

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

UNIVERSITE MENTOURI-CONSTANTINE  
FACULTE DES SCIENCES EXACTES  
DEPARTEMENT DE CHIMIE

N° d'ordre :  
Série :

## **MEMOIRE**

*PRESENTE EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME DE :*

***MAGISTER en CHIMIE***

*Option : CHIMIE ANALYTIQUE ET PHYSIQUE*

***ETUDE COMPARATIVE DE LA PHOTODEGRADATION DU  
VERT DE METHYLE PAR DIVERS PROCEDES  
PHOTOCHIMIQUES EN MILIEU AQUEUX***

Par

***BOUSNOUBRA Ibtissem***

Devant le jury :

Président	: Mr. T. SEHILI	Professeur	Université Mentouri-Constantine
Rapporteur	: Mr. K. DJEBBAR	Professeur	Université Mentouri-Constantine
Examineur	: Mr. A. BOUCHOUL	Professeur	Université Mentouri-Constantine
Examineur	: Mme R. ZOUAGHI	M. Conférence	Université Mentouri Constantine

Soutenu le : 08/12/ 2010

A mon cher père

A ma mère, mes soeurs et mes frères qui m'ont  
toujours soutenu et aidé à réaliser mon rêve

A mon fiancé

A mes beaux-frères

A ma nièce et mes neveux

A tous ceux et celles qui me sont chers

Avec toute mon affection

## REMERCIEMENTS

Le travail qui a fait l'objet de ce mémoire a été réalisé au Laboratoire des Sciences et Technologie de l'Environnement **LSTE** de l'Université Mentouri de Constantine sous la direction scientifique du Monsieur Kamel DJEBBAR, Professeur à l'Université Mentouri de Constantine.

**J'**adresse mes plus vifs remerciements à Monsieur T. SEHILI, Professeur à l'Université de Constantine et directeur du **LSTE**, d'abord pour la confiance qu'il m'a accordée en m'accueillant dans son laboratoire, et qui m'a fait l'honneur d'accepter de présider le jury de ce mémoire.

**J'**adresse, de même, mes sincères remerciements à Monsieur K. DJEBBAR, Professeur à l'Université de Constantine. Je lui exprime toute ma reconnaissance pour son aide précieuse, ses conseils et ses encouragements.

**Je** tiens à exprimer mes remerciements à Monsieur A. BOUCHOUL, Professeur à l'Université de Constantine, d'avoir accepté de faire partie de ce jury.

**Mes** remerciements vont également à Mme R. ZOUAGHI, Maître de conférence à l'Université Mentouri de Constantine, d'avoir accepté d'examiner ce travail.

**J'**adresse également 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.

Enfin, c'est avec beaucoup de plaisir qu'il m'est donné aujourd'hui d'exprimer ma sympathie à mes collègues du laboratoire, Wassila et Yazid.

## Abréviations et symboles

A : Absorbance.

$C_0$  : Concentration initiale en substrat (ppm)

C : Concentration du substrat (ppm).

D.O : Densité optique.

VM : Vert de méthyle.

k : la constante apparente de vitesse ( $\text{min}^{-1}$ ).

$R^2$  : Coefficient de corrélation.

L : Trajet ou chemin optique.

min : Minute.

M : Molarité (mole / Litre).

pH : Potentiel d'hydrogène.

POAs : Procédés d'oxydation avancée.

t : temps (min).

T : Température ( $^{\circ}\text{C}$ ).

Ter-butanol : Tertiobutanol ( $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ ).

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

$V_0$  : Vitesse initiale de la solution ( $\text{mg l}^{-1} \text{min}^{-1}$ ).

$\epsilon_{\text{max}}$  : Coefficient d'adsorption molaire ( $\text{l/mol.cm}$ ).

nm : nanomètre.

DBO : Demande Biochimique en Oxygène.

# Sommaire

<b>INTRODUCTION GENERALE.....</b>	<b>1</b>
 <b>CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE</b>	
<b>I-1- GENERALITE SUR LES COLORANTS.....</b>	<b>3</b>
<b>1-1- Historique des colorants .....</b>	<b>3</b>
<b>1-2-Classification des colorants .....</b>	<b>4</b>
1-2-1-Colorants utilisées dans le textile.....	4
1-2-1-1-Classification chimique.....	4
1-2-2-2-Classification tinctoriale .....	6
1-2-2-Colorants utilisées dans l'alimentation.....	7
<b>1-3- Toxicité des colorants.....</b>	<b>8</b>
1-3-1- Toxicité par les rejets industriels.....	8
1-3-2- Toxicité par les colorants alimentaires.....	9
<b>1-4- Méthodes de traitement des colorants .....</b>	<b>10</b>
1-4-1- Méthodes physiques .....	11
1-4-2- Méthodes chimiques .....	12
1-4-3- Méthodes biologiques.....	13
<b>I-2- LA PHOTOCHEMIE : PHOTOLYSE ET PROCEDES D'OXYDATION AVANCES.....</b>	<b>14</b>
<b>2-1-Introduction.....</b>	<b>14</b>
<b>2-2- Principes de la photochimie.....</b>	<b>15</b>
2-2-1-Spectre lumineux.....	15
<b>2-3-Lumière et énergie d'excitation.....</b>	<b>15</b>
2-3-1- Absorption de la lumière .....	15
2-3-2 - Spectre d'absorption.....	18
<b>2-4-Les procédés d'oxydation avancée.....</b>	<b>18</b>

<b>I-3- METHODE DE DEGRADATION DE POLLUANTS EN MILIEU HOMOGENE.....</b>	<b>20</b>
<b>3-1- Photolyse directe UV.....</b>	<b>20</b>
<b>3-2- Photooxydation : Mode de réactivité du radical <math>\bullet\text{OH}</math>.....</b>	<b>20</b>
<b>3-3- Constantes cinétiques de réactions entre les <math>\bullet\text{OH}</math> et les composés organiques.....</b>	<b>22</b>
<b>3-4-Procédé <math>\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}</math>.....</b>	<b>24</b>
a) Photolyse du peroxyde d'hydrogène.....	24
b) Rendement quantique et mécanisme de la photodégradation du peroxyde d'hydrogène.....	25
c) Application du procédé $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ à la dégradation de composés organiques.....	27
<b>3-5-Oxydation par le réactif de Fenton (<math>\text{H}_2\text{O}_2+\text{Fe}^{2+}</math>).....</b>	<b>29</b>
3-5-1-Introduction.....	29
3-5-2- Propriétés physico-chimiques du fer (II).....	29
3-5-3- Principaux mécanismes de l'action du Fer (II) sur le $\text{H}_2\text{O}_2$ .....	30
3-5-4- Oxydation des composés organiques par le réactif de Fenton.....	31
<b>3-6- Procédé de photo- Fenton (Couplage <math>\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{UV}</math>).....</b>	<b>32</b>
<b>CHAPITRE II : TECHNIQUES EXPERIMENTALES</b>	
<b>II-1- Introduction.....</b>	<b>34</b>
<b>II-2- Caractéristique physico-chimiques du Vert de méthyle.....</b>	<b>34</b>
<b>II-3- Produits chimiques utilisés.....</b>	<b>35</b>
<b>II-4- Dispositif d'irradiation.....</b>	<b>35</b>
a) Irradiation monochromatique à 254 nm .....	35
b) Irradiation polychromatique ( $300\text{ nm} < \lambda_{\text{irr}} < 450\text{ nm}$ ) .....	36
c) Irradiation monochromatique à 365 nm.....	37
d) Irradiation monochromatique à 310 nm.....	38
<b>II-5- Méthodologie expérimentale.....</b>	<b>39</b>
II-5-1- Préparation des solutions.....	39
II-5-2- Processus de la photochimie.....	40
<b>II-6- Mode d'analyse.....</b>	<b>40</b>
II-6-1- pH métrie.....	40

II-6-2- Analyse par spectrophotométrie UV/visible.....	40
II-6-3- Etalonnage.....	40
<b>CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS</b>	
<b>III-1- Introduction.....</b>	<b>42</b>
<b>III-2- Etude spectrale du Vert de méthyle, du peroxyde d'hydrogène (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) et du Persulfate.....</b>	<b>42</b>
III-2-1- Spectre UV/visible du VM.....	42
III-2-2- Spectre du peroxyde d'hydrogène et du persulfate.....	43
<b>III-3- Etude photochimique du Vert de méthyle en milieu homogène.....</b>	<b>44</b>
<b>III-3-1- Photolyse directe du VM à 254nm.....</b>	<b>44</b>
3-1-1- Influence de la concentration initiale du VM.....	44
3-1-2- Influence du flux lumineux.....	47
3-1-3- Influence des sels.....	49
3-1-3-1- sels monovalents.....	49
3-1-3-2- sels bivalents .....	55
3-1-4 : Influence de pH .....	61
<b>III-3-2 - Photolyse directe du VM à 310.....</b>	<b>61</b>
3-2-1- Influence de la concentration initiale sur la photolyse directe.....	61
3-2-2- Influence du flux lumineux .....	62
3-2-3 - Influence de pH .....	63
3-2-4 -Influence des sels .....	64
<b>III-3-3 - Photolyse directe du VM à 365 nm .....</b>	<b>67</b>
3-3-1- Photolyse directe du VM à 365 nm monochromatique.....	67
3-3-2 - Photolyse directe du VM à 365 nm polychromatique .....	67
3-3-2-1- Influence de la température sur la photolyse du VM 25ppm à 365 nm.....	68
<b>III-3-4 - Etude comparative de la photolyse du VM à 254 nm et 365nm .....</b>	<b>68</b>
<b>III-3-5 - Photooxydation de VM par le procédé H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV à 254nm.....</b>	<b>69</b>
3-5-1 - Etude thermique du mélange (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -VM) .....	69
3-5-2 -Etude photochimique du mélange (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> -VM).....	71
3-5-2-1 - Influence de la concentration en H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	71
3-5-2-2- Optimisation de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> au cours de la photooxydation.....	73
3-5-2-3- Contribution relative de la photolyse directe et de la	

photooxydation en présence de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	74
3-5-2-4- Influence de la concentration initiale du Vert de méthyle.....	76
3-5-2-5- Influence de l'intensité lumineuse .....	78
3-5-2-4- Influence des alcools .....	79
<b>III-3-6- Phototransformation de Vert de méthyle par le procédé S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>/UV à</b>	
<b>254nm</b> .....	80
3-6-1- Etude thermique du mélange (S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>2-</sup> – VM).....	80
3-6-2 - Etude de la phototransformation du VM par S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>2-</sup> /UV.....	81
3-6-2-1- Aspect photochimique du persulfate .....	81
3-6-2-2- Influence de la dose de S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>2-</sup> dans le processus de décoloration de la solution du VM .....	82
3-6-2-3 : Etude comparative de la photooxydation du VM par les deux systèmes H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV et S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>2-</sup> /UV.....	83
Conclusion.....	84
<b>III-3-7- Dégradation du VM par la réaction de Fenton et de Photo-Fenton ...</b>	85
3-7-1- Formation du complexe (VM- Fe <sup>2+</sup> ).....	85
3-7-2- Oxydation du VM par le réactif de Fenton (Fe <sup>2+</sup> / H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ).....	86
3-7-2-1 – Influence du rapport [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] / [Fe <sup>2+</sup> ] ; [Fe <sup>2+</sup> ]=10 <sup>-3</sup> M.....	86
3-7-3- Oxydation par le réactif de Photo-Fenton (procédé Fe <sup>2+</sup> / H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV).....	87
3-7-3-1- Influence du rapport [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] <sub>0</sub> / [Fe <sup>2+</sup> ] <sub>0</sub> sur la photooxydation du VM à 254 nm.....	87
3-7-3-2- Influence du rapport [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] <sub>0</sub> / [Fe <sup>2+</sup> ] <sub>0</sub> sur la photooxydation du VM à 365 nm.....	89
3-7-3- 3- Influence de la longueur d'onde d'irradiation.....	89
3-7-3-4- Etude comparative des deux procédés Fenton et photo- Fenton à 254 nm.....	90
Conclusion.....	92
<b>III-3-8- Dégradation du VM par la réaction de like Fenton et de Photo</b>	
<b>like –Fenton</b> .....	92
3- 8-1- Oxydation du vert de méthyle par le procédé like Fenton.....	92
3 - 8-2- Oxydation du vert de méthyle par le procédé photo like Fenton.....	93
3-8-2-1- Influence du rapport [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] <sub>0</sub> / [Fe <sup>3+</sup> ] <sub>0</sub> sur la photooxydation du VM à 254 nm.....	93



3-8-2-2- Influence du rapport $[H_2O_2]_0 / [Fe^{3+}]_0$ sur la photooxydation du VM à 365 nm .....	95
3-8-2-3- Influence de la longueur d'onde d'irradiation.....	95
3- 8 -3- Comparaison entre les deux procédés like Fenton et photo like Fenton.	96
Conclusion.....	97
<b>III-3-9- Comparaison de l'efficacité des différents procédés étudiés.....</b>	<b>98</b>
<b>CONCLUSION GENERALE.....</b>	<b>100</b>
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....</b>	<b>103</b>

***INTRODUCTION  
GENERALE***

L'eau est l'élément central de tous les processus socio-économiques, quel que soit le degré de développement de la société. L'augmentation des activités agro-industrielles engendre une pression grandissante sur les réserves en eau douce de la planète. En effet, ces activités génèrent une grande diversité de produits chimiques qui se déversent dans le cycle de l'eau, mettant en péril le fragile équilibre naturel qui a permis à la vie de se développer sur la terre. Souvent, les substances chimiques contenues dans les eaux usées sont difficilement biodégradables et le manque ou l'insuffisance de systèmes de traitement mène ainsi à leurs accumulations dans le cycle de l'eau.

La protection de l'environnement est devenue ainsi un enjeu économique et politique majeur. Tous les pays du monde sont concernés par la sauvegarde des ressources en eau douce, soit parce qu'ils manquent d'eau, soit parce qu'ils la polluent.

La disparité entre les besoins et la disponibilité de l'eau demande d'imaginer de nouveaux moyens d'acheminement et de traitement pour augmenter la disponibilité des ressources. Il est indispensable de protéger l'eau et il faut pouvoir fournir la quantité nécessaire à la consommation domestique et industrielle, recycler le plus possible les eaux usées et limiter les rejets polluants dans le milieu naturel.

Mieux produire et moins polluer sont les défis auxquels sont confrontés les industriels de tout secteur. Les contraintes sous forme législatives et normatives sont de plus en plus drastiques.

Des industries aussi diverses que la chimie, la pétrochimie, l'agro-alimentaire, le textile, ou la papeterie et les tanneries produisent des effluents très divers qui nécessitent chaque fois des investigations nouvelles et la mise au point de procédés spécifiques.

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

Actuellement, dû au faible éventail de technologies de traitement in situ disponibles pour le traitement d'effluents contenant entre 1 et 10 g/L de DCO, une grande quantité d'industries ne peuvent traiter les eaux usées correctement. Des solutions simples et peu coûteuses sont alors fortement exigées pour que ces dernières puissent remplir les conditions exigées.

Durant la dernière décennie, beaucoup de recherches ont porté sur une nouvelle classe de techniques d'oxydation: les procédés d'oxydation avancée (POA). Ces technologies ont déjà montré leur potentiel dans le traitement de polluants organiques toxiques et "biologiquement récalcitrants". Ces procédés reposent sur la formation in situ des radicaux

hydroxyles  $\bullet\text{OH}$  qui possèdent un pouvoir oxydant supérieur à celui des oxydants traditionnels tels que  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{ClO}_2$  ou  $\text{O}_3$ . Ces radicaux sont capables de minéraliser partiellement ou en totalité la plupart des composés organiques et organométalliques.

Les POAs incluent une variété de types d'oxydation tant en phase homogène qu'en phase hétérogène. Pour la phase homogène nous pouvons citer des systèmes comme :  $\text{Fe(II)}/\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{O}_3/\text{OH}^\cdot$ ,  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ,  $\text{Fe(II)}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ,  $\text{Fe(III)}/\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Fe(III)}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  et pour la phase hétérogène :  $\text{TiO}_2/\text{UV}$ ,  $\text{ZnO}/\text{UV}$ , etc.). Par ailleurs il existe d'autres procédés avancés utilisant l'électricité comme : l'électro-Fenton et la sonolyse.

