, car cette gamme de fréquences ultrasonores produit un grand nombre des bulles et des radicaux actifs pendant la cavitation acoustique. L'application d'une fréquence ultrasonore minimale (20 kHz) produisait moins des bulles actives. Cependant, la fréquence ultrasonique à 1056 kHz entraîne la diminution de radicaux actifs en raison de la production d'un nombre élevé des bulles en collision, car les radicaux primaires et le cycle de compression se produit plus rapidement que le temps nécessaire pour que les microbulles s'effondrent .il a été rapporté dans la littérature que le type de cavitation est différent aux fréquences les plus basses et les plus hautes [Tronson et al., 2002 ; Okitsu et al., 2005]. Dans la configuration expérimentale utilisée, le système à 20 kHz génère principalement une cavitation transitoire, tandis que les systèmes utilisés pour les fréquences plus élevées génèrent une cavitation stable. Ces effets multiples donneraient un effet de fréquence très complexe. Il est possible de rendre compte qualitativement de l'existence d'une fréquence optimale dans l'efficacité de réduction sonochimique. À mesure que la fréquence augmente, le nombre de bulles de cavitation devrait augmenter. Cela devrait en principe augmenter le nombre de radicaux primaires et secondaires générés, ce qui se traduirait par une augmentation de la quantité de polluant réduite.



Drijvers et al. ont rapporté que 520 kHz est plus énergétiquement efficace pour effectuer les réactions sonochimiques en milieu aqueux [Drijvers et al. 1996]. D'autres auteurs comme Jiang et al. ont trouvé que la dégradation est plus efficace à 200 kHz par rapport à 20, 500 et 800 kHz [Jiang et al. 2006].

Dans cette partie, nous avons étudié la dégradation de GV sous l'influence de quelques paramètres à une fréquence de 516 kHz.

IV.1. Effet de la puissance acoustique

La puissance de fonctionnement est un paramètre très important affectant l'activité de cavitation et donc l'étendue de la dégradation. Afin d'étudier l'influence de la puissance ultrasonore sur la dégradation sonolytique de GV, des expériences ont été effectuées en faisant varier la puissance ultrasonique de 20 à 75 W pour une fréquence de 516 kHz et en utilisant 200 ml de la solution aqueuse de GV à 10 mg L^{-1} et une température de $25 \pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure V.4 et montrent que le taux de dégradation de GV augmente avec l'augmentation de la puissance acoustique à cette fréquence.

L'augmentation de la dégradation du colorant avec l'augmentation de la puissance ultrasonore peut être expliquée par l'augmentation de l'intensité ultrasonore qui représente le rapport entre la puissance acoustique et l'aire de la surface vibrante. Lorsque la puissance est augmentée, la transmittance de l'énergie ultrasonore dans le réacteur augmente. En raison de cette énergie, la pulsation et l'effondrement des bulles se produisent plus rapidement, le nombre des bulles de cavitation augmente et la concentration de radicaux $\cdot\text{OH}$ augmente aussi dans la solution aqueuse de GV. Si l'on augmente l'apport d'énergie ultrasonore à la réaction sonochimique, on constate que la vitesse de la réaction augmente continuellement [Dalhatou et al., 2016 ; Madhavan et al., 2010] jusqu'à une certaine limite qui au delà une augmentation supplémentaire de la puissance acoustique entraîne une diminution de la vitesse de réaction. Jusqu'à présent, il n'y a pas de rapport disponible dans la littérature sur la puissance acoustique optimale à la fréquence ultrasonore particulière qui doit être appliquée dans les réactions sonochimiques.

Lorsque la puissance acoustique augmente et l'amplitude de la vibration augmente simultanément, le rayon maximum de la bulle de la cavitation augmente aussi, ainsi que son temps d'effondrement, τ , et cette bulle ne peut pas s'effondrer dans le temps égal à la moitié de la période. C'est-à-dire avant que le champ sonore ne s'inverse et que la phase de raréfaction commence à agir sur la bulle qui s'effondre [Xie et al., 2011].



Lorsque la puissance augmente, l'énergie de l'effondrement augmente avec la taille de la résonance. La puissance abaisse la limite du seuil de la cavitation et induit ainsi à la formation des bulles, ce qui augmente le nombre de bulles de cavitation [Xie et al., 2011]. L'augmentation de la dégradation par rapport à la puissance est principalement due à l'augmentation du nombre de bulles de cavitation actives et de leur énergie implosive. La vibration accrue avec la puissance déplace le GV plus vers l'interface et conduit à une dégradation plus importante. Il ressort déjà de la figure V.4 qu'une puissance de 50 W entraîne une dégradation plus élevée par rapport à 20 W. Mais lorsque la puissance a été portée à 75 W, une légère efficacité de dégradation a été observée par rapport à celle de 50 W. Le nombre de cycles acoustiques qui augmente avec la fréquence alors que la taille de la résonance augmente avec la puissance. Cet effet pourrait être responsable de l'augmentation de la dégradation observé à 516 kHz [Riesz et al., 1985].

L'augmentation de la dégradation avec la puissance est comme prévue en accord avec les résultats discutés dans la littérature [Pétrier., 2015 ; Lim et al., 2014 ; Xu et al., 2013 ; Kwarciak-Kozłowska et Krzywicka, 2015 ; Moumeni et al., 2012].

Comme le montre la figure V.4.b, la vitesse de dégradation atteint une limite lorsque la puissance acoustique est trop élevée. Une concentration élevée de bulles engendre des phénomènes de dispersion de l'énergie par coalescence [Zouaghi., 2007].

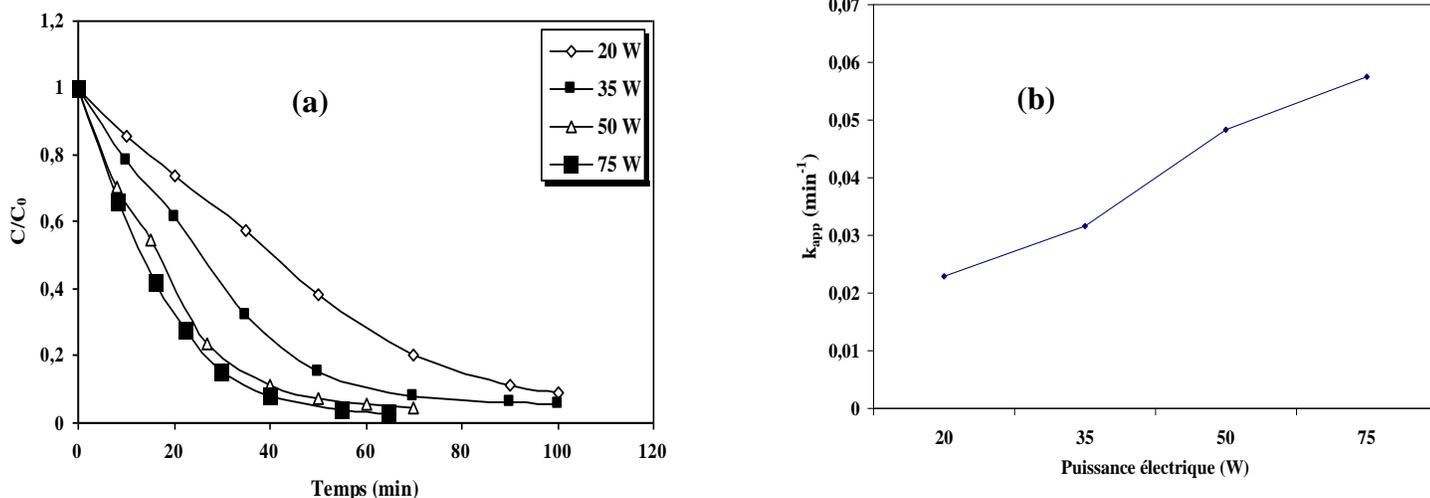
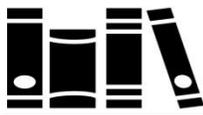


Figure V.4: Influence de la variation de la puissance électrique appliquée sur la cinétique de dégradation de GV par sonolyse. ($[GV] = 10 \text{ mg L}^{-1}$; $f = 516 \text{ kHz}$; $pH = 5,8 \pm 0,5$; $T = 25 \pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$).

IV.2. Effet de la concentration initiale en colorant

Puisque les eaux usées industrielles contiennent des polluants à des concentrations variables, l'effet de la concentration initiale sur la vitesse de réaction sonochimique a été testé pour le GV. Pour



étudier cet effet sur l'efficacité de la dégradation ultrasonore de ce composé, des expériences de dégradation ont été effectuées en utilisant différentes concentrations de GV dans la gamme de 2,5 à 15 mg L⁻¹ en maintenant une fréquence fixe à 516 kHz et une puissance à 75 W et à $pH_{\text{libre}}=5,8\pm 0,5$. Les résultats obtenus sont illustrés sur la figure V.5.

Pour une concentration initiale de 2,5 mg L⁻¹, l'élimination complète du colorant est achevée au bout de 30 minutes d'irradiation alors que des rendements d'élimination de 93 %, 85 % et 58 % sont atteints pour des concentrations initiales en GV de 5, 10, 15 mg L⁻¹ respectivement.

La Figure V.5 montre que le pourcentage de la dégradation diminue avec l'augmentation de la concentration initiale du colorant pour le même temps d'irradiation. Ce constat peut être expliqué par l'augmentation de nombre de molécules à dégrader vis-à-vis au nombre de radicaux générés dans le milieu responsable de la dégradation avec l'augmentation de la concentration initiale du colorant [Rahmani et al., 2012 ; Srivastava et al., 2014 ; Rehorek et al., 2004].

Comme on le voit sur le graphique de la figure V.6., la cinétique de la réaction suit la loi de pseudo premier ordre pour toutes les concentrations initiales, et les constantes apparentes du premier ordre diminuent avec l'augmentation de la concentration initiale de polluant, ce qui est en accord avec les résultats de la littérature [Wang et al. 2008 ; Behnajady et al., 2008 ; Vajnhandl et al., 2007 ; De Visscher et al., 1997].

La diminution de l'efficacité est principalement due à l'augmentation de la probabilité de réaction de la molécule de soluté avec les radicaux $\cdot\text{OH}$. Cela dépend principalement de la chimie de $\cdot\text{OH}$ dans la région d'interface. Lorsque la concentration du soluté est augmentée, le taux d'effondrement de la bulle est diminué. En plus de cela, la réaction de compétition pour le radical $\cdot\text{OH}$ avec le soluté va augmenter, et donc la dégradation va diminuer [Isariel et al., 2009].

En revanche, l'effet de la concentration initiale sur la vitesse initiale de dégradation sonolytique du GV est représenté dans l'insertion de la figure V.6. Ces résultats indiquent que la vitesse initiale de dégradation augmente avec la concentration initiale jusqu'à une limite où les cinétiques de dégradation deviennent d'ordre zéro.