Afin d'enrichir nos connaissances sur les capacités respectives des POA à décolorer les eaux usées, nous avons choisi le Vert de méthyle, comme un modèle de molécules appartenant à la classe des colorants cationiques. Nous avons fait subir à ce colorant des traitements photochimiques tels que la photolyse directe UV et le POAs ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{UV}$ ,  $\text{Fe(II)}/\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Fe(II)}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ,  $\text{Fe(III)}/\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Fe(III)}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ). Le rendement d'élimination de chaque technique nous permettra de bien situer le degré d'efficacité de chacune.

Donc le travail sera structuré en trois grands chapitres :

- Le premier chapitre, couvrant l'essentiel des données bibliographiques concernant différentes sortes des colorants utilisés dans le domaine alimentaire et textile, un aspect théorique de la photochimie et finalement l'application des POAs dans le traitement des différentes substances toxiques (colorant, pesticide...).
  - Un deuxième chapitre consacré à la mise en œuvre des moyens expérimentaux nécessaires à cette recherche.
  - Un troisième chapitre, consacré à la discussion de tous les résultats expérimentaux.
- A l'issue de ces travaux une conclusion générale incluant les perspectives sera dégagée.

***CHAPITRE I***

***ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE***

## I-1- GENERALITES SUR LES COLORANTS

Dans ce chapitre, nous allons présenter des données bibliographiques sur différents types de colorants appartenant au domaine de l'alimentation et du textile. Nous exposerons également les problèmes de pollution et de santé que peuvent engendrer ces substances ainsi que les traitements qui s'y rapportent.

### 1-1- Historique des colorants

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

L'industrie des colorants synthétiques est née en 1856 quand le chimiste anglais W.H. Perkin, dans une tentative de synthèse de la quinine artificielle pour soigner la malaria, a obtenu la première matière colorante synthétique qu'il appela "mauve" (aniline, colorant basique). Perkin a breveté son invention et a installé une chaîne de production, qui serait bientôt suivie par d'autres. De nouveaux colorants synthétiques commencent à paraître sur le marché. Ce processus a été stimulé par la découverte de la structure moléculaire du benzène en 1865 par Kekulé. En conséquence, au début du 20<sup>ème</sup> siècle, les colorants synthétiques ont presque complètement supplantés les colorants naturels [1]. La production mondiale des colorants synthétiques est estimée à 700 000 tonnes/an en 1991 [2] (pas de données récentes sur la production actuelle).

On dénombre environ 8000 colorants synthétiques chimiquement différents, répertoriés dans le Colour Index [3] sous 40000 dénominations commerciales. Chaque colorant y est classé sous un nom de code indiquant sa classe, sa nuance ainsi qu'un numéro d'ordre (par exemple : CI Acide Orange 7)

Tous les composés aromatiques absorbent l'énergie électromagnétique mais seulement ceux qui ont la capacité d'absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm) sont colorés.

En outre, les colorants consistent en un assemblage de groupes chromophores (groupes aromatiques conjugués (liaison  $\pi$ ), comportant des liaisons non liantes (électron n) où des complexes de métaux de transition), auxochromes et de structures aromatiques conjuguées (cycles benzéniques, anthracène, perylène, etc.).

Lorsque le nombre de noyau aromatique augmente, la conjugaison des doubles liaisons s'accroît et le système conjugué s'élargit. L'énergie des liaisons  $\pi$  diminue tandis que l'activité des électrons  $\pi$  où 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 p, la molécule absorbe dans les grandes longueurs d'onde et donne des couleurs plus foncées [4]. Les chromophores et auxochromes habituels sont résumés dans le tableau I-1 [5].

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

<i>Groupes chromophores</i>	<i>Groupes auxochromes</i>
Azo (-N=N-)	Amino (-NH <sub>2</sub> )
Nitroso (-NO ou -N-OH)	Méthylamino (-NHCH <sub>3</sub> )
Carbonyl (=C=O)	Diméthylamino (-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )
Vinyl (-C=C-)	Hydroxyl (-HO)
Nitro (-NO <sub>2</sub> ou =NO-OH)	Alkoxyl (-OR)
Sulfure (>C=S)	Groupes donneurs d'électrons

## 1-2- Classification des colorants

### 1-2-1-Colorants utilisées dans le textile

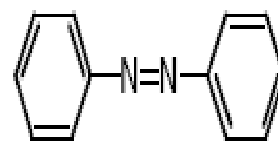
Les principaux de classification les plus couramment rencontrés dans les industries textiles, sont basés sur les structures chimiques des colorants synthétiques et sur les méthodes d'application aux différents substrats (textiles, papiers, cuir, matières plastiques,.....etc.)

#### 1-2-1-1-Classification chimique

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupe chromophore (tableau I-1), ainsi :

##### a. Les colorants azoïques

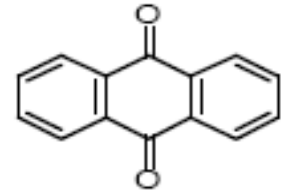
Les colorants "azoïques" sont caractérisés par le groupe fonctionnel azo (-N=N-) unissant deux groupements alkyles ou aryles identiques ou non (azoïque symétrique et dissymétrique).



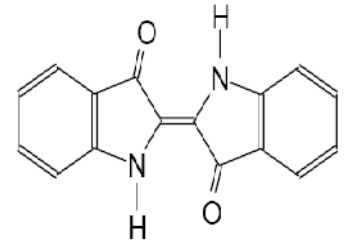
Ces structures qui reposent généralement sur le squelette de l'azobenzène, sont des systèmes aromatiques ou pseudo-aromatiques liés par un groupe chromophore azo.

**b. Les colorants anthraquinoniques**

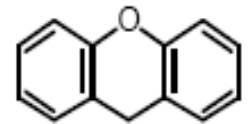
D'un point de vue commercial, ces colorants sont les plus importants après les colorants azoïques. Leur formule générale dérivée de l'anthracène montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amines.

**c. Les colorants indigoïdes**

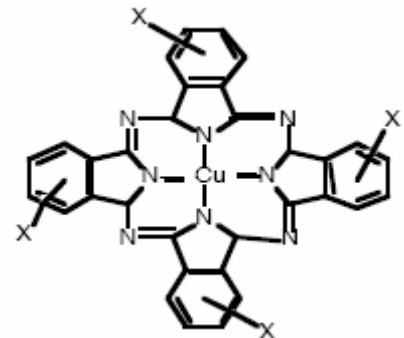
Ils tirent leur appellation de l'Indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues sélénié, soufré et oxygéné du Bleu Indigo provoquent d'importants effets hypsochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise.

**d. Les colorants xanthènes**

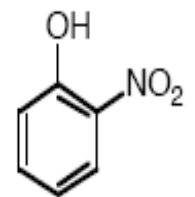
Ces colorants sont dotés d'une intense fluorescence. Le composé le plus connu est la fluorescéine. Peu utilisé en tant que teinture, leur faculté de marqueurs lors d'accident maritime où des traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines est malgré tout bien établie

**e. Les phtalocyanines**

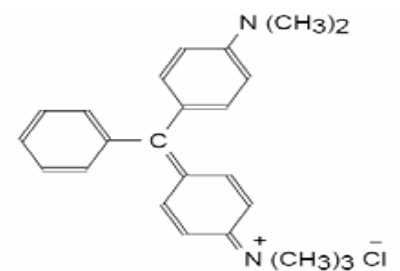
Ils ont une structure complexe basée sur l'atome central de cuivre. Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.).

**f. Les colorants nitrés et nitrosés**

Ces colorants forment une classe très limitée en nombre et relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés, du fait de leur prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro (-NO<sub>2</sub>) en position ortho d'un groupement électrodonneur (hydroxyle ou groupes aminés).

**g. Les colorants triphénylméthanés**

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





les hydrocarbures fondamentaux d'où dérivent toute une série de matières colorantes.

### **1-2-2-2-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 :

#### **a- Les colorants acides ou anioniques**

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

#### **b- Les colorants basiques ou cationiques**

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

#### **c- Les colorants de cuve**

Ils sont insolubles et doivent être transformés en leucodérivés par réduction alcaline. La teinture se termine par la réoxydation, in situ, du colorant sous sa forme insoluble initiale. De plus, réputés pour leur bonne résistance aux agents de dégradation, ils sont encore utilisés, à l'image de l'indigo, pour la teinture des articles jean ou daim.

#### **d- Les colorants directs**

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

**e- Les colorants à mordants**

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

**f- Les colorants réactifs**

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

**g- Les colorants développés ou azoïques insolubles**

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

**h- Les colorants dispersés**

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

**1-2-2-Colorants utilisées dans l'alimentation**

Etant donné l'emploi massif de colorants dans l'alimentation (particulièrement les azoïques) et devant les risques de toxicité qu'ils peuvent engendrer chez l'être humain, les pouvoirs publics se sont attachés à légiférer leur utilisation et à les classifier. Ainsi, depuis longtemps, un effort a été consenti dans le but d'établir une classification des différents colorants. La plus ancienne est la C.X-Rose Colour Index de 1924; est apparue ensuite celle de shültz en 1931 et enfin celle de la D.F.G en 1957. Actuellement, les pays de la communauté européenne ont intégré les colorants dans la classification générale des additifs. Ils sont numérotés de 100 à 199 et sont précédés des deux lettres CE (par exemple CE.100 à 199).

Cependant, cette classification ne tient compte que des colorants utilisés actuellement ou depuis peu de temps. Leur utilisation touche des domaines tels que [6] :

- La confiserie pour les bonbons, dragées, pâtes de fruits.
- La liqueur telles que les liqueurs vertes, mauves, roses, etc....
- La pâtisserie tant pour les gâteaux et les tartes que pour les biscuits secs.
- La siroperie et la limonaderie.
- La fromagerie, le beurre et la margarine (coloration en jaune).

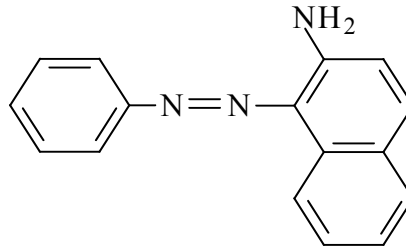


Figure I-1 : Structure chimique du Jaune AB

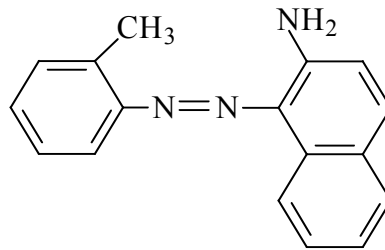


Figure I-2 : Structure chimique du Jaune OB

### 1-3- Toxicité des colorants

#### 1-3-1- Toxicité par les rejets industriels

Les rejets d'effluents des industries textiles, chargés en colorants, dans les rivières, peuvent nuire considérablement aux espèces animales, végétales ainsi qu'aux divers micro-organismes vivant dans ces eaux. Cette toxicité, donc, pourrait être liée à la diminution de l'oxygène dissout dans ces milieux. Par ailleurs, Leur très faible biodégradabilité, due à leur poids moléculaire élevé et à leurs structures complexes, confère à ces composés un caractère toxique pouvant être élevé ou faible. De ce fait, ils peuvent persister longtemps dans ce milieu, engendrant ainsi des perturbations importantes dans les différents mécanismes naturels existant dans la flore (pouvoir d'auto épuration des cours d'eau, inhibition de la croissance des végétaux aquatiques...) et dans la faune (destruction d'une catégorie de poissons, de microorganismes...).

Dans ces conditions la dose létale (DL50) reste le meilleur paramètre pour évaluer les effets toxiques causés par ces déversements. Ainsi, une DL50 signifie la mort de 50% des espèces animales testées en expérimentation [7].

Les données bibliographiques ont mentionné que :

- Les algues peuvent être inhibés (à 35%) ou stimulés (à 65%) par les rejets d'effluents dans les industries textiles. Ces résultats ont été obtenus lors des prélèvements effectués sur la coté Est des U.S.A [7-8].
- Le colorant "noir de l'uxanthol G" est très nocif pour les jeunes guppies à la concentration de 5mg/l. [7-9].
- La fuchsine inhibe la croissance des algues et des petits crustacés pour des concentrations minimales de 1mg/l et 20mg/l respectivement [4-9].
- Le bleu de méthylène est toxique pour les algues et les petits crustacés à partir des concentrations de 0,1 mg/l et 2 mg/l respectivement [4-9].
- Le bleu de victoria, le violet de méthyle, le noir anthracite BT et le vert diamant sont très toxiques pour la faune et la flore à partir de concentrations de 1mg/l [9].
- Les colorants cationiques (ou basiques) sont généralement très toxiques et résistent à toute oxydation. En effet, d'autres études ont montré que le colorant cationique (sandocryl orange) est très toxique pour les micro-organismes. En effet, après un temps de contact de 5 jours, le taux d'inhibition a été de l'ordre de 96,5%. Ce taux, est cependant plus faible avec le colorant acide, le Lanasyn Black (32,8%) et pratiquement nul avec un autre colorant de cette même famille, le sandolan [7-10].

Donc, le traitement des effluents chargés en colorants s'avère indispensable pour la sauvegarde de l'environnement.

### **1-3-2- Toxicité par les colorants alimentaires**

L'emploi des colorants dans l'industrie alimentaire, particulièrement les synthétiques, se pose depuis plus d'un siècle. L'histoire a montré que l'usage de ces produits répondait à des considérations socio-psychologiques (l'homme a cherché toujours à se vêtir et à se nourrir selon ses goûts) et économiques. Pour ce dernier point, il faut signaler que le profit qui est pratiquement l'unique objectif du producteur, a poussé ce dernier à intégrer plusieurs colorants dans les divers procédés de fabrication des aliments. Ceci a engendré des problèmes de santé à l'être l'humain, à cause de la toxicité de ces composés. Les exemples qui vont être cités illustrent bien ce fait [6].

LOCK (1959) a montré l'existence d'une réaction à la tartrazine. Quelques années plus tard, JUHLIN (1972) a relevé des cas d'asthme et d'éruptions cutanées (urticaires) en présence de tartrazine. GATELAIN(1977) a signalé des syndromes d'allergie digestive à la suite de la consommation d'aliments contenus dans ce colorant.

L'erythrosine est un colorant utilisé abondamment pour colorer les confiseries de toutes sortes. CLEMENT a montré que ce composé a provoqué des cas importants d'allergie

chez les personnes sensibles et chez celles qui en font un large produit de consommation (les enfants par exemple).

Le Jaune AB et le Jaune OB utilisés dans la coloration du beurre et de la margarine sont assez toxiques. Ils se manifestent par certains symptômes tels que :

- Irritation du tube digestif.
- Diminution de la croissance.
- Augmentation du poids des reins et du foie.

Les colorants cationiques qui peuvent également exercer des actions néfastes sur l'organisme humain :

- Le bleu de méthylène peut entraîner des cas d'anémie après une absorption prolongée.
- Les dérivés du triphénylméthane provoquent l'eczéma et des troubles gastriques (diarrhées).

Une des plus graves conséquences de l'usage des colorants synthétiques réside en des effets cancérigènes suite à leur ingestion répétée. Ainsi, beaucoup de ces dangereux composés ont été mis en évidence après une expérimentation rigoureuse sur les animaux.

Nous citons quelques exemples :

Les colorants azoïques, le rouge écarlate, le soudan III, l'orange SS (orange gras TX), l'amarante, le jaune AB, le jaune OB, le rouge ponceau, le soudan I, le rouge citrus etc....

Les dérivées du triphénylméthane tel que la verte lumière SF, le vert solide, le vert guinée, le bleu patenté (V), le violet cristallisé etc. ...

Les dérivées du diphenylamine comme l'auramine

Les dérivées de la phtaléine comme l'éosine, la fluorescéine, la rhodamine B etc. ...

Il convient de mentionner que les techniques d'innocuité pratiquées sur les animaux ne permettent pas de détecter les prédispositions de certains colorants à provoquer des réactions allergiques ou d'autres effets toxiques, indépendamment des effets cancérigènes.

#### **1-4- Méthodes de traitement des colorants**

Des quantités plus ou moins importantes de colorants sont rejetées dans l'environnement. Ceci est dû en grande partie au degré de fixation des colorants aux fibres cellulosiques. Le tableau I-2 résume l'estimation des degrés de fixation des différents colorants aux fibres de textile.

**Tableau I-2** : Estimation des degrés de fixation de différents colorants aux fibres de textile [11].

Classe de colorant	Degré de fixation (%)	Fibre utilisée
Acide	80-93	Laine, nylon
Azoïque	90-95	Cellulose
Basique	97-98	Acrylique
De cuve	80-95	Cellulose
Direct	70-95	Cellulose
Dispersé	80-92	Synthétique
Réactif	50-80	Cellulose
Soufré	60-70	Cellulose

Des systèmes technologiques pour l'élimination des polluants organiques tels que les colorants sont actuellement bien maîtrisés à l'échelle du laboratoire et appliqués à grande échelle incluant les traitements physiques (adsorption, les technologies membranaires et les procédés de séparation solide-liquide: précipitation, coagulation, floculation et décantation), chimiques (résine échangeuse d'ions, oxydation par: oxygène, ozone, oxydants tels que NaOCl, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, réduction (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), ...) et biologiques (traitement aérobie et anaérobie). Les techniques de dépollution des eaux usées chargées des colorants les plus importants, sont brièvement discutés dans les sections qui suivent.

#### **1-4-1-Méthodes physiques**

##### **1-4-1-1-Adsorption sur charbon actif**

Le charbon actif ou d'autres matériaux adsorbants peuvent être utilisés pour éliminer plusieurs colorants des eaux usées. Comme les colorants ne sont pas tous ioniques, la plupart des adsorbants ne peuvent pas réduire tous les colorants. Le charbon actif, adsorbant le plus communément utilisé pour la réduction de la couleur (à cause de sa capacité d'adsorption élevée), est capable d'adsorber la plupart des colorants [12-14].

Toutefois, cette technique ne résout pas le problème, elle ne fait que déplacer la pollution de l'état liquide à l'état solide. De plus, ces techniques, non destructives, nécessitent des opérations postérieures onéreuses de régénération et de post traitement des déchets solides [15].

#### **1-4-1-2- Filtration membranaire**

La filtration sur membrane pilotée par pression hydraulique se décline en microfiltration, ultrafiltration, nanofiltration et osmose inverse. Parmi les quatre types de procédés, la nanofiltration et l'osmose inverse sont les plus adaptés à la réduction partielle de la couleur et des petites molécules organiques [16], mais l'osmose inverse reste la plus répandue [17]. 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" [18]. L'ultrafiltration ne s'applique qu'à la réduction de la DCO et des solides en suspension [19] et ne se montre réellement efficace qu'en combinaison avec la coagulation/floculation.

#### **1-4-1-3- Coagulation/floculation**

La coagulation/floculation est souvent appliquée pour le traitement des eaux usées de l'industrie de textile pour enlever davantage la demande chimique en oxygène (DCO) et la couleur avant d'un traitement biologique. Elle peut aussi être utilisée comme procédé principal de traitement [20]. Ce procédé est basé sur l'addition d'un coagulant qui va former des floes avec les polluants organiques. Ces floes sont ensuite éliminés par décantation et filtration.

Les principaux coagulants utilisés pour déstabiliser les particules en suspension et produire des floes, sont : le sulfate d'aluminium (alun)  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ , l'aluminate de sodium  $\text{NaAlO}_2$ , le chlorure ferrique  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , le sulfate ferreux  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , le sulfate ferrique  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ . Toutefois, ce procédé génère des quantités énormes de boues en fin de traitement, ce qui nécessite des investissements supplémentaires pour leur traitement en vue de valorisation.

#### **1-4-2- Méthodes chimiques**

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

- les procédés classiques d'oxydation chimique
- les procédés d'oxydation avancée (cette partie sera traitée en détail dans le paragraphe (2-4).

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

- Cl<sub>2</sub>: représente un oxydant moyennement fort et est utilisé pour le traitement des eaux usées ou plutôt pour la désinfection comme l'ozone. En revanche, ils présentent l'inconvénient de produire des sous produits halogénés cancérigènes pour l'homme;
- O<sub>2</sub>: il est considéré comme un oxydant modéré, le coût tolérable de ce procédé le rend fréquemment choisi;
- H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: il est considéré parmi les oxydants les plus appropriés et les plus recommandés pour une grande variété de procédé, utilisé avec ou sans catalyseur. Toutefois, l'utilisation de cet oxydant seul n'est pas efficace pour la plupart des produits organiques;
- O<sub>3</sub>: c'est un oxydant très fort qui a presque le même avantage que l'oxygène ou le peroxyde d'hydrogène. Le problème majeur lié à l'utilisation de cet oxydant est son instabilité, d'où la nécessité de production sur le site.

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

### **1-4-3- Méthodes biologiques**

Basé sur les micros organismes en milieu aérobie (présence d'oxygène) ou anaérobie (absence d'oxygène), le traitement biologique est une méthode qui pourrait être nécessaire à la dégradation de composés organiques synthétiques tels que les colorants. Ce procédé peut conduire soit à une biodégradation totale avec formation de CO<sub>2</sub> et de H<sub>2</sub>O, soit à une biodégradation incomplète, pouvant aboutir à un composé ayant une structure différente du parent produit. Cependant, les colorants synthétiques utilisés dans le textile se sont avérés résistants à la biodégradation [7]. Une décoloration de l'ordre de 22% a été obtenue par traitement biologique pour des colorants employés dans la teinture des fibres polyester et du coton [7].

Le traitement biologique est souvent caractérisé par des mesures de la D.B.O (demande biologique en oxygène) et de la D.C.O (demande chimique en oxygène). Ainsi, en situation d'anaérobie, le rendement d'élimination est de 80% pour la D.C.O dans le cas des effluents chargés (0,8kg/m<sup>3</sup>). Ce rendement n'est que de 50% pour des effluents encore plus chargés [7].

Toutefois, il convient de signaler, qu'une élimination totale de certains colorants a pu être obtenue, en utilisant une bactérie du type "Aeromonas hydrophila Var.24B". Cependant, ce microorganisme est sensible vis-à-vis des colorants contenant les groupements COOH [7-



10]. Des travaux récents menés sur l'élimination de colorants industriels rouges, bleus et jaunes (structure et poids moléculaire inconnues) par biodégradation sur boue activée, ont permis de montrer que l'élimination de ces substrats, par le procédé biologique, est insignifiante devant celle de POAs.

## **I-2- LA PHOTOCHEMIE : PHOTOLYSE ET PROCEDES D'OXYDATION AVANCES.**

### **2-1-Introduction**

La photochimie, étudie les modifications chimiques provoquées par la lumière dans une molécule donnée. Ceci se traduit par l'interaction entre les molécules d'un composé et les particules de la lumière ou photons, ainsi que par les transformations physiques et chimiques qui résultent de cette interaction.

D'après la première loi de la photochimie, celle de Grotthuss-Draper, une substance chimique doit absorber la lumière pour qu'une réaction photochimique puisse avoir lieu. En d'autres termes, les molécules qui n'absorbent pas la lumière à une fréquence donnée ne subissent aucune réaction photochimique lorsqu'elles sont irradiées à cette fréquence. D'après la seconde loi de la photochimie, la loi Stark-Einstein, chaque photon de lumière absorbé par un système chimique n'active qu'une seule molécule dans la réaction photochimique. Cette loi, également connue comme la loi de la photo-équivalence, fut énoncée par Albert Einstein, à l'époque où la théorie quantique de la lumière était développée entre autres, par le physicien allemand Max Planck et le physicien français Louis de Broglie. D'après une loi apparentée, l'importance de la photo- réaction est directement proportionnelle au produit de l'intensité lumineuse mise en jeu et du temps d'éclairement.

Pour obtenir la dégradation d'une large gamme de composés organiques à caractères polluants (pesticides...), il existe plusieurs moyens. Un de ces moyens que nous avons choisi est d'utiliser le rayonnement UV directement ou, dans certains cas, de le coupler au peroxyde d'hydrogène ou à des semi-conducteurs. Dans ces deux derniers cas, ce genre de combinaison porte le nom de procédés d'oxydation avancés. Ces procédés sont basés essentiellement sur des réactions d'oxydation initiées par les radicaux  $\text{OH}^\bullet$  produits in situ par ces systèmes. D'une manière générale, il existe différentes voies de production de ces entités : à partir de voies non photochimiques ( $\text{O}_3 / \text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{O}_3 / \text{OH}^-$ ,  $\text{Fe (II)} / \text{H}_2\text{O}_2$ , ultra sons) et photochimiques ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ,  $\text{Fe (III)} / \text{UV}$ ,  $\text{TiO}_2 / \text{UV}$ ,  $\text{O}_3 / \text{UV}...$ ). Dans cette partie, nous allons exposer, à partir de données bibliographiques, des notions fondamentales de photochimie, le mode de réactivité des radicaux  $\text{OH}^\bullet$  vis-à-vis des composés organiques aliphatiques et des composés

aromatiques et enfin, leur application à la destruction d'une variété de polluants (pesticides et colorants) tant en milieu homogène qu'en milieu hétérogène.

## 2-2-Principes de la photochimie

### 2-2-1-Spectre lumineux

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

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

Le spectre de la lumière UV se divise en trois parties comme illustré à la (figure I-8)

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

**Figure I-3** : Spectre des rayons Ultraviolet et leurs effets. (FERRERE 1983). [21].

## 2-3-Lumière et énergie d'excitation

### 2-3-1- Absorption de la lumière

L'interaction d'une radiation électromagnétique et d'une molécule peut conduire à l'absorption d'un photon par cette molécule. On observe alors le passage d'un électron d'une orbitale occupée sur une autre libre et la création d'un état électro- magnétiquement excité. Cet état n'apparaît que lorsque l'énergie du photon absorbé est au moins égale à la différence d'énergie entre la plus haute orbitale occupée et la plus basse orbitale vacante de la molécule.

Il existe deux états électro- magnétiquement excités dans une molécule, ils sont définis par un nombre extrêmement important: le spin total de tous les électrons S. Ce spin est obtenu par la sommation appropriée des vecteurs des moments de spin de ces électrons. On utilise alors la notion de multiplicité de spin  $M = 2S + 1$

Les espèces, pour lesquelles tous les électrons ont leurs spins appariés, ont un spin total égal à zéro. M est alors égal à 1. Ces états sont dits singulets (S). Si dans l'état excité, deux électrons sont non appariés et ont des spins parallèles, alors S=1 et la multiplicité du spin M=3. L'espèce porte alors le nom d'état triplet (T). Les états excités triplets sont possibles pour des espèces ayant un état fondamental singulet.

Le niveau d'énergie de l'état singulet est supérieur à celui de l'état triplet dans la mesure où ce dernier est obtenu à partir du premier après renversement du spin. La valeur de l'énergie transportée par un quantum de radiation (photon) est donnée par la relation de PLANCK :

$$E = h\nu = \frac{hC}{\lambda} \quad (\text{J.Photon}^{-1})$$

h : Constante de PLANCK  $h=6,62.10^{-34} \text{ J.sec}^{-1}$ .

C : Célérité de la lumière  $C=3.10^8 \text{ m.sec}^{-1}$ .

$\lambda$  : Longueur d'onde de la radiation (m).

$\nu$  : Fréquence de la radiation ( $\text{m}^{-1}$ ).

L'énergie d'excitation de chaque particule absorbée est la même que celle de l'énergie du quantum donnée par la relation de PLANCK.

L'énergie est d'une mole de quantum ou de photon (1 EINSTEIN) de longueur d'onde définie par la relation suivante :

$$E = N h C / \lambda \quad (\text{KJ. mol}^{-1})$$

N : Nombre d'AVOGADRO ( $N=6,023.10^{23}$ ).

Pour une longueur d'onde exprimée en nm, l'équation ci-dessus devient :

$$E = \frac{1,20.10^5}{\lambda} \quad (\text{KJ.Einstein}^{-1})$$

Cette relation montre que les rayons ultra-violets sont des radiations relativement énergétiques entre 200 et 400 nm.

On définit également le flux photonique  $P_0$  comme le nombre de photons émis (n) pendant le temps d'irradiation (t).

$$P_0 = \frac{n}{t} \quad (\text{Einstein.sec}^{-1})$$

(1 Einstein = 1 mole de photons = N photons).

Quand le milieu réactionnel reçoit une radiation, une partie du flux incident  $P_0$  est absorbée ( $P_a$ ), une partie réfléchi ( $P_r$ ) et une partie transmise ( $P_t$ ):

$$P_0 = P_a + P_r + P_t$$

Le rapport du flux absorbé au flux incident est appelé facteur d'absorption ( $\alpha$ ) on définit de même le facteur de réflexion comme étant le rapport entre le flux réfléchi et le flux incident ( $R$ ) et le facteur de transmission interne comme étant le rapport entre le flux transmis et le flux incident ( $T$ ).

$$\alpha = \frac{P_a}{P_0} \quad , \quad R = \frac{P_r}{P_0} \quad , \quad T = \frac{P_t}{P_0}$$

Le facteur de transmission interne d'un milieu homogène, irradié par un faisceau de lumière monochromatique et contenant une seule substance absorbant à la longueur d'onde d'irradiation, est donné par la loi de BEER-LAMBERT [22].

$$T = \frac{P_t}{P_0} = 10^{-\varepsilon l C}$$

$\varepsilon$  : Coefficient d'extinction molaire ( $M^{-1} \cdot cm^{-1}$ ).

$l$  : L'épaisseur irradiée (cm).

$C$  : Concentration de l'espèce qui absorbe (M).

La forme logarithmique de cette équation est souvent employée et le produit  $\varepsilon.l.C$  est appelé densité optique (DO).

$$\text{Log} \frac{P_t}{P_0} = \varepsilon l C = \text{DO}$$

Le domaine d'absorption d'une molécule est caractérisé par son spectre d'absorption. La densité optique en fonction de la longueur d'onde incidente est enregistrée à l'aide du spectrophotomètre. A partir du spectre ainsi tracé, on peut déterminer les longueurs d'onde des maximums d'absorption correspondants et leur coefficient d'extinction molaire.

Ainsi, pour une longueur d'onde précise, il est possible de calculer le coefficient d'extinction molaire ( $\varepsilon$ ). Ce coefficient, pour une substance pure et dans un solvant donné, est une constante à une longueur d'onde donnée ; il est lié à la probabilité d'absorption d'un quantum d'énergie par une molécule à cette longueur d'onde.

Les facteurs d'absorption, de réflexion et de transmission dépendent de la longueur d'onde de la lumière incidente. Si le milieu réactionnel est composé de plusieurs substances absorbant à la longueur d'onde d'irradiation, seule la densité optique suit une loi additive.

Une réaction photochimique nécessite l'absorption, par la molécule, d'une radiation de longueur d'onde appropriée et un état électroniquement excité de la molécule est ainsi créé.

Dans le domaine de longueurs d'onde généralement utilisé en photochimie (200 à 700 nm), l'énergie d'un photon se situe entre  $10^{-18}$  et  $3 \cdot 10^{-19}$  J.photon<sup>-1</sup> soit une énergie comprise entre 600 et 180 KJ.mole<sup>-1</sup>. Dans ce domaine spectral, seules les molécules nécessitant une énergie inférieure à 600 KJ.mole<sup>-1</sup> pourront atteindre un état électroniquement excité.

Un état électroniquement excité correspond donc à un excès d'énergie contenue dans la molécule, il peut être dissipé par plusieurs voies de désactivation.

### 2-3-2 - Spectre d'absorption

La variation de l'énergie électronique s'accompagne généralement d'un accroissement ou d'une diminution des énergies de vibration et de rotation, ce qui entraîne l'apparition d'un système de bandes. Ce système est constitué d'une série de bandes de rotation-vibration superposées à une seule transition électronique.