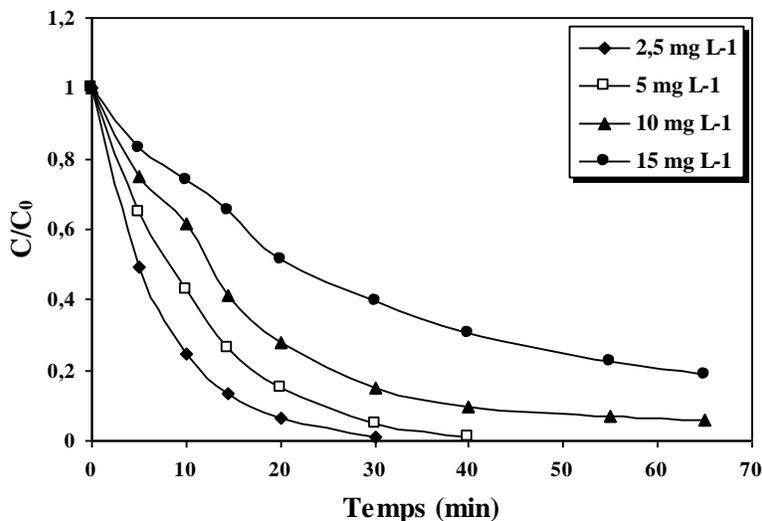


Figure V.5 : Influence de la concentration de GV sur la cinétique de dégradation par sonolyse direct. ($[GV]= 10 \text{ mg L}^{-1}$; $f=516 \text{ kHz}$; $P_{\text{élect}}= 75 \text{ W}$; $V_{\text{sol}}=200 \text{ ml}$; $pH=5,8\pm 0,5$; $T = 25\pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$).

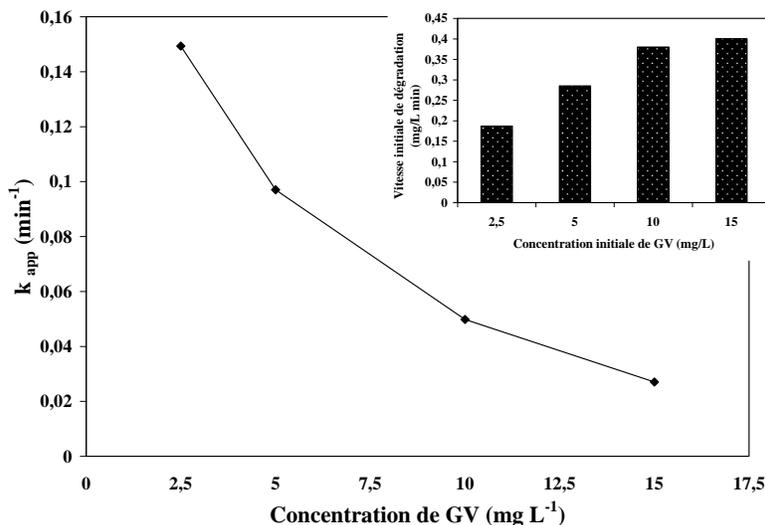
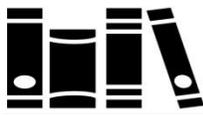


Figure V.6 : Variation de la constante de vitesse de dégradation de GV par sonolyse en fonction de la concentration initiale. En insertion : Variation de la vitesse initiale de dégradation en fonction de la concentration initiale du GV.

($[GV]= 10 \text{ mg L}^{-1}$; $f=516 \text{ kHz}$; $P_{\text{élect}}= 75 \text{ W}$; $V_{\text{sol}}=200 \text{ ml}$; $pH=5,8\pm 0,5$; $T = 25\pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$).

IV.3. Effet du pH de la solution

Le pH de la solution est l'un des paramètres les plus importants affectant le taux d'élimination du colorant. L'effet du pH sur l'efficacité de la décoloration a été étudié à pH acide, naturel et basique. La concentration initiale de colorant été de 10 mg L^{-1} avec un volume de 200 ml et une fréquence de 516 kHz et une puissance électrique de 75 W . Le taux de décoloration du GV à diverses valeurs de pH est indiqué sur la Figure V.7. Il a été révélé que la décoloration augmente légèrement avec la



diminution du pH. L'efficacité de la décoloration était de 92% après 40 min de sonolyse tout en produisant un pH naturel 5,8. A un pH=3, nous avons remarqué une augmentation de l'efficacité de la décoloration à 94%. Par contre l'efficacité de la décoloration de la solution de GV a diminué légèrement à pH basique (87 % après de décoloration après 40 min d'irradiation).

D'autre part, il a été montré que la valeur du pH de la solution influe sur la dégradation sonochimique des polluants organiques. Par exemple, le taux de dégradation sonochimique du 4-nitrophénol à diminue avec l'augmentation du pH, tandis que la destruction de l'aniline est favorisée par une solution alcaline [**Jiang et al., 2002**]. Pour le phtalate de diméthyle, le taux de dégradation a diminué légèrement avec l'augmentation du pH dans la gamme 5-9 [**Xu et al., 2013**]. Villaroel et al. [**Villaroel et al., 2014**] ont rapporté que la dégradation par les ultrasons de l'acétaminophène est plus prononcée dans un milieu acide que dans une solution aqueuse basique. L'influence du pH des solutions est donc probablement due à la structure chimique et aux propriétés de la substance impliquée. L'hydrophobicité du polluant a certainement été révélée comme l'un des facteurs les plus importants [**Villaroel et al., 2014 ; Isariebel et al., 2009**].

Puisque la valeur de pKa de GV est approximativement égale à 1,8[**Fayoumi et al., 2012**], la structure du composé reste la même dans la gamme de pH étudiée. Ainsi, le changement du schéma de dégradation avec le pH est strictement dû à la différence du nombre de radicaux hydroxyles formés à pH acide et basique. À pH acide, la formation de peroxyde d'hydrogène est limité dû à la recombinaison des radicaux hydroxyles [**Merouani et al., 2010 (c)**]. Par conséquent, le nombre de radicaux hydroxyles utilisés pour la réaction dans la région liquide augmente. De même, le nombre de sites de réaction augmente à ce pH en raison de l'augmentation de la répulsion des bulles causée par l'accumulation d'ions hydronium dans la région d'interface [**Winter et al., 2009**]. Cela améliore la dégradation à un pH acide.

L'insertion de la Figure V.7 montre que la courbe cinétique (en $\ln C_0/C$ vs temps) a donné une droite qui révèle que la dégradation obéit à une cinétique de pseudo- premier ordre. Ce qui est traduit par l'implication d'une seule espèce réactive et signifie que la dégradation se produit principalement à travers l'attaque des radicaux hydroxyles [**Goel et al., 2004**].

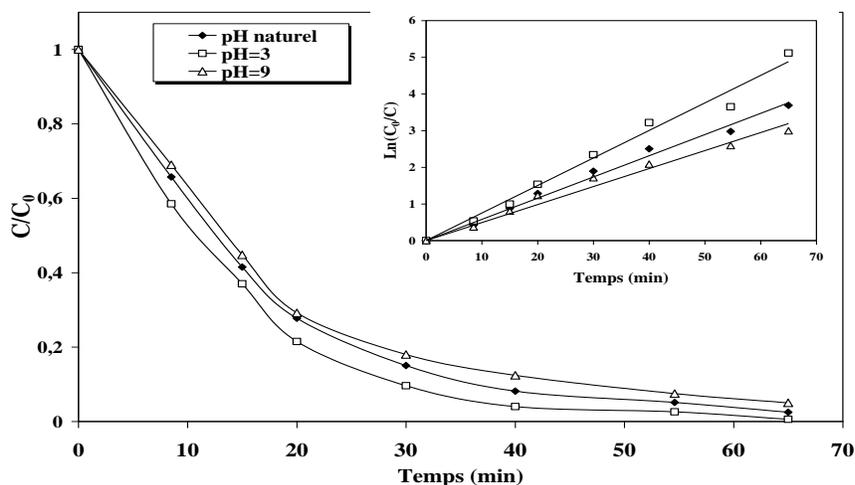


Figure V.7 : Influence de pH initial sur la cinétique de dégradation de GV par sonolyse direct. ([GV]= 10 mg L⁻¹ ; f=516 kHz ; P_{élect}= 75 W ; V_{sol}=200 ml ; T = 25±3 °C).

IV.4. Effet de l'ajout de H₂O₂

L'un des processus d'oxydation avancée les plus populaires (POA) pour la décoloration des composés organiques est l'oxydation avec H₂O₂/UV. La présence de peroxyde d'hydrogène (en tant qu'oxydant, catalyseur, ou accepteur d'électron) est un paramètre clé pour l'amélioration de l'efficacité de dégradation dans les différents POA, en fonction de sa concentration et de la nature du procédé utilisé. Dans la photocatalyse, le H₂O₂ participe au formation des radicaux hydroxyles de deux façons : 1) par réduction de H₂O₂ au niveau de la bande de conduction ce qui produirait les radicaux hydroxyles en milieu hétérogène. 2) par son auto-décomposition en tant que conséquence d'une irradiation par rayonnement UV-Couplé avec d'autre source d'irradiation (ultrasonore, électrochimique, ou par activation à l'aide d'un métal de transition) ce qui produirait également des radicaux hydroxyles en milieu homogène. En général, le taux de décoloration du colorant augmente au fur et à mesure que la concentration de H₂O₂ augmente jusqu'à ce qu'une concentration optimale soit atteinte [Mahmoodi et al., 2005]. Récemment, l'irradiation par les ultrasons a été décrite comme un générateur possible de radicaux [•]OH, HOO[•] et H[•] hautement actifs [Suslick et al., 1990]. Cependant, à haute concentration, H₂O₂ peut aussi devenir piègeur des radicaux hydroxyles conduisant à la diminution de la dégradation de substrat.

Les résultats de l'influence de l'ajout de peroxyde d'hydrogène en présence d'une irradiation ultrasonique sont présentés sur la figure V.8. Selon les résultats obtenus sur cette figure, la présence de H₂O₂ peut avoir à la fois un effet positif et négatif.



En effet, lorsque la concentration initiale en H_2O_2 était de 10^{-5} et 10^{-4} mol L^{-1} , une meilleure efficacité de la décoloration a été observée par rapport à la sonolyse seule, mais lorsque la concentration initiale en H_2O_2 a augmenté à 10^{-3} M, l'efficacité de la décoloration a diminué. La diminution de la dégradation à des fortes concentrations de H_2O_2 (10^{-3} mol L^{-1}) est due au piégeage des radicaux hydroxyles par le H_2O_2 lui-même. Alors que, l'augmentation de la dégradation sonolytique à faible concentration en peroxyde d'hydrogène (10^{-5} et 10^{-4} mol L^{-1}) peut être expliquée par la décomposition de ce dernier. Dans ce cas le rôle de H_2O_2 est principalement de servir comme source des radicaux $\cdot OH$, plutôt que d'un piègeur des radicaux, donc il est important d'évaluer la concentration optimale de H_2O_2 . Comme le montre l'insertion de la figure V.8, un optimum aux alentours de 10^{-4} mol L^{-1} a été observé. Notons que la détermination d'un optimum est difficile à faire pour chaque composé, car la formation de H_2O_2 dépend des types de polluants et des paramètres du procédé [Wu et al. 2010 ; Lim et al., 2014 ; Xu et al. 2013]. Des résultats similaires ont été obtenus lors de l'élimination du phénol et du bisphénol A par voie sonochimique. La formation du peroxyde d'hydrogène a diminué lorsque les concentrations en H_2O_2 étaient plus élevées [Lim et al., 2014].

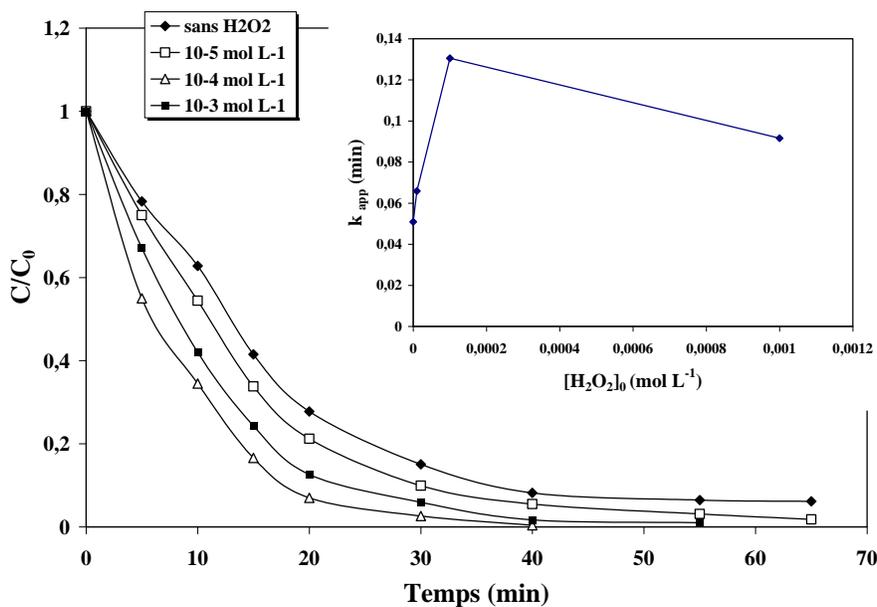
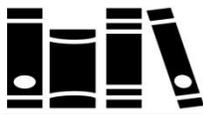


Figure V.8 : Influence de l'ajout de H_2O_2 sur la cinétique de dégradation de GV par sonolyse directe, en insertion : Variation de la constante apparente en fonction de la concentration de H_2O_2 ($[GV] = 10$ mg L^{-1} ; $f = 516$ kHz ; $P_{élect} = 75$ W ; $V_{sol} = 200$ ml ; $pH = 5,8 \pm 0,5$; $T = 25 \pm 3$ °C).



IV.5. Effet de l'ajout de Na₂S₂O₈

La dégradation sonochimique du gentian violet a été étudiée en présence de persulfate de sodium. Les résultats obtenus sont montrés sur la Figure V.9. La vitesse de dégradation a été augmentée par l'addition de persulfate. La destruction sonolytique augmente avec l'augmentation de la concentration en persulfate.

La sonolyse de la solution GV à 10 mg L⁻¹ a été seulement de 90 %, pour une durée de réaction de 40 min, alors qu'en présence de persulfate, l'élimination de la couleur a augmenté à 94 %, 97 % et 98 % pour les concentrations de persulfate de 10⁻⁵ M, 10⁻⁴ M, 10⁻³ M respectivement.

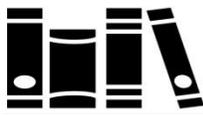
Des résultats similaires ont montré que la combinaison d'ultrasons et de persulfate (US/S₂O₈²⁻) a été efficace pour la dégradation de composés tels que ; le méthyl tert-butyléther (MTBE) [Neppolian et al., 2002], le monoxyde d'azote [Adewuyi et al., 2006], le 1,4-dioxane [Son et al., 2006], l'arsenic (III) [Neppolian et al., 2010], l'amoxicilline [Su et al., 2012], la tétracycline [Hou et al., 2012] et les dinitrotoluènes [Chen et al., 2012]. Dans les solutions aqueuses, la cavitation acoustique conduisant à produire du plasma dans l'eau et des radicaux libres et d'autres espèces réactives telles que les radicaux HO[•] et H[•] dues à la dégradation thermique de l'eau selon la Réaction (V.8) et (V.9). Les radicaux HO[•] et H[•] peuvent également réagir avec l'anion persulfate et conduit à la production de radicaux SO₄^{•-} plus réactifs selon les réactions (V.10) à (V.14) [Li et al., 2013 ; Neppolian et al., 2010 ; Gayathri et al., 2010 ; Kwon et al., 2015].



En présence de S₂O₈²⁻:



En solution aqueuse, les radicaux hydroxyles peuvent être produits par la pyrolyse du persulfate et/ou l'irradiation aux ultrasons. De plus, pendant l'irradiation sonolytique, l'effondrement des bulles de cavitation conduit à des températures et des pressions plus élevées qui produisent des radicaux libres et d'autres espèces réactives et augmenteraient également le nombre de collisions entre les



radicaux libres et les contaminants [Li et al., 2013 ; Neppolian et al., 2010 ; Gayathri et al., 2010 ; Kwon et al. 2015].

Les radicaux sulfates ($\text{SO}_4^{\bullet-}$) produits par les différents procédés d'oxydation avancée (POA) sont des oxydants très puissants qui ont montré leurs efficacités pour le traitement des polluants réfractaires [Tsitonaki et al., 2010], ces radicaux sont générés à partir des ions persulfates, ils ont un potentiel d'oxydoréduction élevé (2,6 V) comparable à celui des radicaux hydroxyles (2,8 V) ce qui leur donne un pouvoir très élevé pour dégrader une variété très importante des colorants synthétiques. Ferkous et al., 2017 ont montré que les ions persulfate peuvent être activés par des ultrasons à 585 kHz et donne des radicaux sulfate.

La formation des radicaux anions sulfate en addition des radicaux hydroxyles sont des puissants oxydants qui peuvent dégrader les molécules de colorant à un rythme plus rapide. Les réactions (15) et (16) montrent l'intervention des radicaux sulfate dans le processus de dégradation,

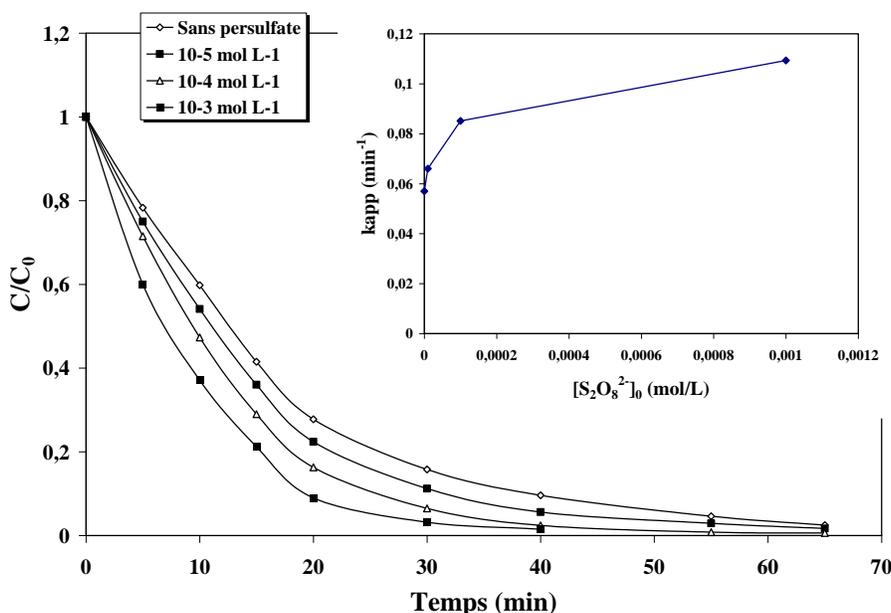
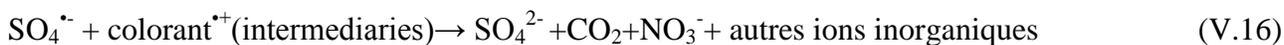


Figure V.9 : Effet de l'addition du persulfate sur la dégradation sonochimique de GV. ($[\text{GV}] = 10 \text{ mg L}^{-1}$; $f = 516 \text{ kHz}$; $P_{\text{élect}} = 75 \text{ W}$; $V_{\text{sol}} = 200 \text{ ml}$; $\text{pH} = 5,8 \pm 0,5$; $T = 25 \pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$).

De plus, le processus de décoloration de GV par Persulfate/US est décrit correctement par une loi cinétique d'ordre 1 apparent (figure V.9). En outre, la mesure de temps de demie vie pour chaque



courbe ($t_{1/2}$) nous a permis de comparer la performance de ce processus: $t_{1/2} (10^{-3} \text{ M}) < t_{1/2} (10^{-4} \text{ M}) < t_{1/2} (10^{-5} \text{ M}) < t_{1/2} (0 \text{ M}(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}))$. Les constantes de vitesses calculées et les $t_{1/2}$ sont récapitulés dans le tableau V.1.

Tableau V.1 : Influence du persulfate sur la sonolyse de GV.

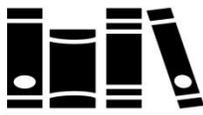
Persulfate mol /L	$T_{1/2}$ (min)	R^2	Les constants apparente (min^{-1})
0	14,5	0,99	0,057
10^{-5}	13	0,98	0,066
10^{-4}	10,5	0,98	0,085
10^{-3}	8	0,99	0,110

IV.6. Effet de la présence des ions inorganiques

La présence de divers ions inorganiques dans l'eau à traiter met en évidence la nécessité d'étudier leur influence sur la dégradation avant de passer au système réel. Dans d'autres POA, le piégeage du radical hydroxyle par les ions inorganiques et la réactivité du radical secondaire déterminent l'efficacité de la dégradation dans la matrice inorganique. Dans la sonolyse, l'effet de relargage induit par les ions inorganiques contribue également à la dégradation [Nanzai et al., 2008]. Certains ions peuvent influencer le potentiel de la bulle. Si l'ion augmente le potentiel, la répulsion électrostatique de chaque bulle devient élevée, ce qui augmente le nombre de bulles dans le milieu liquide ou vice-versa [Cheng et al 2008 ; Cheng et al., 2009 ; Torres et al., 2007]. Dans ce contexte, l'étude de l'effet des ions inorganiques sur la dégradation sonochimique est très importante.

La dégradation sonochimique dépend fortement de la tension superficielle et du potentiel de la bulle. La tension de surface diminue le taux de formation des bulles de la cavitation. L'augmentation du potentiel des bulles augmente le nombre des bulles en réduisant la fusion des bulles. Les ions inorganiques présents dans une solution peuvent généralement modifier ces paramètres et par conséquent leur présence est critique dans la dégradation sonochimique.

Dans ce contexte, les effets de trois ions inorganiques tels que le chlorure, le fer, et le bicarbonate ont été étudiés sur la dégradation sonolytique de GV, en présence de $10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ de divers ions inorganiques à 516 kHz et 75 W. Les profils de dégradation de GV sont donnés dans la figure V.10.



Les résultats montrent que seuls les ions chlorures inhibent l'efficacité de la dégradation alors que le fer accélère la dégradation sonochimique.