Un spectre d'absorption est caractérisé par la longueur d'onde ( $\lambda_{\max}$ ) à laquelle le coefficient d'absorption molaire est maximal ( $\epsilon_{\max}$ ).

Le coefficient  $\epsilon$  est une mesure de la probabilité de la transition électronique, Braun A.M., *et al*, (1986).

Le groupement fonctionnel qui absorbe la lumière dans un domaine spectral spécifique (visible ou ultraviolet) est appelé chromophore. Ce domaine peut être déplacé par interaction avec d'autres chromophores de la même molécule ou avec ceux du solvant.

### 2-4- Les procédés d'oxydation avancée

Des méthodes chimiques, et plus récemment électrochimiques, ont été proposées pour, soit transformer les polluants organiques en composés moins toxiques qui pourront par la suite subir un traitement biologique, soit minéraliser totalement ces polluants. Il s'agit, la plupart du temps, des procédés d'oxydation avancée (AOPs pour Advanced Oxidation Process). La particularité de ces procédés tient à la génération dans le milieu aqueux d'entités très réactives et très oxydantes, les radicaux hydroxyles  $\bullet\text{OH}$ . En effet, le radical  $\bullet\text{OH}$  ( $E^\circ = 2,8$  V/ESH à 25°C) est un oxydant plus puissant que le peroxyde d'hydrogène  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $E^\circ = 1,77$  V/ESH à 25 °C) ou l'ozone  $\text{O}_3$  ( $E^\circ = 2,07$  V/ESH à 25 °C).

Le tableau I-3 résume les potentiels d'oxydation des oxydants couramment utilisés en milieu aqueux. Ces valeurs montrent que le radical hydroxyle est l'espèce chimique ayant le pouvoir d'oxydation le plus élevé des oxydants chimiques utilisés en milieu aqueux. Il est d'ailleurs l'espèce chimique la plus oxydante, après le fluor ( $E^\circ = 3,03$  V/ESH à 25 °C).

Les radicaux hydroxyles ont été choisis parmi l'ensemble des oxydants les plus puissants susceptibles d'être appliqués à la dépollution des eaux (tableau I-3), car ils répondent à un ensemble de critères d'exigence :

- ne pas induire de pollution secondaire,
- ne pas être toxique,
- ne pas être corrosif pour les équipements,
- être le plus rentable possible,
- être relativement simple à manipuler.

**Tableau I-3** : Potentiels d'oxydation de quelques oxydants utilisés en milieu aqueux [23].

Oxydant	Potentiel d'oxydation (V/ESH)
<b>•OH</b>	<b>2.80</b>
<b>O<sub>3</sub></b>	<b>2.07</b>
<b>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>	<b>1.77</b>
<b>HO<sub>2</sub></b>	<b>1.70</b>
<b>MnO<sub>4</sub><sup>-</sup></b>	<b>1.67</b>
<b>ClO<sub>2</sub></b>	<b>1.50</b>
<b>Cl<sub>2</sub></b>	<b>1.36</b>
<b>O<sub>2</sub></b>	<b>1.23</b>

Les POAs peuvent être regroupés en cinq catégories :

- (1) Les procédés d'oxydation homogène : Les radicaux sont générés par la réaction de Fenton, ozone à pH élevé ou O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.
- (2) La photolyse homogène UV : ces procédés emploient la photolyse UV de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et/ou O<sub>3</sub> en solution homogène pour générer les radicaux HO•.
- (3) La photocatalyse hétérogène : Une source lumineuse induit des réactions photo-électrochimiques à la surface du photocatalyseur semi-conducteur tel que TiO<sub>2</sub>.
- (4) La radiolyse : Des espèces HO•, H•, sont produites par irradiation de forte énergie (rayon-γ) des solutions à traiter.
- (5) Les procédés électrochimiques d'oxydation : les radicaux sont générés dans le milieu à partir de réactifs formés par électrochimie (Electro-Fenton) ou à partir du solvant aqueux (oxydation anodique de l'eau).

### I-3- METHODE DE DEGRADATION DE POLLUANTS EN MILIEU HOMOGENE

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

#### 3-1- Photolyse directe UV

La photolyse simple consiste en l'irradiation de la matrice par une intensité lumineuse de longueur d'onde judicieusement choisie, afin que l'énergie des photons puisse être absorbée dans le milieu, en particulier par les contaminants à dégrader. En effet, en raison de leur propriété à absorber la lumière UV, de nombreuses molécules sont, soit activées par les photons, soit directement détruites par photolyse.

Le composé oxydé par la photo-excitation initiale (Eq I-1) réagit avec le dioxygène dissous dans l'eau avant d'être transformé en sous-produits (réaction I-2 et I-3).

Cependant, certains produits d'oxydation formés sont parfois plus toxiques que les composés parents [24].

Le traitement des composés organiques par photolyse directe a rapidement été abandonné pour de nombreuses raisons incluant les coûts très élevés de fonctionnement, la faible fiabilité du matériel et les problèmes de maintenance. Mais le principal facteur de ce déclin a été l'arrivée de la chloration jugée plus efficace et plus rentable



#### 3-2-Photooxydation : Mode de réactivité du radical OH•

Une fois produit en milieu homogène (photolyse de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> à 254 nm), le radical hydroxyde OH• est très instable en milieu aqueux et réagit très rapidement et non sélectivement sur la plupart des composés organiques et minéraux. C'est donc une espèce chimique très oxydante qui se caractérise par un potentiel d'oxydation élevé: E° [OH•/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 2,8 BUXTON *et al* 1988). Toutefois dans le cadre de notre travail, nous nous limiterons à exposer seulement le mode de réactivité de ce radical vis-à-vis des composés aromatiques et aliphatiques. Il convient de noter qu'en milieu très basique le radical •OH se dissocie pour donner O•<sup>-</sup> (BUXTON *et al* 1988) :



Ces radicaux sont susceptibles de réagir sur les composés organiques, organométalliques et minéraux, essentiellement par trois types de réaction [25]

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

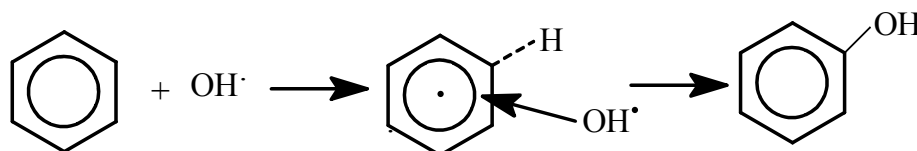
Le radical  $\bullet\text{OH}$  réagit sur ces substances par arrachement d'un atome d'hydrogène. Cette réaction conduit à la formation d'un radical  $\text{R}\bullet$  et d'une molécule



La réactivité de ces composés est liée à certains facteurs comme l'effet inducteur et l'effet de résonance, donc à la position de l'atome d'hydrogène par rapport à un groupement actif comme (-OH, -COOH, -NH<sub>2</sub> etc...). A ce titre ANBAR *et al* [26] ont observé que les alcools ont une vitesse de réaction avec les radicaux  $\bullet\text{OH}$  plus élevée qu'avec les ions carboxylates.

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

Dans ce cas, le radical  $\bullet\text{OH}$  réagit sur le cycle aromatique comme un substituant électrophile en s'additionnant sur les doubles liaisons ; ce qui conduit donc à la formation du radical (DORFMAN *et al*, [27]).



Cette réaction conduit à la formation d'un composé hydroxylé. C'est aussi une substitution électrophile aromatique (ANBAR *et al* [26]) En présence de substituent, l'attaque des radicaux  $\bullet\text{OH}$  se produit de préférence sur les sites ortho ou para et faiblement sur les sites méta (CERCEK, [27]). De plus, cette réactivité varie selon le caractère donneur de ces substituant. Ainsi, en présence de groupements donneurs d'électrons, l'attaque des radicaux  $\text{OH}\bullet$  se produit en grande majorité sur le site para.

### -Par transfert d'électrons (oxydoréduction)



En outre, l'oxydation se déroule suivant un processus assez complexe impliquant plusieurs types de réactions (Tableau I-4):

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



**Tableau I-4 :** Les principales réactions d'oxydation des composés organiques par les radicaux  $\bullet\text{OH}$ .

Réactions	Eq
<i>Initiation:</i>	
$RH + OH\bullet \rightarrow R\bullet + H_2O$	I-5
<i>Propagation:</i>	
$R\bullet + R'H \rightarrow RH + R'\bullet$	I-7
$R\bullet + O_2 \rightarrow ROO\bullet$	I-8
<i>Terminaison:</i>	
$R\bullet + R\bullet \rightarrow R-R$	I-9
$R\bullet + OH\bullet \rightarrow R-OH$	I-10
$OH\bullet + OH\bullet \rightarrow H_2O_2$	I-11

**3-3- Constantes cinétiques de réactions entre les  $\bullet\text{OH}$  et les composés organiques**

Les constantes cinétiques de réaction de radicaux  $\bullet\text{OH}$  sur les substrats organiques ont été estimées à partir des expériences de radiolyse pulsée (génération de radicaux  $\bullet\text{OH}$ ) par la méthode de cinétique compétitive. Elles varient de  $5 \cdot 10^6$  à  $10^{10}$  ( $\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ) à température ambiante (BUXTON *et al*, 1988) (Tableau 1-5).

**Tableau (1-5) :** Constantes cinétiques de réaction des radicaux OH<sup>•</sup> Vis-à-vis des composés organiques aromatiques et aliphatiques.

Composés	Constantes cinétiques (l. mol <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )
Acide formique	1,3 10 <sup>8</sup>
Acide acétique	(9,2-23) 10 <sup>9</sup>
Méthanol	9,7 10 <sup>8</sup>
Formaldehyde	10 <sup>9</sup>
Chloroforme	(5-14) 10 <sup>7</sup>
Dichlorométhane	5,8 10 <sup>7</sup>
Trichlorethylène	(4,0-4,3) 10 <sup>9</sup>
Benzène	(7,8 ± 0,3) 10 <sup>9</sup>
Phénol	(6,6-14) 10 <sup>9</sup>
Chlorobenzène	(1-4,5) 10 <sup>9</sup>
Aniline	(9-14) 10 <sup>9</sup>
Nitrobenzène	3,9 10 <sup>9</sup>
Toluène	3,0 10 <sup>9</sup>
Acide benzoïque	4,3 10 <sup>9</sup>

D'après ce tableau on constate que :

- Les constantes de vitesse obtenues avec les substances aliphatiques insaturées sont plus élevées que celles obtenues avec les substances aliphatiques saturées ;
- Les constantes de vitesse des substances saturées sont plus faibles que celles des substances aromatiques.
- Les constantes de vitesse sont un peu plus élevées en présence de substituant donneurs (-OH, -NH<sub>2</sub>, -Cl) qu'en présence de substituant attracteurs (-COOH, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>) pour les substances aromatiques.

### 3-4- Procédé H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV

Comme il est mentionné au paragraphe 3-2, l'utilisation du rayonnement UV seul n'est pas toujours très efficace pour la dégradation des composés organiques. Un des moyens pour dégrader plus efficacement ces composés et de combiner le rayonnement UV et le peroxyde d'hydrogène. Cette combinaison facilite la dégradation de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pour donner deux radicaux hydroxyles.

En solution aqueuse, le peroxyde d'hydrogène donne naissance à un équilibre acido-basique caractérisé par pK<sub>a</sub> = 11.7



Lorsque le pH est inférieur au pK<sub>a</sub>, la forme moléculaire H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> est prédominante. Par contre à des pH supérieur, c'est la forme anionique HO<sub>2</sub><sup>-</sup> qui prédomine.

#### a) Photolyse du peroxyde d'hydrogène

L'irradiation d'une solution de peroxyde d'hydrogène diluée à 253,7 nm conduit à la formation de radicaux hydroxyles par scission homolytique de la liaison O-O. Ces radicaux peuvent ensuite initier une chaîne de réactions radicalaires (HABER et WILLSTATER, [28]). Donc la photodissociation de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> mène à la formation d'eau et d'oxygène en fin de réaction (Produits finaux). Est une réaction exothermique :



En revanche, le coefficient d'absorption molaire de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> est assez faible dans la région de l'UV (18,6 L mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup>). 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<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et de l'intensité de la lumière UV conduit à un accroissement de la vitesse d'oxydation, car une concentration plus élevée en •OH 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-16).

De plus, le pH de l'eau à traiter doit être contrôlé pour éviter la formation de précipités, susceptibles de réduire l'efficacité du rayonnement UV. Enfin, si l'eau brute comporte des particules en suspension ou des composés colorés, un prétraitement sera nécessaire pour les éliminer avant la photolyse, sinon l'efficacité de celle-ci sera réduite.

Par conséquent, d'un point de vue économique, il peut être plus avantageux dans certains cas de considérer le procédé UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> comme une étape de prétraitement, dont la finalité est l'augmentation de la biodégradabilité en vue d'une biodégradation ultérieure.

### **b) Rendement quantique et mécanisme de la photodégradation du peroxyde d'hydrogène**

La détermination du rendement quantique de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> repose essentiellement sur l'étude cinétique de ce composé ; ce qui nécessite donc la connaissance du flux photonique incident et par conséquent, celle du flux photonique absorbé.

Plusieurs auteurs ont déterminé la valeur de ce rendement ; on peut citer LEA [29], qui a calculé la valeur du rendement quantique à partir d'une loi cinétique du premier ordre d'équation :

$$\frac{-d[H_2O_2]}{dt} = KI_a \quad (I-14)$$

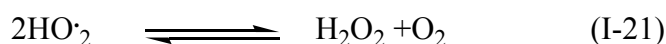
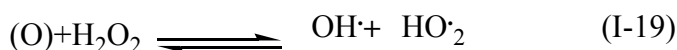
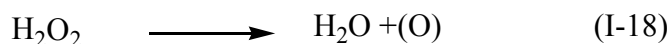
I<sub>a</sub> est le flux photonique absorbé. Pour I<sub>a</sub> > 5.10<sup>-7</sup> Einstein (l<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup>) la valeur du rendement quantique a été de l'ordre de 1,39 ± 0,11). Egalement, HUNT et TAUBE [30] ont calculé le rendement quantique en faisant varier la température et en utilisant une lampe à vapeur de mercure à basse pression dont l'émission principale est à 253,7 nm. Ainsi, ils ont obtenu à 25°C, 0,98 ± 0,05 et 0,76 ± 0,05 à 0° C pour I<sub>0</sub> > 410<sup>-7</sup> ([H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] : 0,017.10<sup>-2</sup> à 0,186 M dans l'eau ou dans une solution perchlorique 10<sup>-2</sup>M Einstein l<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>). Cette variation du rendement quantique a amené ces deux auteurs à considérer que la valeur 1 à 25°C n'est pas celle qui correspond au rendement quantique de la réaction primaire de photolyse de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> :

Deux mécanismes ont alors été suggérés.

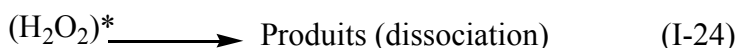
Mécanisme A



Mécanisme B



Pour ces deux mécanismes, le rendement quantique de la réaction initiale de photolyse est égal à la moitié du rendement quantique global de la photodissociation de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Cela peut faire penser à un processus primaire du type suivant :



(Où  $(\text{H}_2\text{O}_2)^*$  est la molécule activée).

Dans ces conditions, HUNT et TAUBE [30] ont montré que le rendement primaire de la réaction correspondant au nombre de molécules dissociées par molécule excitée est de 0,5. Ce qui équivaut à un rendement quantique global de 1. Cette valeur a été confirmée par les travaux de BAXENDALE et WILSON [31], de VOLMAN et CHEN [32]. HUNT et TAUBE [30] qui ont, en outre, mentionné que l'eau et l'oxygène sont des produits primaires de photolyse de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , lesquels sont formés parallèlement aux radicaux hydroxyles ( $\cdot\text{OH}$ ).

Cependant, BUXTON et WILMARTH [33] ont considéré que ces radicaux hydroxyles sont les seuls produits primaires résultant de la photolyse de  $\text{H}_2\text{O}_2$  ce qui a été admis par la suite, dans les autres travaux sur la photodécomposition du peroxyde d'hydrogène. Ils ont donc confirmé un résultat déjà obtenu par HOCHANADEL [34].