L'effet du chlorure sur la dégradation de GV a été étudié en ajoutant une concentration de sel de NaCl (10^{-4} mol L⁻¹) à la solution de GV avant sonication. La dégradation plus faible en présence de 10^{-4} mol L⁻¹ d'ions chlorure est probablement due au piégeage des $\cdot\text{OH}$ disponibles dans la région liquide par les ions chlorures [**Jiang et al., 2002**]. Cependant, d'autres auteurs ont remarqué une accélération à plus haute concentration de Cl⁻, **Rayaroth et al., 2017** ont remarqué une amélioration de la dégradation de CBB (Coomassie brillant bleu) à des concentrations élevées de chlorure, ils ont expliqué cette effet que le CBB est tiré vers la région d'interface en raison de l'effet de relargage, ce qui contribue à une légère amélioration de la dégradation [**Seymour et Gupta, 1997**].

Le Fe²⁺ est un additif important dans la sonolyse car il peut initier la réaction de Fenton avec H₂O₂ qui est produit à la suite de la sonolyse [**Ghodbane et Hamdaoui, 2009**]. La figure V.10 montre la dégradation de GV en ajoutant une concentration de 10^{-4} mol L⁻¹ de Fe²⁺ à pH libre. Une amélioration a été observée dans la dégradation comparée à celle sans ajout de Fe²⁺. Cependant, lorsque les constantes de vitesse ont été comparées, une légère augmentation de la constante de vitesse a été observée en présence de Fe²⁺ ($\frac{K_{US}/Fe^{3+}}{K_{US}} = 1.33$). Cette amélioration de la dégradation par addition de Fe(II) dans la solution du colorant était due à la décomposition de H₂O₂ et à la génération de radicaux hydroxyle par les processus de Fenton (Fe(II)/H₂O₂) et de like-Fenton (Fe(III)/H₂O₂) (V.16 - V.20) [**Moumeni et al., 2012**].

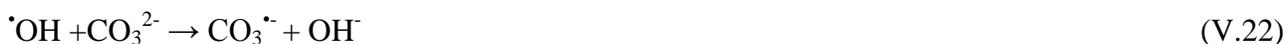


Les ions bicarbonates sont un des composants minéraux majeurs des eaux naturelles et sont connus pour leur effet inhibiteur des radicaux hydroxyles [**Doré, 1989 ; Chen et al., 1997**]. C'est pour cette raison qu'ils sont indésirables pour la plupart des procédés d'oxydation avancée. En présence de



10^{-4} M de bicarbonate, nous avons remarqué une légère accélération dans la vitesse de dégradation ce qui est traduit par l'amélioration de la dégradation.

L'augmentation de la dégradation par addition de bicarbonate est probablement due à la participation du radical carbonate dans la région liquide qui est un puissant oxydant à un électron, formé par la réaction de $\cdot\text{OH}$ avec le l'ion bicarbonate (réactions V.22- V.23) [Pétrier et al., 2010]. Ce radical peut migrer loin de la bulle de cavitation sans subir de réaction de recombinaison. Par conséquent, outre le $\cdot\text{OH}$, le radical carbonate contribue également au processus de dégradation dans la région liquide [Merouani et al., 2010(b) ; Pétrier et al., 2010]. Le radical carbonate peut dégrader le polluant par transfert d'électrons ou d'hydrogène avec des constantes de vitesse comprises entre 10^2 et 10^9 $\text{L mol}^{-1} \text{s}^{-1}$, et leur réactivité augmente avec la substitution sur le cycle aromatique [Chen et al., 1975]. L'intensification de la dégradation sonochimique en présence d'ions carbonate et bicarbonate a été rapportée dans le cas du bisphénol A et du colorant rhodamine B [Pétrier et al., 2010 ; Merouani et al., 2010 (b)].



L'accélération causée par les ions présents lors de la sonolyse en milieux aqueux est un effet qui s'appelle le "salting-out effect". Ce phénomène pousse les polluants organiques vers l'interface bulle/solution et par conséquent conduit à une dégradation plus rapide.

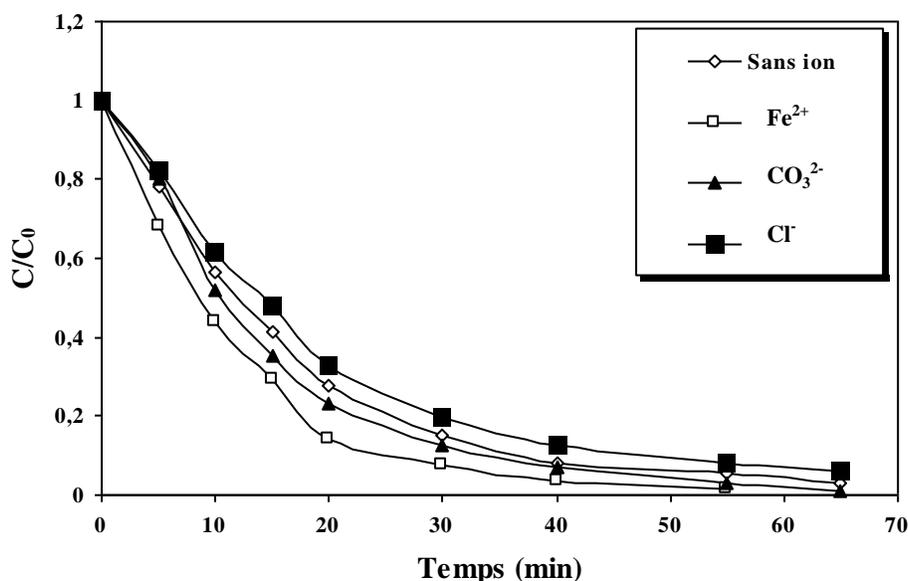
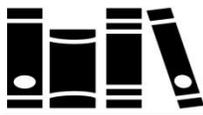


Figure V.10: Influence des ions inorganiques sur la cinétique de dégradation de GV par sonolyse direct. ($[GV] = 10 \text{ mg L}^{-1}$; $f = 516 \text{ kHz}$; $P_{\text{élect}} = 75 \text{ W}$; $[ion] = 10^{-4} \text{ M}$; $\text{pH} = 5,8 \pm 0,5$; $T = 25 \pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$).



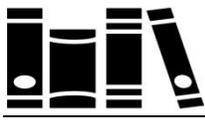
Il existe des rapports sur les effets positifs et négatifs des anions sur la dégradation des polluants [Minero et al., 2008]. Ce comportement s'explique principalement par l'interférence des radicaux secondaires dans la région liquide ainsi que par la différence de force ionique. Une amélioration de la dégradation en présence de divers anions a été rapportée pour le chlorobenzène, le p-éthylphénol, le phénol qui sont principalement attribués au mécanisme de relargage [Seymour et Gupta, 1997]. Une amélioration de l'efficacité de dégradation dans le cas de bleu acide 40 et de bleu de méthylène été observée en présence de bicarbonate, le carbonate, le bromure et l'iodure. Minero et al. ont expliqué cet amélioration par la substitution des $\cdot\text{OH}$ par d'autres espèces radicalaires réactives qui pourrait favoriser la dégradation si cette dernière, bien que moins réactive que les $\cdot\text{OH}$, subissait une recombinaison radicalaire à la surface des bulles de cavitation en train de s'effondrer dans une moindre mesure que le radical hydroxyle. Une plus, la grande disponibilité d'espèces moins réactives pourrait améliorer la dégradation du substrat à la surface des bulles de cavitation qui s'effondrent et / ou entraîner une diffusion accrue des espèces réactives dans la masse de la solution, où une dégradation peut également avoir lieu [Minero et al., 2008].

V. Conclusion

Ce travail met en évidence l'utilisation potentielle de la sonolyse dans le traitement des eaux usées. La réaction des radicaux libres et la pyrolyse sont prédites pour la dégradation des polluants. Au meilleur de notre connaissance, il s'agit de la première étude sur la dégradation de GV en utilisant des ultrasons à haute fréquence et à des puissances variables. Les résultats obtenus montrent que la technique ultrasonore peut être employée efficacement pour l'élimination du gentian violet. La vitesse de dégradation sonochimique du GV à différentes concentrations montre que plus la concentration du colorant est élevée plus elle nécessite un temps plus long pour être complètement dégradé.

La dégradation augmente proportionnellement lorsque la puissance acoustique passe de 20 à 75 W. Le pH initial n'a pas affecté de manière significative l'efficacité de processus de dégradation sonochimique de GV, mais nous avons remarqué une légère diminution en milieu basique et une légère accélération en milieu acide.

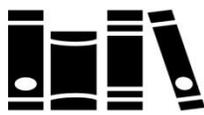
L'ajout du peroxyde d'hydrogène conduit à une amélioration significative de la dégradation pour des faibles concentrations de ce dernier, par contre à des concentrations plus élevée le H_2O_2 devient lui-même un piègeur des radicaux en particulier les radicaux hydroxyles, ce qui traduit par le



ralentissement de la réaction. Donc l'utilisation de peroxyde d'hydrogène conjointement avec l'ultrason n'est bénéfique qu'au point où une charge optimale est atteinte.

L'ajout du persulfate de sodium conduit à une accélération de la cinétique de dégradation de GV à cause de la formation des radicaux sulfate (des puissants oxydants) qui participe à l'élimination de GV.

L'addition des ions bicarbonates et des ions ferreux améliorent la dégradation du colorant par contre l'ajout des ions chlorures ralentit la dégradation.



VI. Références Chapitre V :

- Adewuyi, Yusuf G.** "Sonochemistry: environmental science and engineering applications." *Industrial & Engineering Chemistry Research* 40, no. 22 (2001): 4681-4715.
- Adewuyi, Yusuf G., and Samuel O. Owusu.** "Ultrasound-induced aqueous removal of nitric oxide from flue gases: effects of sulfur dioxide, chloride, and chemical oxidant." *The Journal of Physical Chemistry A* 110, no. 38 (2006): 11098-11107.
- Asakura, Yoshiyuki, Tomoyuki Nishida, Tatsuro Matsuoka, and ShinobuKoda.** "Effects of ultrasonic frequency and liquid height on sonochemical efficiency of large-scale sonochemical reactors." *UltrasonicsSonochemistry* 15, no. 3 (2008): 244-250.
- Behnajady, Mohammad A., Nasser Modirshahla, Mohammad Shokri, and BehrouzVahid.** "Effect of operational parameters on degradation of Malachite Green by ultrasonic irradiation." *UltrasonicsSonochemistry* 15, no. 6 (2008): 1009-1014.
- Behnajady, M. A., N. Modirshahla, S. BaviliTabrizi, and S. Molanee.** "Ultrasonic degradation of Rhodamine B in aqueous solution: influence of operational parameters." *Journal of Hazardous Materials* 152, no. 1 (2008): 381-386.
- Bukallah, Saeed B., M. A. Rauf, and S. Salman Ashraf.** "Photocatalytic decoloration of Coomassie Brilliant Blue with titanium oxide." *Dyes and Pigments* 72, no. 3 (2007): 353-356.
- Cheng, Jie, Chad D. Vecitis, Hyunwoong Park, Brian T. Mader, and Michael R. Hoffmann.** "Sonochemical degradation of perfluorooctanesulfonate (PFOS) and perfluorooctanoate (PFOA) in landfill groundwater: environmental matrix effects." *Environmental science & technology* 42, no. 21 (2008): 8057-8063.
- Cheng, Jie, Chad D. Vecitis, Hyunwoong Park, Brian T. Mader, and Michael R. Hoffmann.** "Sonochemical degradation of perfluorooctanesulfonate (PFOS) and perfluorooctanoate (PFOA) in groundwater: kinetic effects of matrix inorganics." *Environmental science & technology* 44, no. 1 (2009): 445-450.
- Chen, Schoen-Nan, Morton Z. Hoffman, and George H. Parsons Jr.** "Reactivity of the carbonate radical toward aromatic compounds in aqueous solution." *The Journal of Physical Chemistry* 79, no. 18 (1975): 1911-1912.
- Chen, H. Y., O. Zahraa, and M. Bouchy.** "Inhibition of the adsorption and photocatalytic degradation of an organic contaminant in an aqueous suspension of TiO₂ by inorganic ions." *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 108, no. 1 (1997): 37-44.
- Chen, Wen-Shing, and Yi-Chang Su.** "Removal of dinitrotoluenes in wastewater by sono-activated persulfate." *Ultrasonicssonochemistry* 19, no. 4 (2012): 921-927.
- Chendke, P. K., and H. Scott Fogler.** "Second-order sonochemical phenomena—extensions of previous work and applications in industrial processing." *The Chemical Engineering Journal* 8, no. 3 (1974): 165-178.
- Chowdhury, Pankaj, and T. Viraraghavan.** "Sonochemical degradation of chlorinated organic compounds, phenolic compounds and organic dyes—a review." *Science of the total environment* 407, no. 8 (2009): 2474-2492.
- Dalhatou, S., Pétrier, C., Massai, H., Kouotou, P. M., & Laminsi, S.** "Degradation of Endocrine Disrupting Chemical Nonylphenol in Aqueous Milieu using High Frequency Ultrasound". *International Journal of Water and Wastewater Treatment*, (2016) vol. 2, no 4.
- De Visscher, A., Herman Van Langenhove, and P. Van Eenoo.** "Sonochemical degradation of ethylbenzene in aqueous solution: a product study." *UltrasonicsSonochemistry* 4, no. 2 (1997): 145-151.



- Drijvers, David, Robrecht De Baets, Alex De Visscher, and Herman Van Langenhove.** "Sonolysis of trichloroethylene in aqueous solution: volatile organic intermediates." *Ultrasonics Sonochemistry* 3, no. 2 (1996): S83-S90.
- Doré, Marcel.** *Chimie des oxydants et traitement des eaux*. Paris: France: Technique et documentation, Lavoisier (1989).
- Dükkancı, M., and G. Gündüz.** "Ultrasonic degradation of oxalic acid in aqueous solutions." *Ultrasonics sonochemistry* 13, no. 6 (2006): 517-522.
- Eren, Zeynep.** "Ultrasound as a basic and auxiliary process for dye remediation: a review." *Journal of environmental management* 104 (2012): 127-141.
- Ferkous, Hamza, Slimane Merouani, Oualid Hamdaoui, and Christian Pétrier.** "Persulfate-enhanced sonochemical degradation of naphthol blue black in water: Evidence of sulfate radical formation." *Ultrasonics sonochemistry* 34 (2017): 580-587.
- Gayathri, P., R. Praveena, Juliya Dorathi, and K. Palanivelu.** "Sonochemical degradation of textile dyes in aqueous solution using sulphate radicals activated by immobilized cobalt ions." *Ultrasonics sonochemistry* 17, no. 3 (2010): 566-571.
- Ghodbane, Houria, and Oualid Hamdaoui.** "Degradation of Acid Blue 25 in aqueous media using 1700 kHz ultrasonic irradiation: ultrasound/Fe (II) and ultrasound/H₂O₂ combinations." *Ultrasonics sonochemistry* 16, no. 5 (2009): 593-598.
- Goel, Mukesh, Hu Hongqiang, Arun S. Mujumdar, and Madhumita Bhowmick Ray.** "Sonochemical decomposition of volatile and non-volatile organic compounds—a comparative study." *Water Research* 38, no. 19 (2004): 4247-4261.
- Gogate, Parag R.** "Treatment of wastewater streams containing phenolic compounds using hybrid techniques based on cavitation: a review of the current status and the way forward." *Ultrasonics sonochemistry* 15, no. 1 (2008): 1-15.
- González-García, José, Verónica Sáez, Ignacio Tudela, María Isabel Díez-García, María Deseada Esclapez, and Olivier Louisnard.** "Sonochemical treatment of water polluted by chlorinated organocompounds. A review." *Water* 2, no. 1 (2010): 28-74.
- Guzman-Duque, Fernando, Christian Pétrier, Cesar Pulgarin, Gustavo Peñuela, and Ricardo A. Torres-Palma.** "Effects of sonochemical parameters and inorganic ions during the sonochemical degradation of crystal violet in water." *Ultrasonics sonochemistry* 18, no. 1 (2011): 440-446.
- Hayashi, N., J. Liang, H. Choshi, and E. Kasai.** "Hexachlorobenzene removal from a model sediment by using ultrasonic irradiation." *Water Science and Technology* 59, no. 4 (2009): 737-744.
- He, Yuanhua, K. Vinodgopal, Muthupandian Ashokkumar, and Franz Grieser.** "Sonochemical synthesis of ruthenium nanoparticles." *Research on chemical intermediates* 32, no. 8 (2006): 709-715.
- Hoffmann, Michael R., Inez Hua, and Ralf Höchemer.** "Application of ultrasonic irradiation for the degradation of chemical contaminants in water." *Ultrasonics Sonochemistry* 3, no. 3 (1996): S163-S172.
- Hou, Liwei, Hui Zhang, and Xiaofei Xue.** "Ultrasound enhanced heterogeneous activation of peroxydisulfate by magnetite catalyst for the degradation of tetracycline in water." *Separation and Purification Technology* 84 (2012): 147-152.
- Hua, Inez, Ralf H. Hochemer, and Michael R. Hoffmann.** "Sonolytic hydrolysis of p-nitrophenyl acetate: the role of supercritical water." *The Journal of Physical Chemistry* 99, no. 8 (1995): 2335-2342.



Isariabel, Quesada-Peñate, Julcour-LebigueCarine, Jáuregui-HazaUlises-Javier, Wilhelm Anne-Marie, and Delmas Henri. "Sonolysis of levodopa and paracetamol in aqueous solutions." *Ultrasonicsonochemistry* 16, no. 5 (2009): 610-616.

Jiang, Yi, Christian Pétrier, and T. David Waite. "Effect of pH on the ultrasonic degradation of ionic aromatic compounds in aqueous solution." *Ultrasonicsonochemistry* 9, no. 3 (2002): 163-168.

Jiang, Yi, Christian Petrier, and T. David Waite. "Sonolysis of 4-chlorophenol in aqueous solution: effects of substrate concentration, aqueous temperature and ultrasonic frequency." *UltrasonicsSonochemistry* 13, no. 5 (2006): 415-422.

Koda, Shinobu, Takahide Kimura, Takashi Kondo, and HidetoMitome. "A standard method to calibrate sonochemical efficiency of an individual reaction system." *Ultrasonicsonochemistry* 10, no. 3 (2003): 149-156.

KWARCIAK-KOZŁOWSKA, Anna, Aleksandra KRZYWICKA, PolitechnikaCzęstochowska, and WydziałInżynieriiŚrodowiska i Biotechnologii."Effect of ultrasonic field to increase the biodegradability of coke processing wastewater." *Archives of Waste Management and Environmental Protection* 17, no. 3 (2015).

Kusiak, Magdalena, and L. Stępnia. "Sonochemical Methods of Removing the Organic Impurities from Water." *Ecological Chemistry and Engineering. A* 19, no. 7 (2012): 761-770.

Kwon, Minhwan, Seonbaek Kim, Yeojoon Yoon, Youmi Jung, Tae-Mun Hwang, Junghyang Lee, and Joon-Wun Kang. "Comparative evaluation of ibuprofen removal by UV/H₂O₂ and UV/S₂O₈²⁻ processes for wastewater treatment." *Chemical Engineering Journal* 269 (2015): 379-390.

Leong, Thomas, MuthupandianAshokkumar, and Sandra Kentish. "The fundamentals of power ultrasound-A review." (2011).

Li, Bingzhi, Lin Li, Kuangfei Lin, Wei Zhang, Shuguang Lu, and QishiLuo. "Removal of 1, 1, 1-trichloroethane from aqueous solution by a sono-activated persulfate process." *Ultrasonicsonochemistry* 20, no. 3 (2013): 855-863.

Lim, Myunghee, Younggyu Son, and JeehyeongKhim. "The effects of hydrogen peroxide on the sonochemical degradation of phenol and bisphenol A." *Ultrasonicsonochemistry* 21, no. 6 (2014): 1976-1981.

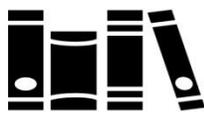
Lorimer, John P., and Timothy J. Mason. "Sonochemistry.Part 1—the physical aspects." *Chemical Society Reviews* 16 (1987): 239-274.

Madhavan, Jagannathan, PanneerSelvamSathish Kumar, SambandamAnandan, Franz Grieser, and MuthupandianAshokkumar. "Degradation of acid red 88 by the combination of sonolysis and photocatalysis." *Separation and Purification Technology* 74, no. 3 (2010): 336-341.(a)

Mahmoodi, Niyaz Mohammad, MokhtarArami, NargessYousefiLimaee, and Nooshin Salman Tabrizi. "Decolorization and aromatic ring degradation kinetics of Direct Red 80 by UV oxidation in the presence of hydrogen peroxide utilizing TiO₂ as a photocatalyst." *Chemical Engineering Journal* 112, no. 1-3 (2005): 191-196.

Makino, Keisuke, Magdi M. Mossoba, and Peter Riesz. "Chemical effects of ultrasound on aqueous solutions.Evidence for hydroxyl and hydrogen free radicals (. cntdot. OH and. cntdot. H) by spin trapping." *Journal of the American Chemical Society* 104, no. 12 (1982): 3537-3539.

Merouani, Slimane (F), OualidHamdaoui, FethiSaoudi, and Mahdi Chiha. "Sonochemical degradation of Rhodamine B in aqueous phase: effects of additives." *Chemical Engineering Journal* 158, no. 3 (2010): 550-557. (a).



Merouani, Slimane, OualidHamdaoui, FethiSaoudi, Mahdi Chiha, and Christian Pétrier. "Influence of bicarbonate and carbonate ions on sonochemical degradation of Rhodamine B in aqueous phase." *Journal of Hazardous Materials* 175, no. 1-3 (2010): 593-599.(b).

Merouani, Slimane, OualidHamdaoui, FethiSaoudi, and Mahdi Chiha. "Influence of experimental parameters on sonochemistrydosimetries: KI oxidation, Fricke reaction and H₂O₂ production." *Journal of hazardous materials* 178, no. 1-3 (2010): 1007-1014.(c).

Minero, Claudio, Paolo Pellizzari, ValterMaurino, EzioPelizzetti, and DavideVione. "Enhancement of dye sonochemical degradation by some inorganic anions present in natural waters." *Applied Catalysis B: Environmental* 77, no. 3-4 (2008): 308-316.