### c) Application du procédé H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV à la dégradation de composés organiques

Le procédé H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV a été très utilisé dans le processus d'oxydation de plusieurs composés organiques (aromatiques et aliphatiques). En faisant intervenir les radicaux  $\bullet\text{OH}$ , les résultats obtenus avec ce type de système ont permis d'élucider les divers mécanismes réactionnels se produisant lors de la dégradation de ces organiques et de définir en même temps les conditions optimales (dose de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) pour les utiliser dans le traitement des effluents industriels et des eaux potables.

#### -Dégradation des composés aliphatiques.

Une série de composés organochlorés volatils du type, CH<sub>3</sub>Cl, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CHCl<sub>3</sub> a été dégradée par H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV. Cela a conduit à une minéralisation totale du chlore organique en chlorures. Cependant, il n'a été constaté aucune formation de sous produits chlorés durant le processus (SUNDSTROM *et al*, [35]). Les composés ne possédant pas d'atomes d'hydrogène comme CCl<sub>4</sub> ou C<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub> ne sont pas dégradés par H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV (GUITTONNEAU, [36]).

#### -Dégradation des composés aromatiques

Le système H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV a été efficace dans la dégradation des composés aromatiques et leurs dérivés tels que :

- Benzène, Toluène et Phénol (MANSOUR, [37])
- Chlorophénols (MOZA *et al*, [38])
- Chlorobenzène, chloronitrobenzène et nitrobenzène (GUITTONNEAU *et al*, [39]; NICOLE, [15]).

De plus, ces auteurs ont remarqué que :

- l'oxydation est plus rapide avec H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV qu'en photolyse UV seule
- La minéralisation est totale pour le chlore organique (ce dernier est transformé en chlorures)
- La minéralisation est incomplète pour l'azote organique (ce dernier devrait être transformé en NO<sub>3</sub><sup>-</sup>)
- La dégradation du parent produit conduit à la formation des sous produits aromatiques hydroxylés.

#### -Dégradation des colorants

Comparativement à la photolyse directe UV à 253,7 nm, les procédés H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV ont été plus efficaces dans l'élimination d'une classe de colorants, ceux employés dans le textile.

Pour mesurer l'efficacité de ces procédés, il est utile de présenter quelques résultats de récentes études menées sur la dégradation de quelques colorants cationiques et non cationiques (azoïque). Il a été constaté, cependant, par les différents auteurs, que l'élimination du parent produit a conduit à la formation de plusieurs photo- produits plus toxiques et difficilement dégradables. Divers facteurs comme le pH, la température, la dose de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> peuvent influencer l'efficacité de ce système.

La photolyse du Cristal violet (3 ppm) qui est un colorant de la famille des cationiques en présence de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> conduit à la minéralisation totale de ce dernier après 48 minutes d'irradiations [Fatema A. Alshamsi, *et al* [40]] alors que la photolyse directe pour le même temps d'irradiation conduit à la disparition de 18% seulement de ce colorant.

La photolyse de colorant Bleu de Méthylène (10 ppm) qui est un colorant cationique en présence de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> conduit à la minéralisation totale de ce dernier après 90 minutes d'irradiation [Banat *et al.*, 2005] alors que la photolyse directe pour le même temps d'irradiation conduit à la disparition de 10%.

La photolyse de l'acide orange 7 en présence de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> conduit à la disparition de 93% après à peine 10minutes d'irradiation [Alboye *et al.* 2005].

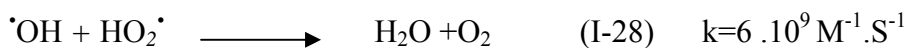
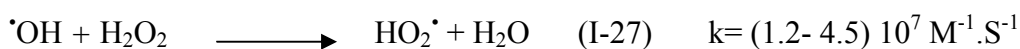
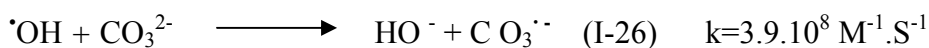
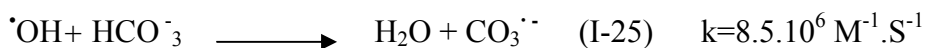
L'oxydation du Jaune Réactif 14 ( $5 \cdot 10^{-4}$  M) par H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ( $10^{-2}$  M) à l'obscurité conduit à une décoloration de 8.5% au bout de 150 minutes, alors que l'exposition du même mélange au rayonnement UV conduit à une décoloration de 88.6% [Myruganandham et Swaminathan, 2006].

Les auteurs de cette étude ont également établi que ce colorant n'est pas photolysable. Le système H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> /UV s'est avéré plus performant que l'irradiation UV où que H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> seul pour dégrader le colorant Noir Réactif 5 (colorant azoïque), selon une étude menée par Lucas et Peres (2006). Ces auteurs ont observé une décoloration de 60% après 180 minutes d'irradiation seule d'une solution ( $10^{-4}$ M), alors que l'action combinée de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et UV conduit à sa disparition totale. Il a été montré que H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> seul n'a pas d'action sur ce colorant.

Les résultats obtenus indiquent globalement que le procédé H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> /UV pourrait s'appliquer avec succès pour la décoloration des colorants acides, basiques, directs et réactifs. Par contre, le procédé s'avéré peu efficace sur les colorants de cuve et les colorants dispersés, en raison probablement de leur faible solubilité [Yang *et al* 1998].

En outre, le procédé présente l'avantage d'éviter la formation de boue, de s'effectuer à température ambiante, et avec la possibilité de la minéralisation quasi-totale du polluant organique.

Parmi les problèmes rencontrés lors de l'application de ce procédé, ainsi d'ailleurs que les autres procédés d'oxydation avancées sur la production des radicaux hydroxyles in situ, on peut citer le piégeage des radicaux par les ions hydrogénocarbonates ( $\text{HCO}_3^-$ ) et carbonate ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) pour former l'anion-radical carbonate ( $\text{CO}_3^{\cdot-}$ ). Par cette réaction, le  $\text{HCO}_3^-$  et le  $\text{CO}_3^{2-}$  inhibent l'action de  $\cdot\text{OH}$  sur les polluants organiques. Et bien que l'anion-radical soit lui-même un oxydant, son potentiel d'oxydation est inférieur à celui du radical hydroxyle. C'est donc un oxydant peu efficace mais qui peut être utile pour la dégradation sélective de mélanges de polluants. A forte concentration, le  $\text{H}_2\text{O}_2$  lui-même peut jouer le rôle d'un inhibiteur en réagissant avec les radicaux hydroxyles pour donner le radical  $\text{HO}_2^{\cdot}$  qui peut à son tour réagir avec  $\cdot\text{OH}$  pour donner  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{O}_2$  [Buxton *et al.*, 1988].



### 3-5-Oxydation par le réactif de Fenton ( $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+}$ )

#### 3-5-1-Introduction

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

Il est nécessaire à la vie de nombreuses espèces et il joue un rôle important dans la biosphère vis-à-vis de l'activité des protéines et des enzymes [41].

Dans le compartiment aquatique, sa concentration peut varier de  $0,2 \text{ nmol.l}^{-1}$  dans les eaux de surface des océans [42] à  $400 \mu \text{ mol.l}^{-1}$  dans les nuages urbains pollués [43]. Dans certaines eaux de ruissellement, particulièrement acides, la concentration peut être plus importante si le sol considéré a une teneur en fer élevée.

#### 3-5-2- Propriétés physico-chimiques du fer (II)

L'hydrolyse de l'ion ferreux peut s'écrire de la façon suivante:





L'hydrolyse conduit à la formation d'une série d'espèces mononucléaires allant de  $\text{FeOH}^+$  à  $\text{Fe}(\text{OH})_4^{2-}$  pour des valeurs de pH comprises entre 7 et 14.

A pH acide, il y a prédominance de l'espèce  $\text{Fe}^{2+}$ . Comme le montre la figure I-4 qui représente la distribution des différentes espèces de fer (II) en fonction du pH.

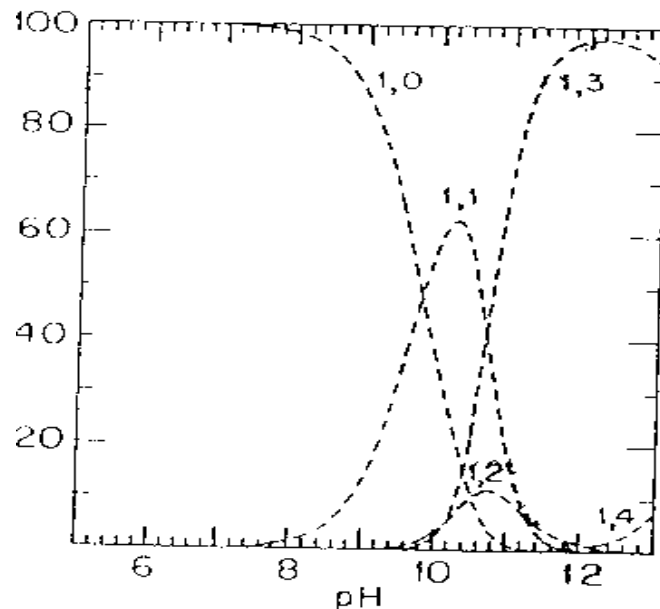


Figure I-4 : Distribution des différentes espèces d'hydrolyse du fer (II) ( $[\text{Fe}^{2+}] = 10^{-3}\text{M}$ ) en fonction du pH [44]

1,0  $\rightarrow \text{Fe}^{2+}$ ; 1,1  $\rightarrow \text{FeOH}^+$ ; 1,2  $\rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2$ ; 1,3  $\rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3^-$ ; 1,4  $\rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_4^{2-}$ .

L'oxydation de l'ion ferreux conduit au fer ferrique qui s'hydrolyse facilement en de nombreuses espèces connues et qui varient avec le pH.

Le potentiel normal d'oxydo-réduction du couple  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  est de 0,78 volts à pH = 0. Ce potentiel est constant tant que l'hydroxyde ferrique ne précipite pas, c'est à dire tant que le pH reste inférieur à une certaine limite  $\text{pH}_2$ , dépendant de la concentration et qui est liée au produit de solubilité  $K_{s2}$  de l'hydroxyde ferrique.

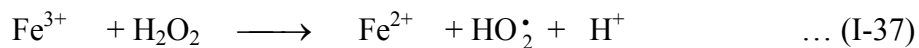
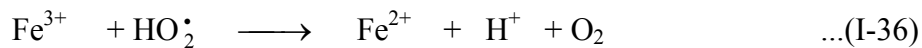
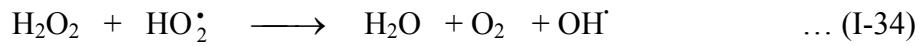
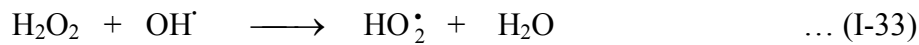
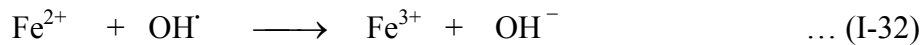
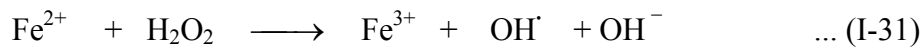
### 3-5-3- Principaux mécanismes de l'action du Fer (II) sur le $\text{H}_2\text{O}_2$

Le réactif de Fenton est formé à partir de la combinaison du fer (II) et du peroxyde d'hydrogène. Il conduit donc à une source de radical hydroxyle. En 1894, Fenton est arrivé à décrire l'action du système fer- $\text{H}_2\text{O}_2$  comme un oxydant puissant de l'acide tartrique [33].

Le mécanisme ainsi proposé par Haber et Weiss [34], admet alors comme première étape de l'action du fer (II) sur le peroxyde d'hydrogène, la réaction suivante:



Pour mieux expliquer ce mécanisme, Barb et al ont proposé une séquence de réactions [36]



Pour des valeurs initiales du rapport  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$  faibles, les étapes (I-31) et (I-32) sont prépondérantes. Lorsque ce rapport augmente, la suite des réactions est déterminée par la compétition entre  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{H}_2\text{O}_2$  pour réagir avec  $\text{OH}^\cdot$  (réactions (I-32) et (I-33)). Avec un rapport  $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}]$  encore plus élevé, c'est à dire lorsque le peroxyde d'hydrogène se trouve en excès, les réactions de  $\text{HO}_2^\cdot$  (Réactions d et e) prédominent et il y a production d'oxygène.

L'efficacité du réactif de Fenton dépend de plusieurs facteurs. Ces paramètres ont été étudiés par divers groupes de recherche, dont les principaux sont : le pH [45-47], la concentration de  $\text{Fe}^{2+}$  [48-49], la concentration de  $\text{H}_2\text{O}_2$  [50-51], la concentration initiale des polluants [52] et la température [53-54].

#### 3-5-4- Oxydation des composés organiques par le réactif de Fenton

L'oxydation par le système  $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{Fe}^{2+}$  produit des radicaux hydroxyles qui ont une très grande affinité électronique. Ces radicaux se caractérisent par leur grande réactivité et leur faible sélectivité; et par conséquent, ils réagissent avec de nombreux composés organiques. Il faut noter que les meilleurs résultats de l'oxydation des composés organiques par le réactif de Fenton, ont été obtenus à des pH acides [38].

L'oxydation du phénol par le système  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$  a été largement étudiée. Sa transformation dans l'eau distillée donne, comme produits intermédiaires de réaction, le catéchol et l'hydroquinone, qui seront par la suite oxydés. D'autre part, l'application du système  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$  au traitement des effluents industriels induit une consommation plus élevée du  $\text{H}_2\text{O}_2$  que dans le cas précédent.

Al Hayek et coll. [55] ont observé que:

- L'introduction d'un groupement sur le cycle aromatique induit une augmentation de la consommation du peroxyde d'hydrogène par les composés aromatiques peu réactifs (le cas des nitrophénols par rapport au nitrobenzène).
- La décomposition du peroxyde d'hydrogène est plus importante avec le phénol qu'avec d'autres composés (nitrobenzène, hydroquinone...).
- Pour un rapport initial de  $[Fe^{2+}] / [polluant] < 0,1$ , la dégradation de certains composés, aromatiques est très lente et elle devient rapide si le rapport est supérieur à 0,2.

Une étude comparative entre l'oxydation des pentachlorophénols (PCP) par le peroxyde d'hydrogène seul et l'oxydation des PCP par le réactif de Fenton a été développée par Sang et al. [56]. Ils ont constaté que pour une concentration de  $10^{-3}$  M de PCP et  $10^{-3}$  M de  $H_2O_2$  ( $[H_2O_2]/[PCP]: 1/1$ ), et  $50 \text{ mg. L}^{-1}$  de  $Fe^{2+}$ , la dégradation des PCP est beaucoup plus rapide que dans le cas du peroxyde d'hydrogène seul.

Récemment, Kouachi et al. [57] ont étudié l'action du réactif de Fenton sur les nitrophénols. Ils ont démontré que lorsque le rapport initial  $[H_2O_2] / [Fe^{2+}] = 0,5$ , la dégradation des nitrophénols ( $5 \times 10^{-4}$  M) est rapide. L'oxydation des trois nitrophénols conduit à la formation des produits intermédiaires hydroxylés qui sont:

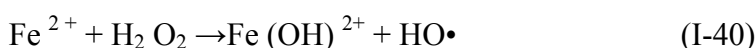
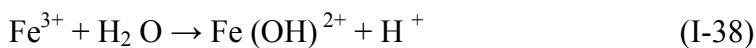
- La nitrohydroquinone et le pyrocatéchol dans le cas du 2-nitrophénol.
- La nitrohydroquinone et le 3-nitropyrocatéchol dans le cas du 3-nitrophénol.
- L'hydroquinone et le 4-nitropyrocatéchol dans le cas du 4-nitrophénol.