Moumeni, Ouarda, OualidHamdaoui, and Christian Pétrier. "Sonochemical degradation of malachite green in water." *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*62 (2012): 47-53.

Nanzai, Ben, Kenji Okitsu, NorimichiTakenaka, Hiroshi Bandow, and Yasuaki Maeda. "Sonochemical degradation of various monocyclic aromatic compounds: Relation between hydrophobicities of organic compounds and the decomposition rates." *Ultrasonicsonochemistry* 15, no. 4 (2008): 478-483.

Nejuma, K. K., P. R. Manoj, Usha K. Aravind, and C. T. Aravindakumar."Sonochemical degradation of a pharmaceutical waste, atenolol, in aqueous medium." *Environmental science and pollution research* 21, no. 6 (2014): 4297-4308.

Neppolian, B., Haeryong Jung, Heechul Choi, Jai H. Lee, and Joon-Wun Kang. "Sonolytic degradation of methyl tert-butyl ether: the role of coupled fenton process and persulphate ion." *Water Research* 36, no. 19 (2002): 4699-4708.

Neppolian, Bernaurdshaw, Augustine Doronila, and MuthupandianAshokkumar."Sonochemical oxidation of arsenic (III) to arsenic (V) using potassium peroxydisulfate as an oxidizing agent." *Water research* 44, no. 12 (2010): 3687-3695.

Okitsu, Kenji, MuthupandianAshokkumar, and Franz Grieser. "Sonochemical synthesis of gold nanoparticles: effects of ultrasound frequency." *The Journal of Physical Chemistry B*109, no. 44 (2005): 20673-20675.

Pétrier, C. 31: The use of power ultrasound for water treatment. In *Power Ultrasonics*; Woodhead Publishing: Oxford, UK, 2015; pp. 939–972.

Pétrier, Christian, Ricardo Torres-Palma, EvelyneCombet, GeorgiosSarantakos, StéphaneBaup, and César Pulgarin. "Enhanced sonochemical degradation of bisphenol-A by bicarbonate ions." *Ultrasonicsonochemistry* 17, no. 1 (2010): 111-115.

Rahmani, Zahra, MajidKermani, MitraGholami, Ahmad JonidiJafari, and Niyaz Mohammad Mahmoodi."Effectiveness of photochemical and sonochemical processes in degradation of Basic Violet 16 (BV16) dye from aqueous solutions." *Iranian journal of environmental health science & engineering* 9, no. 1 (2012): 14.

Rayaroth, Manoj P., Usha K. Aravind, and Charuvila T. Aravindakumar. "Ultrasound based AOP for emerging pollutants: from degradation to mechanism." *Environmental Science and Pollution Research* 24, no. 7 (2017): 6261-6269.

Rehorek, Astrid, Michael Tauber, and Georg Gübitz."Application of power ultrasound for azo dye degradation." *UltrasonicsSonochemistry* 11, no. 3-4 (2004): 177-182.

Riesz, P., D. Berdahl, and C. L. Christman. "Free radical generation by ultrasound in aqueous and nonaqueous solutions." *Environmental Health Perspectives* 64 (1985): 233-255.



- SAQUIB, M. et MUNEEER, M.** TiO₂-mediated photocatalytic degradation of a triphenylmethane dye (gentian violet), in aqueous suspensions. *Dyes and pigments*, 2003, vol. 56, no 1, p. 37-49.
- Seymour, James D., and Ram B. Gupta.** "Oxidation of aqueous pollutants using ultrasound: salt-induced enhancement." *Industrial & engineering chemistry research* 36, no. 9 (1997): 3453-3457.
- Son, Hyun-Seok, Seok-Bong Choi, Eakalak Khan, and Kyung-Duk Zoh.** "Removal of 1, 4-dioxane from water using sonication: Effect of adding oxidants on the degradation kinetics." *Water research* 40, no. 4 (2006): 692-698.
- Srivastava, Pankaj, Shikha Goyal, and Prem Kishore Patnala.** "Degradation of reactive, acid and basic textile dyes in the presence of ultrasound and rare earths [Lanthanum and Praseodymium]." *Ultrasonic sonochemistry* 21, no. 6 (2014): 1994-2009.
- Su, Shengnan, Weilin Guo, Chunliang Yi, Yanqiu Leng, and Zhenmin Ma.** "Degradation of amoxicillin in aqueous solution using sulphate radicals under ultrasound irradiation." *Ultrasonic sonochemistry* 19, no. 3 (2012): 469-474.
- Suslick, Kenneth S., ed.** "Ultrasound: its chemical, physical, and biological effects." (1988).
- SUSLICK, Kenneth S.** Sonochemistry. *science*, 1990, vol. 247, no 4949, p. 1439-1445.
- Taamallah, Ahlem, Slimane Merouani, and Oualid Hamdaoui.** "Sonochemical degradation of basic fuchsin in water." *Desalination and Water Treatment* 57, no. 56 (2016): 27314-27330.
- Torres, R. A., F. Abdelmalek, E. Combet, C. Pétrier, and C. Pulgarin.** "A comparative study of ultrasonic cavitation and Fenton's reagent for bisphenol A degradation in deionised and natural waters." *Journal of Hazardous Materials* 146, no. 3 (2007): 546-551.
- Tronson, Rohan, Muthupandian Ashokkumar, and Franz Grieser.** "Comparison of the effects of water-soluble solutes on multibubble sonoluminescence generated in aqueous solutions by 20- and 515-kHz pulsed ultrasound." *The Journal of Physical Chemistry B* 106, no. 42 (2002): 11064-11068.
- Tsitonaki, Aikaterini, Benjamin Petri, Michelle Crimi, Hans Mosbæk, Robert L. Siegrist, and Poul L. Bjerg.** "In situ chemical oxidation of contaminated soil and groundwater using persulfate: a review." *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 40, no. 1 (2010): 55-91.
- Vajnhandl, Simona, and Alenka Majcen Le Marechal.** "Case study of the sonochemical decolouration of textile azo dye Reactive Black 5." *Journal of Hazardous Materials* 141, no. 1 (2007): 329-335.
- Villaroel, Erica, Javier Silva-Agredo, Christian Petrier, Gonzalo Taborda, and Ricardo A. Torres-Palma.** "Ultrasonic degradation of acetaminophen in water: effect of sonochemical parameters and water matrix." *Ultrasonic sonochemistry* 21, no. 5 (2014): 1763-1769.
- Wang, Xi Kui, Guan Hong Chen, and Wei Lin Guo.** "Sonochemical degradation kinetics of methyl violet in aqueous solutions." *Molecules* 8, no. 1 (2003): 40-44.
- Wang, Xikui, Zhongyan Yao, Jingang Wang, Weilin Guo, and Guoliang Li.** "Degradation of reactive brilliant red in aqueous solution by ultrasonic cavitation." *Ultrasonic Sonochemistry* 15, no. 1 (2008): 43-48.
- Winter, Bernd, Manfred Faubel, Robert Vácha, and Pavel Jungwirth.** "Behavior of hydroxide at the water/vapor interface." *Chemical physics letters* 474, no. 4-6 (2009): 241-247.
- Wu, Ting-Nien, and Meng-Chun Shi.** "pH-AFFECTED SONOCHEMICAL FORMATION OF HYDROXYL RADICALS UNDER 20 KHz ULTRASONIC IRRADIATION." *Journal of Environmental Engineering and Management* 20, no. 4 (2010): 245-250.



Xu, L. J., W. Chu, and Nigel Graham. "A systematic study of the degradation of dimethyl phthalate using a high-frequency ultrasonic process." *Ultrasonicsonochemistry* 20, no. 3 (2013): 892-899.

Xie, Weiping, Yan Qin, Dingmin Liang, Dan Song, and Dewen He. "Degradation of m-xylene solution using ultrasonic irradiation." *Ultrasonicsonochemistry* 18, no. 5 (2011): 1077-1081.

Young, F. R. "Cavitation McGraw-Hill, London, 1989; TG Leighton, The Acoustic Bubble." (1994).

Zouaghi Razika. "Etude de la transformation photocatalytique de deux herbicides de la famille des phenylureés (Linuron et Monolinuron) en solution aqueuse-couplage du procédé avec les ultrasons" **doctorat d'état**, UNIVERSITE MENTOURI-CONSTANTINE. (2007). <https://bu.umc.edu.dz/theses/chimie/ZOU10001.pdf>

CONCLUSION

GENERALE



CONCLUSION GENERALE

Les études réalisées au cours de ce travail montrent que les procédés d'oxydation avancée sonochimique et photochimique en phase homogène et hétérogène sont efficace pour le traitement des eaux polluées par les colorants de type triphénylméthane. Ces procédés ont été appliqués à la dégradation, en milieu aqueux, de trois colorants de structure similaire, en l'occurrence le gentian violet (GV), la fuchsine basique et la fuchsine acide. Cette étude nous a permis de mettre en évidence l'influence de la structure chimique des colorants organiques sur l'efficacité de leur dégradation photochimique (UV-C) et photocatalytique (UV-A/TiO₂ à différents types cristallins). Cette dégradation est due principalement à l'action oxydante des espèces radicalaires formées par les différents processus, spécialement les radicaux hydroxyles produits dans le milieu à traiter. Ces radicaux sont capables à dégrader la plupart des composés organiques persistants à cause de leur pouvoir oxydant très élevé, de leur réactivité et de leur non sélectivité vis-à-vis des polluants organiques.

Nos objectifs étaient de démontrer l'efficacité de ces procédés pour l'élimination de ces colorants triphénylméthanes et d'optimiser les paramètres expérimentaux affectant la vitesse de leur dégradation. Au cours de cette étude, plusieurs résultats ont été mis en évidence :

1- Etude théorique et photolyse directe :

Les spectres électroniques théoriques décrivent bien les spectres UV-Visibles expérimentaux, où les bandes principales sont attribuées essentiellement aux fortes transitions électroniques HOMO → LUMO.

Le gentian violet, la fuchsine basique et la fuchsine acide sont des composés non photolysables en présence des rayonnements UV 254 nm (UV-C). Ce processus n'a pas permis la décoloration de ces trois substrats en raison du faible pourcentage d'élimination obtenu. Cependant, celle-ci a été grandement améliorée d'une part par l'augmentation du flux lumineux et en travaillant à une faible concentration en colorant.

Le traitement des solutions de colorants par couplage H₂O₂/UV a révélé une amélioration dans les taux de dégradation par rapport à ceux obtenus par la photolyse UV. Ce qui pourrait s'expliquer par la formation des espèces radicalaires plus réactives tels que les radicaux [•]OH. La photoxydation du GV, la FB et la FA par H₂O₂/UV a conduit à des très bons rendements d'élimination pour une concentration optimale de H₂O₂ égales à 5x10⁻² mol L⁻¹. Au-delà de cette valeur on n'a observé une diminution de la vitesse de réaction en raison des réactions d'auto-inhibition.



Le processus H_2O_2/UV n'est pas efficace à des longueurs d'ondes d'irradiation supérieure à 300 nm.