### 3-6- Procédé de photo-Fenton (Couplage $H_2O_2/Fe^{2+}/UV$ )

L'irradiation UV du système Fenton favorise la régénération du  $Fe^{2+}$  à partir de la photolyse du  $Fe^{3+}$ . C'est pourquoi, dans certains cas, le système Fenton classique ( $Fe^{2+}/H_2O_2$ ) est mis en oeuvre en présence de rayonnements UV. Plus souvent, le  $Fe^{2+}$  initial est remplacé par du  $Fe^{3+}$  en quantités catalytiques.

Dans les conditions optimales de pH (aux alentours de 3), le fer ferrique s'hydrolyse pour donner principalement  $Fe(OH)^{2+}$ .

L'irradiation UV ( $\lambda > 300 \text{ nm}$ ) d'un tel système permet de générer *in situ* le  $Fe^{2+}$ , qui réagit alors de suite avec le peroxyde d'hydrogène pour produire des radicaux hydroxyles, régénérant ainsi le  $Fe^{3+}$  dans le milieu et le cycle reprend:





La vitesse de la photo-réduction de  $\text{Fe}^{3+}$  ainsi que la vitesse de production du radical  $\bullet\text{OH}$  dépendent de la longueur d'onde d'irradiation et du pH, car chaque espèce de fer ferrique ne présente pas la même photo réactivité.

La production des  $\bullet\text{OH}$  à la fois par la photolyse de  $\text{Fe}^{3+}$  et la réaction de Fenton augmente l'efficacité du procédé. Par contre, la contribution de la photolyse de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (réaction I-49) est négligeable [58], car le peroxyde d'hydrogène absorbe peu les rayonnements UV et visibles. Le complexe  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$  est l'espèce la plus réactive en terme de production de radicaux hydroxyles [59].

La dégradation de la matière organique a lieu grâce aux radicaux hydroxyles produits *in situ* à la fois par photolyse de  $\text{Fe}^{3+}$  et par la réaction de Fenton. La réaction photochimique est l'étape dominante de ce système avec la génération de complexes hydroxoferriques produisant des ions ferreux et des radicaux libres supplémentaires pour dégrader la matière organique.

L'efficacité du procédé photo-Fenton dépend fortement du rapport des concentrations  $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}]$  présent dans la solution, mais aussi du pH de ce dernier [60].

Selon Huaili *et al.* [61], l'augmentation de la concentration de  $\text{H}_2\text{O}_2$  accélère la formation des radicaux hydroxyles, ce qui conduit à une plus grande vitesse de dégradation du colorant acide Eosin Y. Cette augmentation atteint une limite au-delà de laquelle le peroxyde d'hydrogène se décompose et se combine avec les radicaux hydroxyles. Par ailleurs, ils ont montré que la concentration des ions ferreux est limitée par une valeur optimale et qu'au-delà de cette valeur ( $600 \text{ mg}_L^{-1}$ ), le taux d'abattement de la minéralisation du colorant diminue.

Le procédé photo-Fenton a déjà fait ses preuves pour la dégradation de nombreux polluants et semble notamment adapté pour le traitement de substances biorécalcitrantes, comme par exemple les phénols [62, 63], les colorants [61, 64-66] ainsi que les pesticides [60, 67].

***CHAPITRE II***  
***TECHNIQUES EXPERIMENTALES***

## II-1- Introduction

Dans ce chapitre, nous étudions les propriétés physico-chimiques d'un colorant cationique qui est le Vert de Méthyle, ainsi que les méthodes expérimentales et analytiques, propres à chaque technique d'élimination de ce colorant à savoir : la photolyse directe UV et l'oxydation par les procédés d'oxydation avancés en milieu homogène.

## II-2- Caractéristiques physico-chimiques du Vert de Méthyle

Le choix du colorant étudié répond aux critères suivants :

- Solubilité élevée dans l'eau.
- Analyse par spectrophotomètre UV/visible.
- Modèle de structure: cationique.
- Tension de vapeur: faible
- L'ensemble des propriétés est récapitulé dans le tableau (II-1)

Tableau (II-1) : Caractéristiques physico-chimiques du Vert de Méthyle

Nom Usuel	Vert de Méthyle
Formule empirique	$C_{26}H_{33}Cl_2N_3$
Structure	
Masse Molaire	$458.47 \text{ g.mol}^{-1}$
Absorption maximale	632 nm
Solubilité dans l'eau	Elevée
Odeur	Inodore

### II-3- Produits chimiques utilisés

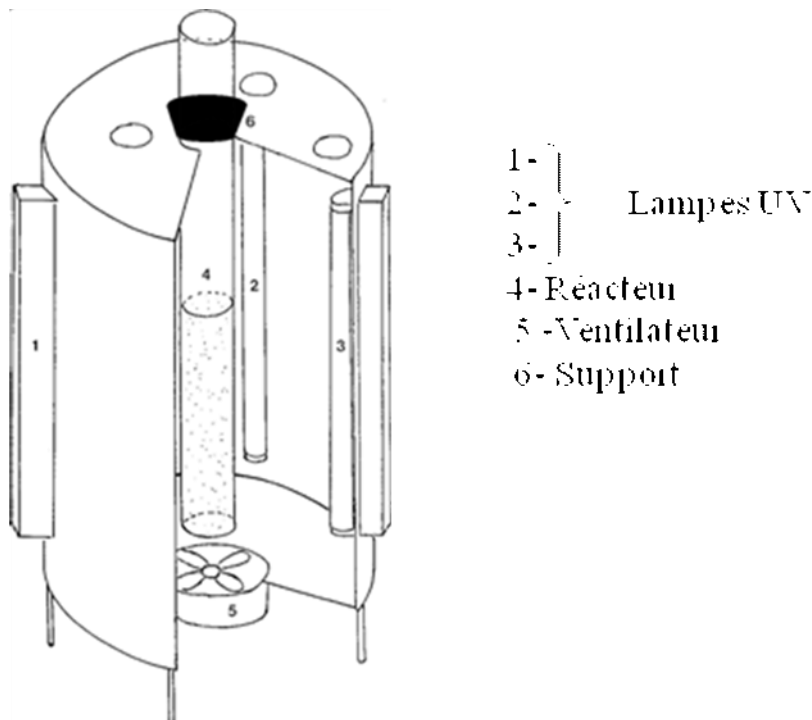
Les expériences menées dans le cadre de cette recherche et dans diverses conditions ont nécessité les produits de qualités analytiques ci après :

Vert de Méthyle ( $C_{26}H_{33}Cl_2N_3$ )	
Peroxyde d'hydrogène non stabilisé ( $H_2O_2$ )	Labosi (30%; d = 1.11)
Persulfate de sodium $Na_2S_2O_8$	
Sel de Mohr $[(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O]$	
Acide sulfurique concentré ( $H_2SO_4$ )	Merck (99%; d = 1.84)
Acide nitrique concentré $HNO_3$	(65%)
Hydroxyde de sodium (NaOH)	Carlo Erba (98%)
Chlorure de sodium (NaCl)	Labosi (99.5%)
Sulfate de sodium ( $Na_2SO_4$ )	Prolabo (99%)
Bicarbonate de sodium ( $NaHCO_3$ )	Panreac (99.5%)
Chlorure de baryum hydraté ( $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ )	Labosi (99%)
Chlorure de calcium hydraté ( $CaCl_2 \cdot 4H_2O$ )	Prolabo (99.5%)
Méthanol ( $CH_3OH$ )	Prolabo (99 %)
Tertiobutanol ( $C_4H_9OH$ )	Prolabo (99 %)
Ethanol ( $C_2H_5OH$ )	Prolabo (99 %)

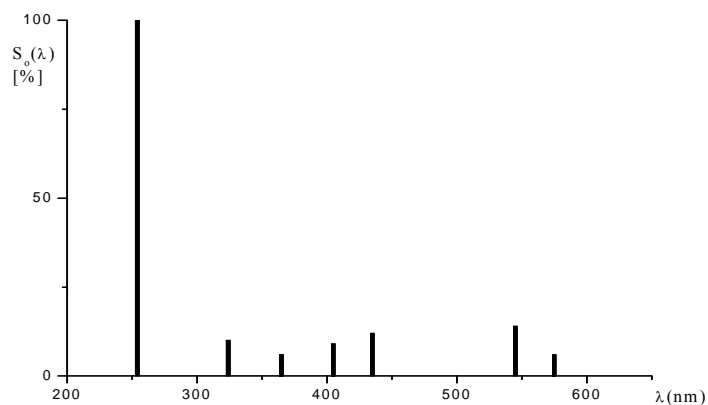
### II-4- Dispositif d'irradiation

#### a) Irradiation monochromatique à 254 nm

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



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



**Figure II-2 :** Spectre d'émission de la lampe germicide 30 w.

### **b) Irradiation polychromatique ( $300 \text{ nm} < \lambda_{\text{irr}} < 450 \text{ nm}$ )**

Le dispositif utilisé dans ce cas, est constitué d'un cylindre à base elliptique à l'intérieur duquel est placé, à l'endroit de l'un des axes focaux, un tube fluorescent de type « Philips TLAD 15 W/05 » (Figure II-3). Le spectre d'émission de cette lampe présente un maximum vers 365 nm et une largeur de bande à mi-hauteur de 50 nm (figure II-4). Le réacteur, en Pyrex est muni d'une double enveloppe permettant une circulation d'eau, est placé selon l'autre axe focal. Ce réacteur doit répondre à deux impératifs : éviter la perte du réactif par évaporation, d'une part, et permettre le renouvellement en oxygène, d'autre part. L'homogénéité du milieu est assurée par une agitation magnétique.



- 1 - Lampe
- 2 - Cylindre à base elliptique
- 3 - Réacteur en Pyrex
- 4 - Agitateur
- 5 - Robinet de remplissage

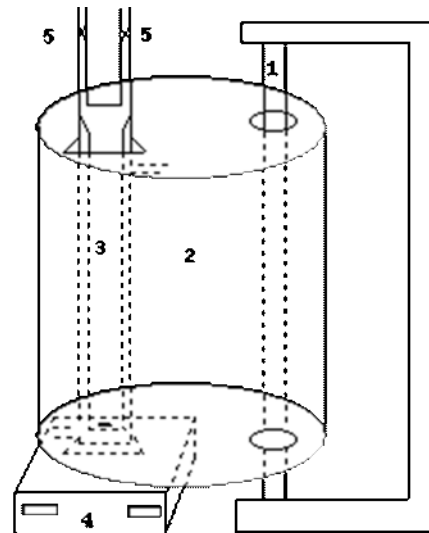


Figure II-3 : Dispositif d'irradiation à  $300 \text{ nm} < \lambda_{\text{irr}} < 450 \text{ nm}$ .

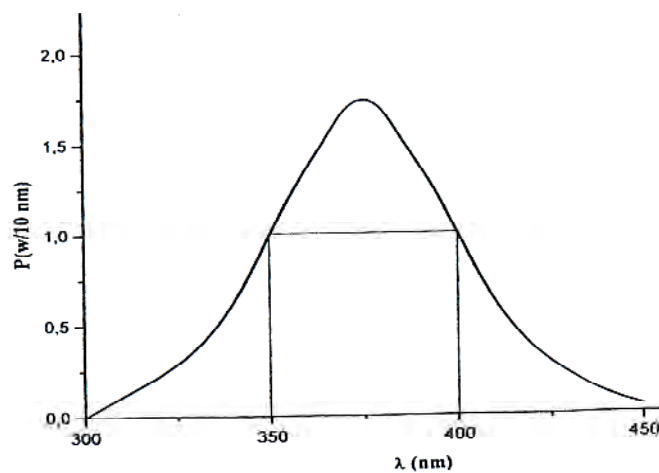


Figure II-4 : Spectre d'émission de la lampe polychromatique

### c / Irradiation monochromatique à 365 nm

Les irradiations à 365 nm ont été réalisées dans une enceinte cylindrique (figure II-5). La lampe UV utilisée est une lampe MAZDA émettant principalement un rayonnement monochromatique à 365 nm (plus de 80 % de la puissance rayonnante (figure II-6), est placée dans le sens vertical du cylindre. Un réacteur en Pyrex de diamètre égal à 2cm est placé au centre entouré par une circulation d'eau de façon à éviter l'échauffement des solutions. La solution est agitée durant l'irradiation afin d'assurer son homogénéisation.

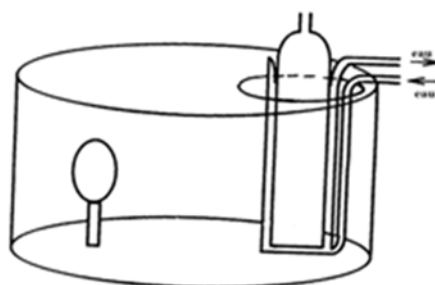


Figure II -5 : Enceinte d'irradiation à 365 nm (système à 1 lampe)

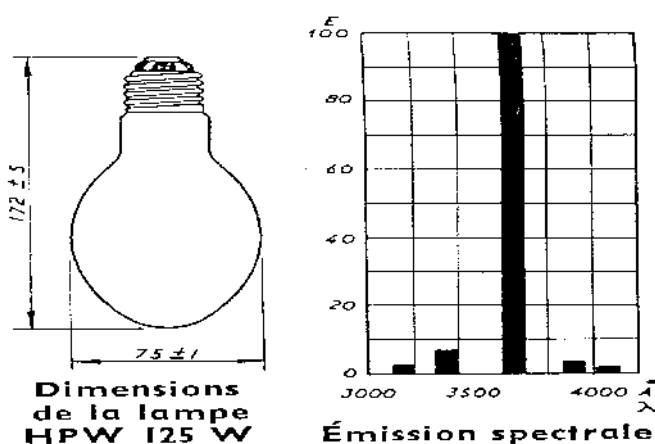


Figure II -6 : Spectre d'émission de la lampe

#### d) Irradiation monochromatique à 310 nm

Les irradiations à 310 nm, ont été réalisées dans une enceinte métallique, équipée d'un réacteur cylindrique en pyrex. Le refroidissement des solutions est assuré par une circulation d'eau à travers une double membrane incorporée dans le réacteur (figure II-7). Ce dernier est entouré de 6 lampes de type GL-20E MAZDAFLUOR de 20W (3 lampes seulement sont utilisées dans l'étude), ayant un maximum d'émissions vers 310 nm. Le spectre d'émission est présenté dans la figure (II-8).

- 1- Réacteur en pyrex  $d_{int} = 20 \text{ mm}$
- 2- Solution à irradier
- 3- Minon cylindrique à base elliptique
- 4- Tubes fluorescents
- 5- Alimentation des lampes

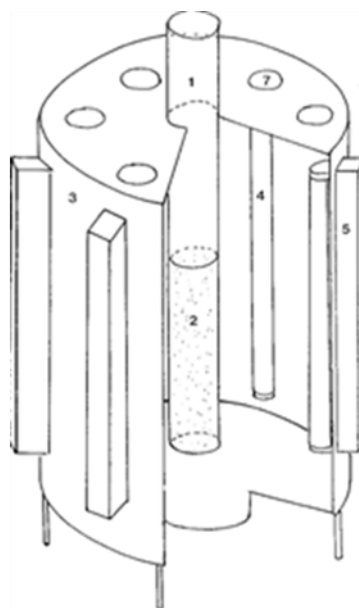


Figure II-7 : Enceinte d'irradiation à 275-350 nm

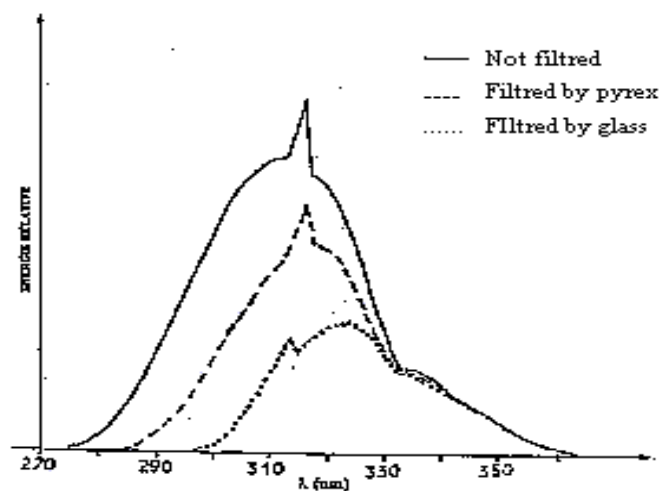


Figure II-8 : Spectre d'émission de lampes à 310nm

## II-5- Méthodologie expérimentale

### II-5-1- Préparation des solutions

Les solutions mères de Vert de Méthyle (100 ppm) ont été préparées par dissolution respective de leur sel dans l'eau distillée. Les solutions filles devant servir à l'analyse, ont été obtenues par des dilutions successives jusqu'aux concentrations désirées. La droite d'étalonnage représentant la densité optique D.O, au maximum de la bande d'absorption, en fonction de la concentration initiale, a été établie pour déterminer les concentrations résiduelles pour les deux techniques expérimentales.