2- Photocatalyse en milieu hétérogène :

Les résultats obtenus au cours de l'étude de l'adsorption ont montré que ce processus est l'étape indispensable précédant le processus de dégradation photocatalytique d'une molécule organique à la surface du TiO_2 . Elle est le siège d'interactions de la molécule à dégrader avec la surface du catalyseur. Cette étude a permis d'expliquer le comportement de certains couples photocatalyseur/composé organique lors de la dégradation photocatalytique de ces derniers. L'étude de l'adsorption montre une très bonne corrélation entre la capacité d'adsorption et la réactivité photocatalytique sous les différentes conditions opératoires étudiées.

Les résultats ont montré que les capacités d'adsorption des colorants sur les semi-conducteurs utilisés (TiO_2 P25, PC500, PC105, PC100, PC50), sont différentes selon la nature de chaque colorant.

Les résultats obtenus au cours de l'étude de l'adsorption de GV, FB et FA, ont montré d'une manière générale que la rétention des colorants sur le support TiO_2 (P25) se produit durant les premières minutes de contact pour atteindre l'équilibre après 30 min d'agitation à l'obscurité quelque soit la concentration initiale du colorant,

Les isothermes d'adsorption des trois colorants sont de type L (Langmuir) indiquant une adsorption monocouche et une saturation progressive du catalyseur.

Certains paramètres pouvant influencer la capacité d'adsorption des colorants ont été investigués. Il s'agit de la concentration initiale du substrat, de la concentration initiale de TiO_2 et du pH initial de la solution.

Nous avons constaté que l'augmentation de la concentration initiale de chaque substrat, entraîne une augmentation de la quantité adsorbée pour les trois colorants et que l'accroissement de la masse de l'adsorbant dans le milieu réactionnel influe sur la capacité de rétention et par conséquent la quantité adsorbée de notre colorant.

L'adsorption des colorants étudiés est trouvée fortement dépendante des paramètres électrostatiques tels que la charge de surface du catalyseur TiO_2 ($TiOH^{2+}$ et TiO^-) et la structure du colorant définit par la nature des groupements fonctionnels qui est influencée par le pH de la solution.

Les isothermes d'adsorption des trois colorants sur le TiO_2 (P25) sont convenablement décrits par les équations de Langmuir et de Freundlich; cependant, les résultats obtenus ont démontré que le



modèle de Langmuir est mieux adapté dans la gamme des concentrations étudiées indiquant une adsorption de type monocouche.

Une comparaison des cinétiques de dégradation des trois colorants considérés sur le TiO₂ (P25) montre que le colorant le mieux adsorbé est le mieux dégradé, ce résultat est valable seulement en présence de P25, en comparaison avec les autres TiO₂ de la série millenium où on a trouvé qu'il n'ya pas de corrélation entre la capacité d'adsorption de semi-conducteur et sa réactivité photocatalytique. En générale, le TiO₂ P25 Dégussa présente l'activité photocatalytique la plus élevée par rapport aux autre TiO₂.

Le procédé photocatalytique UV/TiO₂ à 365 nm est très efficace pour la dégradation des trois colorants. La vitesse de leur dégradation est bien décrite par une cinétique de pseudo premier ordre et leur dégradation suit le mécanisme de Langmuir-Hinshelwood.

La comparaison des performances du système UV/ TiO₂ (P25) pour des pH variant entre 2,5 et 12, a donné l'ordre suivant pour FB et FA ($k(\text{pH neutre}) > k(\text{pH acide})$) et dans l'ordre $k(\text{pH basique}) > k(\text{pH neutre}) > k(\text{pH acide})$ pour le GV.

Les constantes de vitesse de dégradation des colorants étudiés augmentent graduellement avec la concentration en TiO₂ jusqu'à atteindre un maximum à 1 g L⁻¹ au-delà de cette valeur le k_{app} diminue légèrement à cause de la diminution de l'absorption de la lumière par l'agrégation des particules de TiO₂ et la réflexion de la lumière.

L'addition d'un accepteur d'électron (H₂O₂) accélère la dégradation, par limitation de recombinaison des électrons-trous à des concentrations optimales.

La présence des anions (Cl⁻, HCO₃⁻, HPO₄⁻, SO₄²⁻, NO₃⁻) inhibent l'adsorption et la décoloration photocatalytique réduisant ainsi l'efficacité de décoloration des colorants étudiés.

Dans toutes les expériences, la dégradation photocatalytique des trois colorants a été généralement constatée en corrélation avec l'adsorption dans l'obscurité.

L'addition du tert-butanol conduit à une inhibition significative de la réaction photocatalytique, ce qui confirme que la voie majoritaire de la dégradation des colorants est due aux radicaux [•]OH formés par l'irradiation de la surface du photocatalyseur.

3- Dégradation par voie sonochimique à haute fréquence :

Dans la dernière partie de cette thèse, le gentian violet a été éliminé par voie sonochimique à haute puissance (516 kHz), cette technique été efficace pour la décoloration de ce colorant. Les résultats obtenus nous ont montré que l'augmentation de la puissance électrique appliquée améliore sensiblement la décoloration par ce procédé.



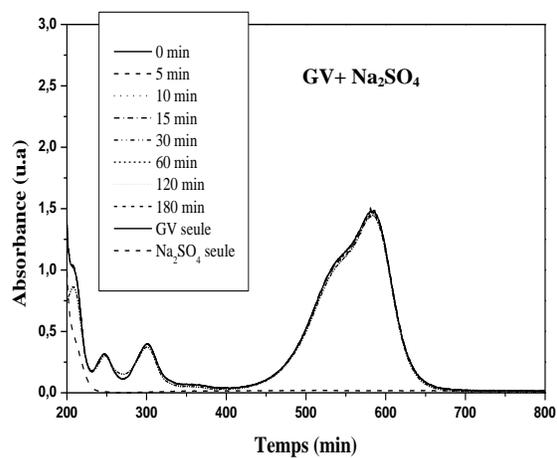
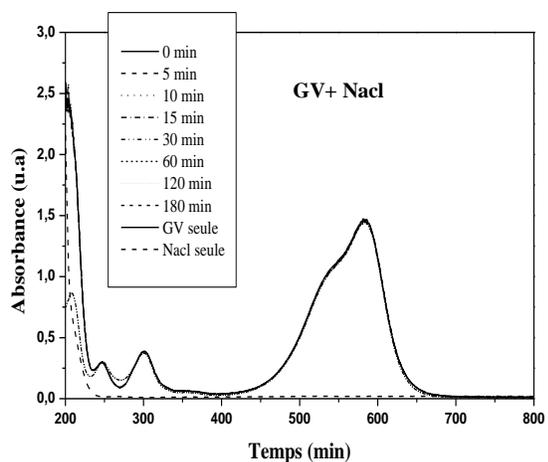
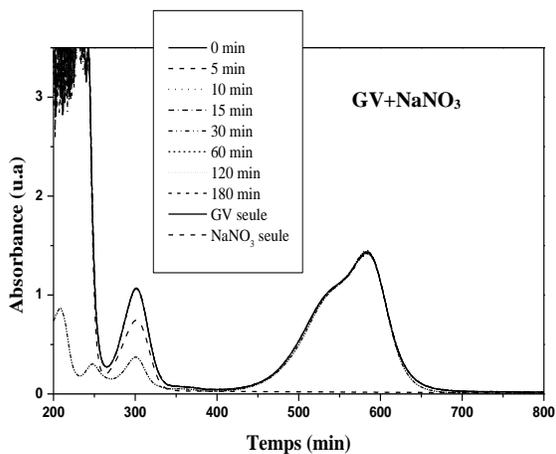
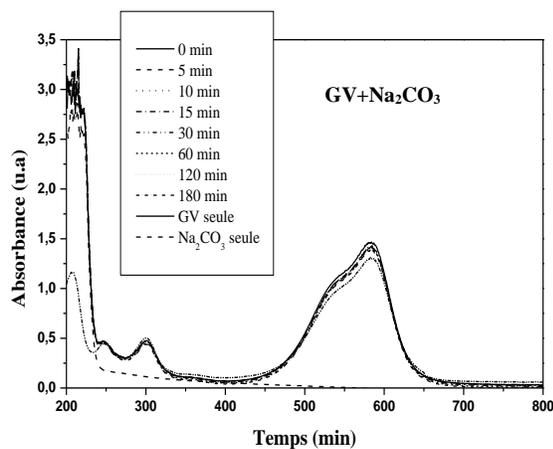
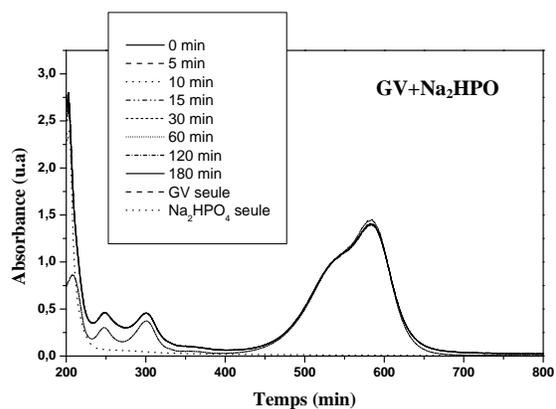
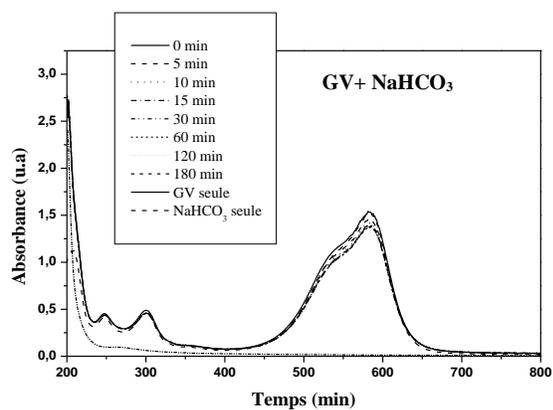
CONCLUSION GENERALE

L'ajout de peroxyde d'hydrogène ou du persulfate de sodium au milieu réactionnel a amélioré le rendement d'élimination de GV, la dégradation de ce polluant été encore plus efficace à pH basique qu'à pH acide. La présence de carbonate et de fer dans la solution a amélioré la dégradation par contre la présence des chlorures a ralenti le processus.

Pour les perspectives, des études complémentaires seront nécessaires afin d'élucider des sous-produits et de les traiter en conséquence au regard du danger qu'ils peuvent présenter (il pourrait être plus toxique que le produit parent).



Annexe :





(e)

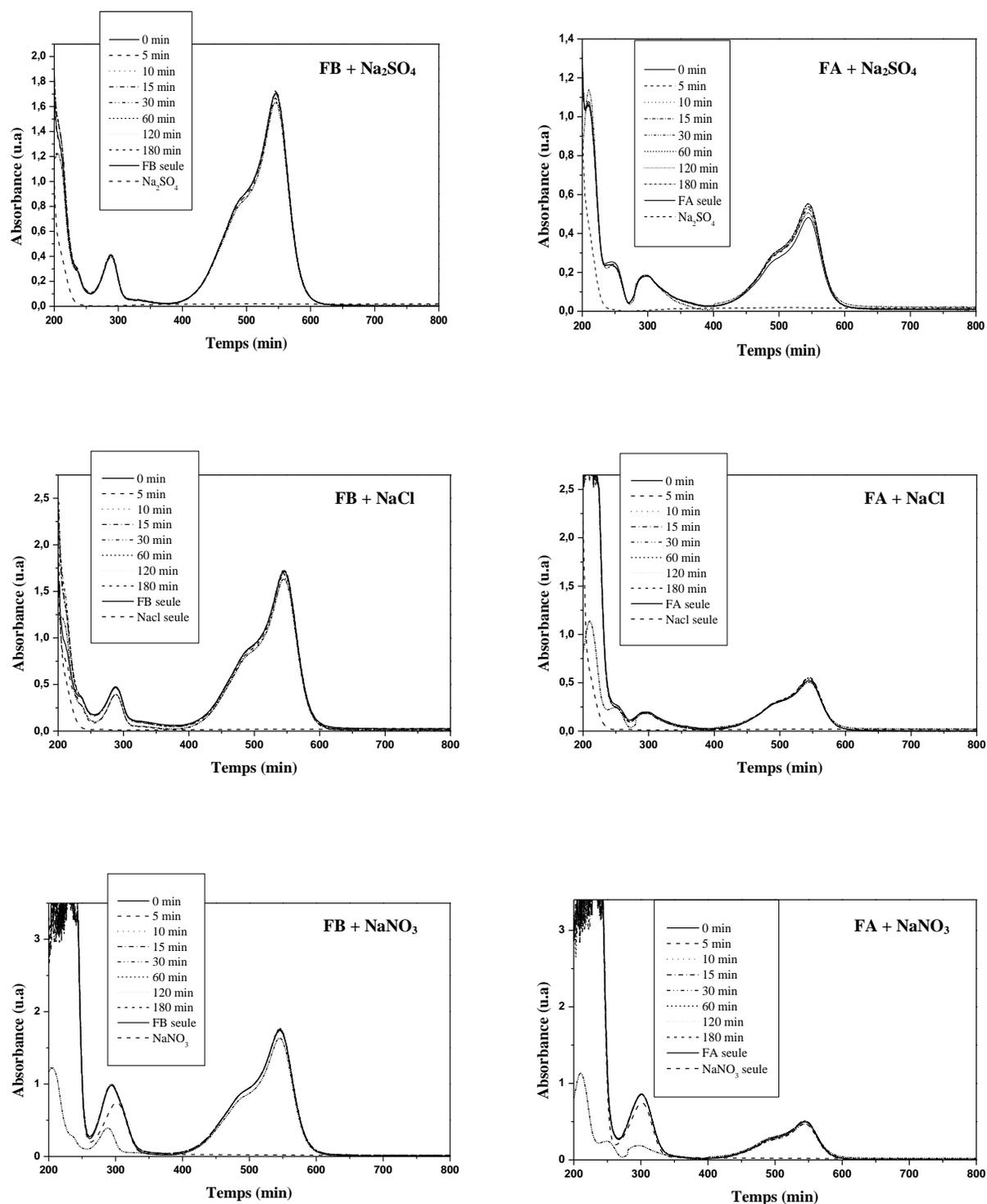


Figure 1 : Effet thermique des sels NaCl, Na₂SO₄, NaNO₃, Na₂HPO₄, NaHCO₃ et Na₂CO₃ sur les spectres UV-Visible des colorants (GV, FB et FA).
([Colorant]= 10 mg L⁻¹, pH naturel et [Sels]= 10⁻² mol L⁻¹).

Résumé

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

Les résultats obtenus dans cette étude ont indiqué que la photolyse directe s'est révélée avoir un faible effet sur la dégradation des trois colorants. Le rendement d'élimination peut être amélioré par l'augmentation de l'intensité du flux photonique ou par diminution de la concentration initiale de polluant.

Le couplage H₂O₂/UV augmente considérablement la vitesse de dégradation des trois colorants, l'efficacité est renforcée par l'élévation de la dose de H₂O₂ jusqu'à une limite imposée par les réactions d'auto-inhibition.

La méthode DT-DFT a permis de recalculer les spectres UV-Visible théoriques des trois colorants qui sont comparables à ceux obtenus expérimentalement.

L'adsorption et la photocatalyse hétérogène sont influencées par différents facteurs (concentration initiale de substrat, type et masse du catalyseur, pH de la solution, ajout de peroxyde d'hydrogène, présence des sels inorganiques). Les résultats ont montré que les rendements de dégradation des trois colorants sont très élevés lors de l'utilisation de TiO₂-P25, où une dégradation photocatalytique complète de 10 mg L⁻¹ de GV, FB et FA a été obtenue en 25, 30 et 50 minutes en présence de 1 g L⁻¹ de TiO₂ Degussa P25 à pH libre. La cinétique de premier ordre décrivait la réaction photocatalytique des trois substrats et le modèle de Langmuir-Hinshelwood a décrit correctement le processus de photocatalyse des substrats testés.

La comparaison entre divers types de catalyseurs (Degussa P25, Millenium PC500, PC105, PC100, et PC50) a donné des résultats variés mais le Degussa P25 était le photocatalyseur le plus efficace d'où il a été choisi dans cette étude. La concentration optimale du catalyseur était de 1 g L⁻¹ de TiO₂ avec une concentration initiale de 10 mg L⁻¹ de colorant.

Finalement, la dégradation sonochimique de GV par sonolyse à 516 kHz montre que ce procédé est efficace pour la dégradation de ce colorant. Cependant, ce processus peut être affecté par plusieurs paramètres incluant, la puissance électrique appliquée, la concentration initiale de substrat, le pH de la solution, l'ajout de H₂O₂ et S₂O₈²⁻ et la présence de certains ions inorganiques.

Mots clés : Colorant, adsorption, Photolyse, Procédés d'Oxydations Avancée, H₂O₂, UV, TiO₂, Photocatalyse, sonolyse.

Summary

This study focused on the elimination of three dyes by several advanced sonochemical and photochemical oxidation processes in a homogeneous and heterogeneous medium as well as by direct photolysis at 254 and 365 nm. In most of the cases studied, a pseudo-first order kinetic law applies correctly to a large part of the reactions.

The results obtained in this study indicated that photolysis (UV only) was found to have little effect on the degradation of the three dyes. The removal efficiency can be improved by increasing the intensity of the photonic flux or by decreasing the initial concentration of pollutant.

The coupling of H₂O₂/UV increases considerably the degradation rate of the three dyes, the efficiency is enhanced by raising the dose of H₂O₂ up to a limit imposed by the self-inhibition reactions.

The DT-DFT method allowed recalculating the theoretical UV-Visible spectra of the three dyes which are comparable to that obtained experimentally.

Adsorption and heterogeneous Photocatalysis were influenced by various factors (initial substrate concentration, catalyst type and loading, pH of the solution, addition of hydrogen peroxide, and the presence of inorganic salts). The results showed that the degradation yield of the three dyes is very high when using TiO₂-P25, where a complete photocatalytic degradation of 10 mg L⁻¹ of GV, BF and AF was obtained in 25, 30 and 50 minutes in the presence of 1 g L⁻¹ of TiO₂ Degussa P25 at natural pH. First-order kinetics described the photocatalytic reaction of the three substrates and the Langmuir-Hinshelwood model correctly described the photocatalysis processes of the substrates tested.

The comparison between various types of catalysts (Degussa P25, Millenium PC500, PC105, PC100, and PC50) gave varied results but Degussa P25 was the most efficient photocatalyst from which it was chosen for this study. The optimum catalyst concentration was 1 g L⁻¹ of TiO₂ with an initial concentration of 10 mg L⁻¹ of dye.

Finally, the sonochemical degradation of GV by sonolysis at 516 kHz shows that this method is effective for the degradation of this dye. However, this process can be affected by several parameters including, applied electrical power, initial substrate concentration, pH of the solution, the addition of H₂O₂ and S₂O₈²⁻ and the presence of some inorganic ions.

Key words: dye, adsorption, photolysis, advanced oxidation processes, H₂O₂, UV, TiO₂, photocatalysis, sonolysis.

ملخص:

ركزت هذه الدراسة على التخلص من ثلاثة أصباغ بواسطة العديد من عمليات الأكسدة الكيميائية المتقدمة صوتية وضوئية في وسط متجانس و غير متجانس بالإضافة إلى التحلل الضوئي المباشر في 254 و 365 نانومتر. في معظم الحالات التي تمت دراستها، ينطبق قانون الحركة من الدرجة الأولى بشكل صحيح على جزء كبير من التفاعلات. أشارت النتائج التي تم الحصول عليها في هذه الدراسة إلى أن التحلل الضوئي (أي الأشعة فوق البنفسجية فقط) له تأثير ضعيف على هدم الأصباغ الثلاثة. يمكن زيادة مردود الإزالة عن طريق زيادة كثافة تدفق الفوتونات أو عن طريق تقليل التركيز الأولي للملوثات.

إن اقتران H_2O_2/UV يزيد بشكل كبير من معدل تحلل الأصباغ الثلاثة ويتم تحسين المردود عن طريق رفع تركيز H_2O_2 إلى حد يفرضه تفاعلات التثبيط الذاتي.

سمحت طريقة DT-DFT بإعادة حساب الأطياف النظرية للأصباغ الثلاث وكانت مماثلة للأطياف التي تم الحصول عليها تجريبياً.

تتأثر الامتزاز و التحفيز الضوئي غير المتجانس بعوامل مختلفة (التركيز الابتدائي للهاده الأولية، نوع المحفز وكتلته و درجة حموضة المحلول، إضافة إلى بيروكسي الهيدروجين و وجود الأملاح غير العضوية). أوضحت النتائج أن ناتج التحلل للأصباغ الثلاثة مرتفع جداً عند استخدام TiO_2-P25 ، حيث كان تحلل كامل للتحفيز الضوئي 10 ملغ/لتر من GV، FB و FA حيث تم الحصول عليه في 25 ، 30 و 50 دقيقة في وجود 1 غرام/لتر من TiO_2 Degussa P25 وفي درجة الحموضة الحرة. وصفت حركية من الدرجة الأولى تفاعل التحفيز الضوئي للمركبات الثلاثة، كما وصف نموذج Hinshelwood Langmuir بشكل صحيح عمليات التحفيز الضوئي للمركبات التي تم اختبارها.

أعطت المقارنة بين أنواع مختلفة من المحفزات (مثل Degussa P25 ، PC500 ، PC105 ، PC100 ، PC50Millenium) نتائج متفاوتة ولكن Degussa P25 كان الأكثر فعالية صوتياً حيث تم اختياره لهذه الدراسة. كان تركيز المحفز الأمثل 1 غرام/لتر TiO_2 مع تركيز أولي من الصبغة 10 ملغ/لتر.

وأخيراً، فإن النقص الكيميائي لGV عن طريق التحليل الصوتي عند 516 كيلو هرتز يُظهر أن هذه الطريقة فعالة لتدهور هذه الصبغة، ومع ذلك يمكن أن تتأثر هذه العملية بعوامل متعددة بما في ذلك الطاقة الكهربائية المطبقة، التركيز الابتدائي للمادة، درجة حموضة المحلول، إضافة H_2O_2 و $S_2O_8^{2-}$ و وجود بعض الأيونات غير العضوية.

الكلمات المفتاحية : صبغ، امتزاز، تحلل ضوئي ، عمليات أكسدة متطورة ، H_2O_2 ، الأشعة فوق البنفسجية ، TiO_2 ، تحفيز ضوئي ، تحلل صوتي.