## II-5-2- Processus de photochimie

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

- L'introduction des solutions du colorant (80 ml), dans les réacteurs des différents dispositifs d'irradiation.
- L'irradiation continue des ces solutions à 254 nm, 310 nm et 365 nm.
- Les prélèvements effectués aux différents temps de réaction à l'aide d'une pipette à piston, sans avoir recours à une quelconque filtration (milieu homogène)
- Analyse par spectrophotométrie UV/visible.

Dans les deux cas, le nettoyage de toute la verrerie, a été réalisé par l'acide sulfurique ou l'acide nitrique concentré suivi d'un rinçage abondant à l'eau distillée.

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

Donc ces résultats sont des moyennes.

## II-6- Mode d'analyse

### II-6-1- pH métrie

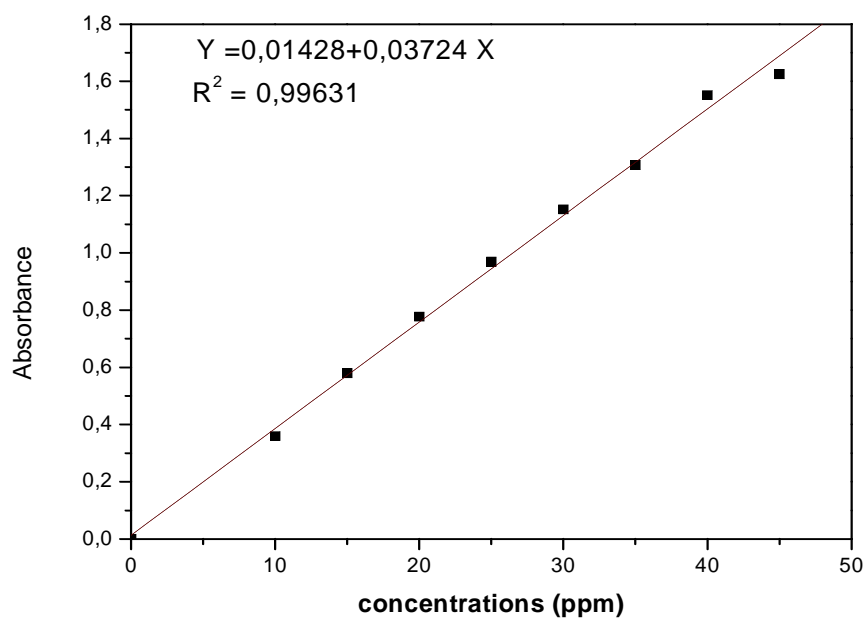
Le pH des solutions a été mesuré à l'aide d'un pH-mètre à microprocesseur de type (HANNA, HI 8521). L'étalonnage de l'appareil a été effectué avec des tampons commerciaux de pH 4,7 et 10. Le pH a été ajusté à différentes valeurs en utilisant l'acide sulfurique  $H_2SO_4$  ( $10^{-2}M$ ) et la soude  $NaOH$  ( $10^{-2}M$ ).

### II-6-2- 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 "Helios  $\alpha$ -Unicam Spectronic" piloté par un ordinateur. Les longueurs d'ondes maximales sont obtenues directement par balayage automatique entre 200 et 800 nm. Des cuves en quartz de 1 cm de trajet optique sont utilisées. Les mesures des concentrations résiduelles ont été obtenues par interpolation à l'aide de la courbe d'étalonnage.

### II-6-3- Etalonnage

L'étalonnage se fait par une méthode simple, qui consiste à préparer une série de solutions de concentrations bien déterminées. Celles-ci sont, par la suite analysées par spectrophotométrie. Nous établissons ainsi, dans les deux techniques, la droite d'étalonnage représentant la densité optique D.O, au maximum de la bande d'absorption, en fonction de la concentration initiale C (ppm).



**Figure II-9** : Courbe d'étalonnage de VM.

## ***CHAPITRE III***

### ***Résultats et Discussion***

### III -1 -Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats de la photo-dégradation d'un colorant cationique, le Vert de méthyle en milieu homogène. Pour ce faire, nous avons déterminé successivement :

- 1- L'étude spectrale du colorant en milieu acide, naturel et basique.
- 2- La photolyse directe à différentes longueurs d'ondes : 254 nm, 365 nm et 310 nm.
- 3- La photo-oxydation par  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{UV}$ ,  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ,  $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$  et  $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  à 254 nm et 365 nm.

L'influence de nombreux facteurs tels que la concentration initiale de polluants, le pH, les sels monovalents et bivalents a été aussi examinée.

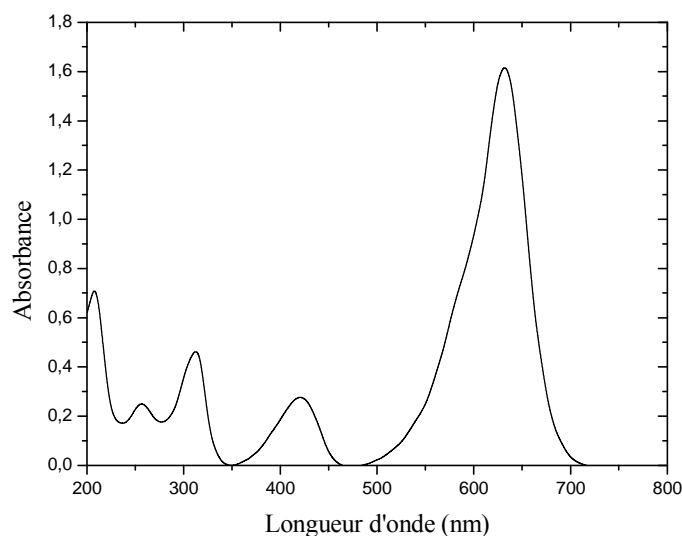
Nous avons en outre, examiné l'influence également d'autres facteurs comme le flux lumineux, l'ajout des alcools..., sur les procédés utilisés au cours de cette recherche.

Finalement, une étude comparative sera dégagée entre les différents procédés de dégradation.

### III-2-Etude spectrale du Vert de méthyle, du peroxyde d'hydrogène ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) et de persulfate ( $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ )

#### III- 2-1- Spectre UV/visible du VM

La figure (III-1) représente le spectre du Vert de méthyle obtenu à pH naturel (5.8) et en milieu dilué  $10^{-4}\text{M}$ . Elle montre l'existence de 4 bandes d'intensité variable et situées successivement à 254 nm, 312 nm, 420 nm et 632 nm.



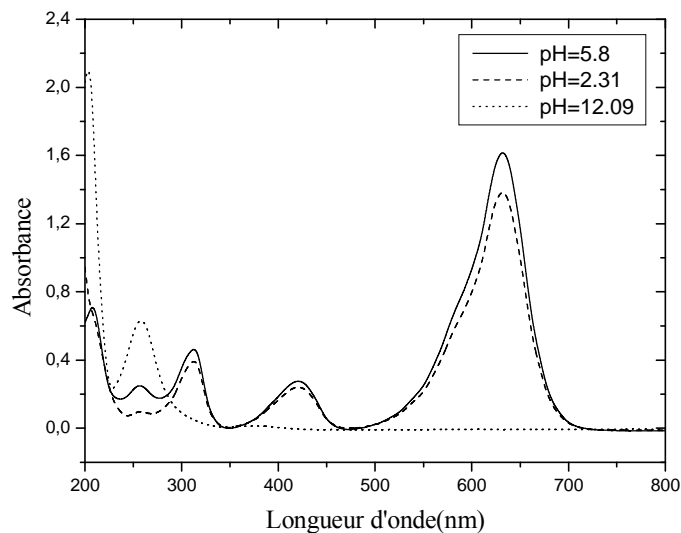
**Figure III-1:** Spectre UV/Visible du VM ( $10^{-4}\text{M}$ , pH=5.8)

Les coefficients d'absorption molaire ( $\epsilon$ ) aux longueurs d'ondes d'intérêts sont rassemblés dans le tableau (III-1)

**Tableau III-1** : Coefficient d'absorption molaire

Longueur d'onde $\lambda$ (nm)	254	312	420	632
$\epsilon$ ( $\text{l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ )	2470	4690	2780	16250

Le pH a influé sur le comportement du VM, principalement, en milieu basique (pH=12.09), ou l'on a observé une disparition totale de la couleur de la solution, virant ainsi au transparent. Par ailleurs nous avons constaté aussi, une disparition totale des 3 bandes du spectre à 312 nm, 420 nm et 632 nm ainsi qu'une augmentation importante de l'absorbance de la première bande (254 nm) ( $\epsilon= 6310 \text{ l.cm}^{-1}.\text{mo}^{-1}$ ).

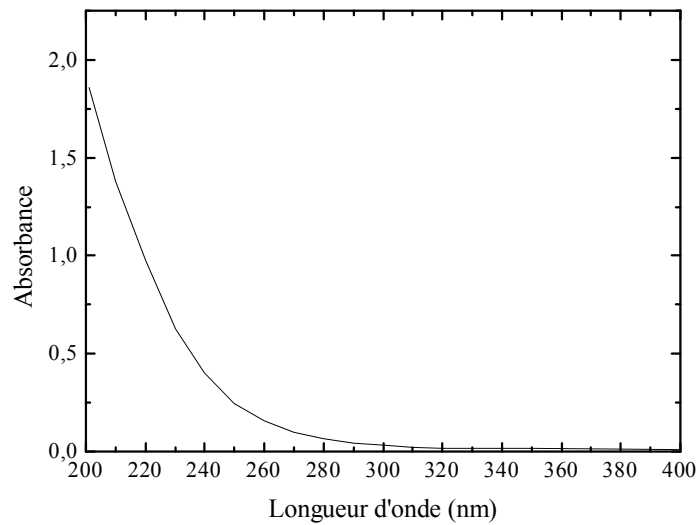


**Figure III-2:** Spectre UV/Visible du VM à pH acide, naturel et basique

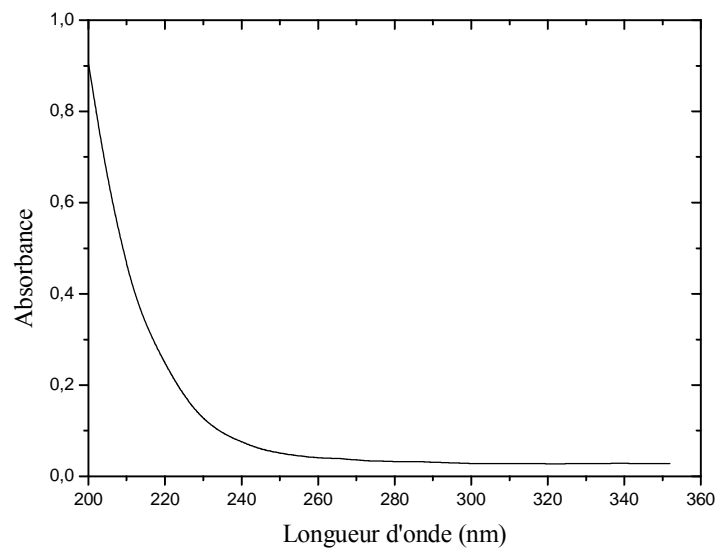
### III -2-2 – Spectre du peroxyde d'hydrogène et du persulfate

Les deux spectres du peroxyde d'hydrogène et du persulfate, nous montrent, clairement, que ces deux produits absorbent dans un domaine de longueur d'onde compris entre 200 nm et 300 nm, et en particulier à 254 nm. A cette longueur d'onde, nous pouvons déduire le coefficient d'absorption du peroxyde d'hydrogène et du persulfate à pH libre qui sont respectivement de l'ordre de  $18,8 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  et de  $46,2 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ .





**Figure III-3 :** Spectre du peroxyde d'hydrogène ( $10^{-3}M$ )



**Figure III-4 :** Spectre du persulfate de potassium ( $10^{-3}M$ )

### III -3- Etude photochimique du VM en milieu homogène

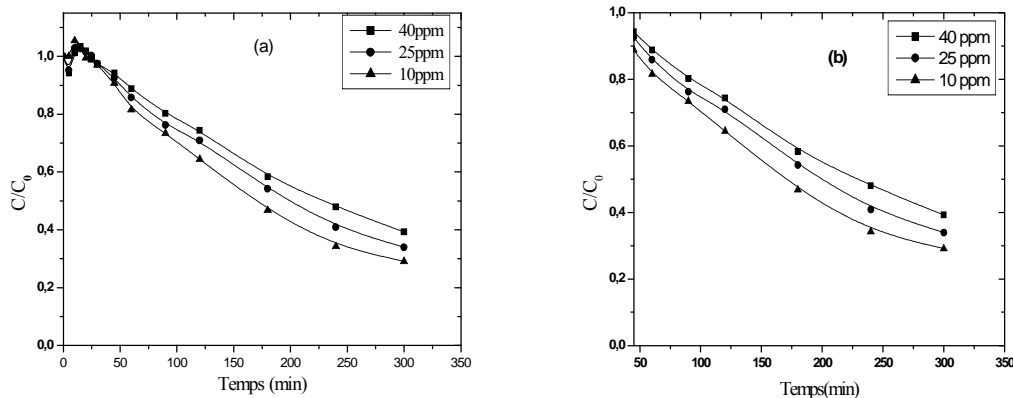
#### III-3-1- Photolyse directe du VM à 254 nm

##### 3-1-1 - Influence de la concentration initiale du VM

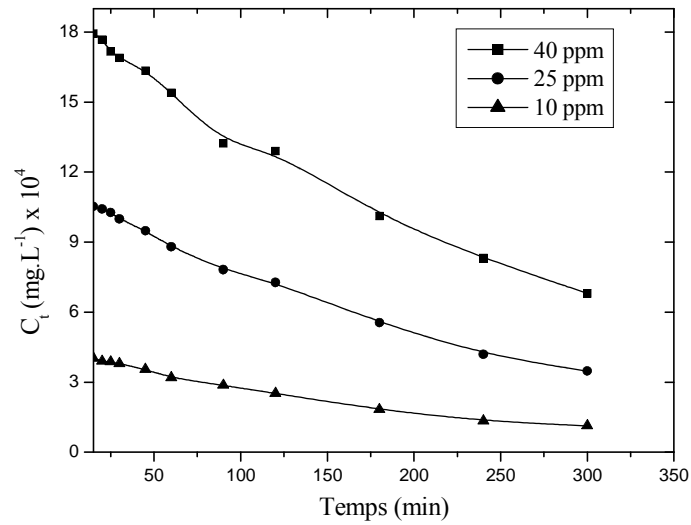
Toutes les expériences de photolyse directe UV du Vert de méthyle à 254 nm ont été effectuées en réacteur statique tubulaire, sans agitation et sous éclairage externe par une lampe germicide. Ainsi nous avons constaté que la figure (III -5) montre l'évolution cinétique

du processus de la décoloration du colorant pour différentes concentrations initiales en fonction du temps d'irradiation. Les résultats obtenus ont montré que le substrat devient difficilement photolysable lorsque les concentrations de ce dernier augmentent. A cet effet, le pourcentage de décoloration de la solution du Vert de méthyle augmente lorsque la concentration de ce dernier diminue. Ainsi après 300 minutes d'irradiation nous avons obtenus des abattements de l'ordre de : 60.36% (40 ppm), 66.23% (25 ppm), 70.77% (10 ppm).

Entre 0 et 45 minutes nous ne constatons pas une dégradation du VM mais plutôt une formation des photoproduits qui absorbent à la même longueur d'onde. Ce qui nous a donc obligé de considérer l'intervalle de temps allant de 45min jusqu'à 300 min pour une exploitation cinétique des résultats du colorant (figure III-5, b). Dans tous les cas, nous observons une décroissance exponentielle qui est une caractéristique d'une cinétique apparente d'ordre (1). Cette décroissance se traduit par une augmentation des vitesses initiales en même temps que la dose en colorant ainsi que des temps de demi-vie ( $t_{50\%}$ ) et des autres temps tels que  $t_{60\%}$  et  $t_{70\%}$  (figures III-5 et III-6 ).



**Figure III -5 :** Influence de la concentration du VM par la photolyse directe à 254 nm ; Cinétique de la disparition du VM : (a) dans le domaine de 0 à 300 min, (b) dans le domaine de 45 à 300 min.



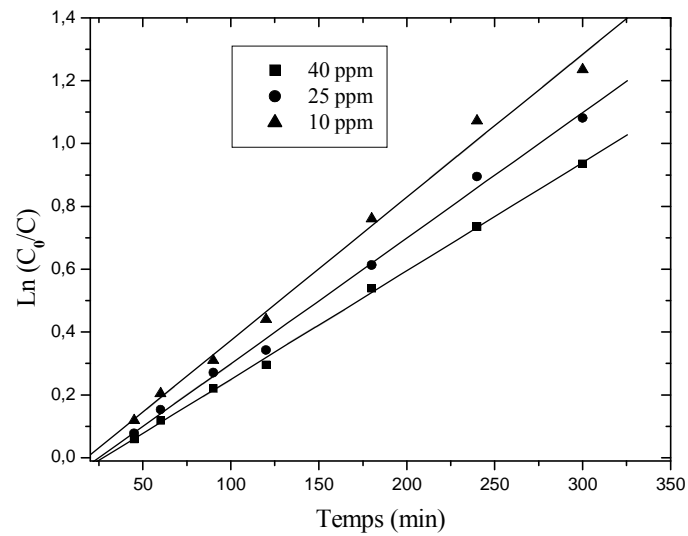
**Figure III- 6 :** Cinétique de disparition par photolyse directe du VM à différentes concentrations à 254 nm.

Cependant pour ce dernier temps on note qu'il est non mesurable pour les concentrations en colorant égales à 25 ppm et 40 ppm. Ce fait pourrait être attribué à une perte en photons au cours du processus d'absorption de la lumière par notre substrat (tableau III-2). Compte tenu de la remarque faite précédemment les valeurs de  $t_{50\%}$ ,  $t_{60\%}$  et  $t_{70\%}$  sont récapitulés dans le tableau (III-2).

**Tableau (III-2) :** Valeurs de paramètres caractérisant le processus de décolorations du VM à différentes concentrations

Substrat (ppm)	$t_{50\%}$ minutes	$t_{60\%}$ minutes	$t_{70\%}$ minutes	$V_0$ mg l <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup>
10	169.08	214.03	278.73	$1.9 \cdot 10^{-6}$
25	194.36	254.06	Non atteint	$4.23 \cdot 10^{-6}$
40	228.13	289.56	Non atteint	$7.65 \cdot 10^{-6}$

De plus, cette étude cinétique de disparition de vert de méthyle confirme que ce processus suit une cinétique apparente d'ordre 1. Les constantes apparentes sont rassemblées dans le tableau (III -3)



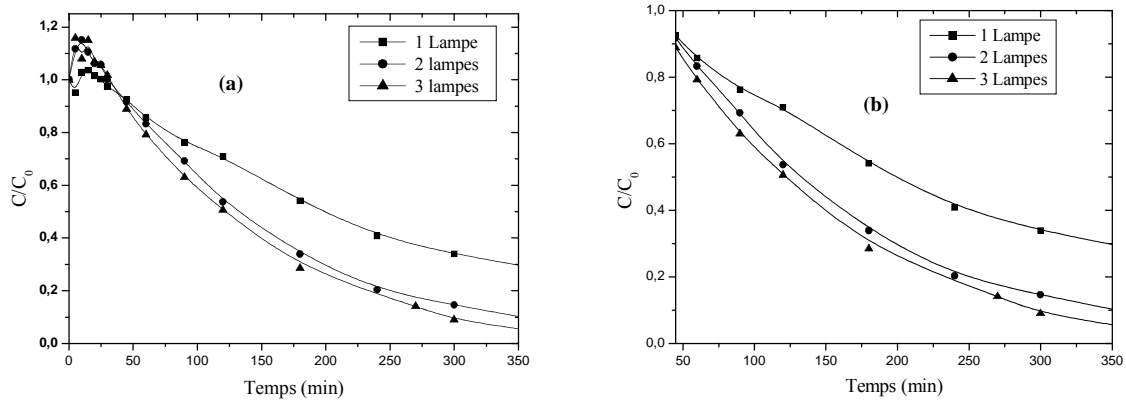
**Figure III-7 :** Etude cinétique d'ordre 1 pour la photolyse du VM

**Tableau (III -3) :** Constantes cinétiques apparentes du VM par photolyse directe à 254 nm

Concentration du substrat (ppm)	k (min <sup>-1</sup> )	(R <sup>2</sup> )
10	4.55.10 <sup>-3</sup>	0,99327
25	3.99.10 <sup>-3</sup>	0,99629
40	3.45.10 <sup>-3</sup>	0,99877

### 3-1-2- Influence du flux lumineux

La conception du dispositif expérimental (trois lampes entourant le réacteur dans une symétrie parfaite) a permis de mener facilement l'étude de l'effet de l'intensité d'émission sur la photolyse de vert de méthyle (25 ppm). Le procédé consiste en l'irradiation du colorant d'abord par une lampe puis par deux et trois lampes simultanément.



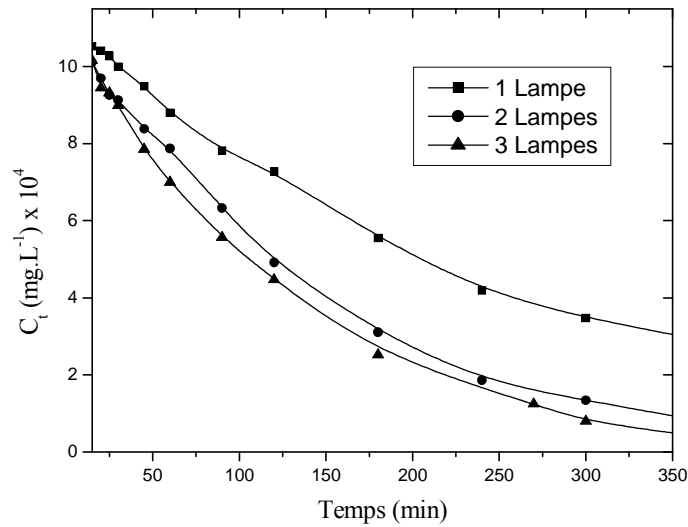
**Figure III-8 :** Influence du flux lumineux sur la photolyse du VM à 254 nm ;  
Cinétique de la disparition du VM : (a) dans le domaine de 0 à 300 min, (b) dans le domaine de 45 à 300 min.

La figure (III-8) montre une diminution des temps correspondant à 50% et 60% de dégradation lorsque l'intensité augmente. Par ailleurs, celle-ci croît lorsque l'intensité d'émissions croît (tableau III-4).

**Tableau (III-4) :** Influence du flux lumineux sur la dégradation du VM. Calcul les temps correspondant à  $t_{50\%}$  et  $t_{60\%}$ .

Paramètres	1 Lampes	2 Lampes	3 Lampes
$t_{50\%}$ minutes	194.36	133.24	119.81
$t_{60\%}$ minutes	254.06	162.77	149.34

On note également que la vitesse initiale, qui a été calculée dans le domaine 45 min à 300 min, à cause de la formation des photoproduits, augmente lorsque cette intensité d'émission croît, il est constaté aussi que l'irradiation par deux et trois lampes est pratiquement similaire dû à une absorption identique de photons (figure III-9) et tableau (III-5).



**Figure III-9** : Cinétique de la disparition du VM à 254 nm. Influence du flux lumineux

**Tableau (III-5)** : Influence du flux lumineux sur la dégradation du VM. Calcul de la vitesse  $V_0$  à l'instant t 15 min.

Paramètre	1 Lampes	2 Lampes	3 Lampes
$V_0$ à l'instant t 15 min (mg .l <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup> )	$4.03.10^{-6}$	$5.4.10^{-6}$	$5.71.10^{-6}$

Ces résultats étaient prévisible car la croissance de celle-ci signifie un apport important de photons incidents et donc d'une décoloration plus rapide du Vert de méthyle.

**3-1-3 - Influence des sels**

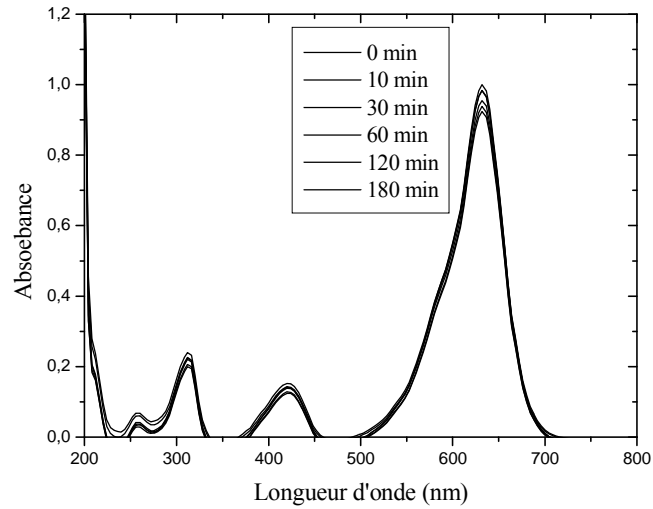
Dans le but de comprendre l'impact des sels sur le processus de décoloration de VM, des expériences ont été effectuées, en mélangeant le colorant à des sels de cations monovalents (NaCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et NaHCO<sub>3</sub>) et bivalents (CaCl<sub>2</sub>4H<sub>2</sub>O et BaCl<sub>2</sub>2H<sub>2</sub>O). Cela consiste d'abord à suivre, en fonction du temps et en absence de lumière, leur évolution thermique.

**3-1-3-1- Sels monovalents**

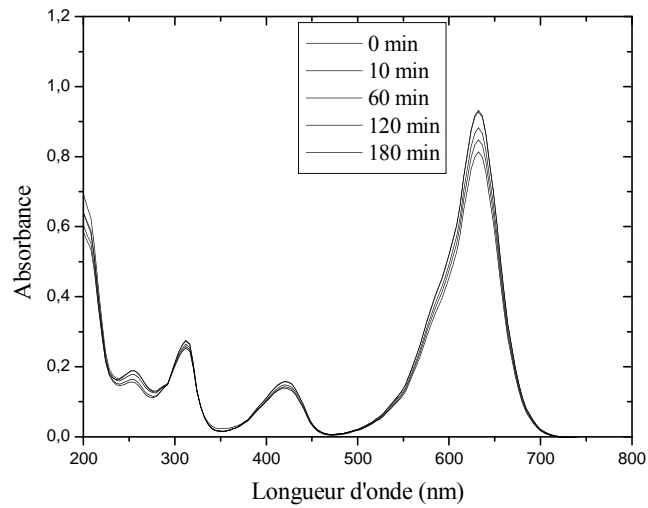
**3-1-3-1-1- Etude thermique du mélange (VM - Sel)**

Des expériences préliminaires ont été conduites sur des mélanges constitués par des sels de cations monovalents (NaCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et NaHCO<sub>3</sub>) à des concentrations variables de

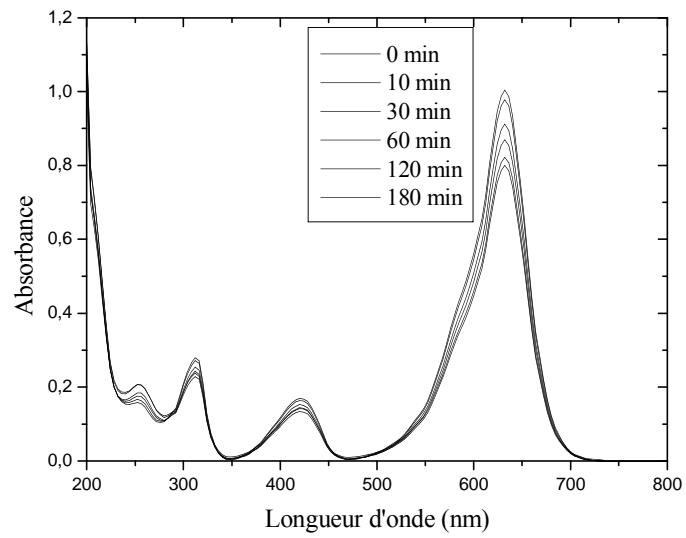
( $10^{-1}$  M jusqu'à  $10^{-4}$  M) et pour une concentration fixe en VM (25 ppm). Le temps de réaction a été fixé à 180 minutes au cours de ces expériences.



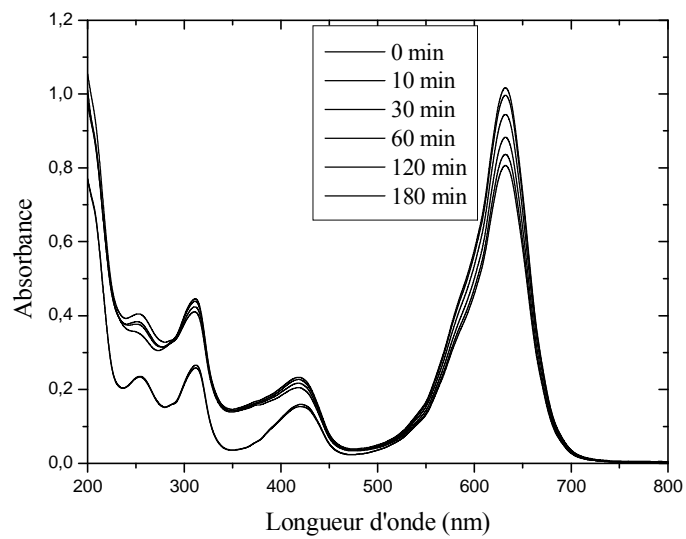
**Figure III-10 :** Evolution thermique du mélange : NaCl ( $10^{-1}$ M) + VM (25 ppm) en fonction du temps



**Figure III-11 :** Evolution thermique du mélange : NaCl ( $10^{-4}$ M) + VM (25 ppm)

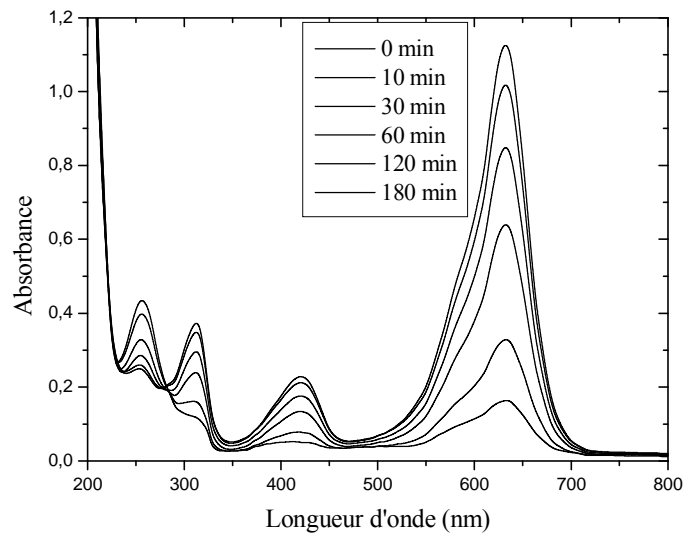


**Figure III-12 :** Evolution thermique du mélange :  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ( $10^{-1}\text{M}$ ) + VM (25 ppm) en fonction du temps

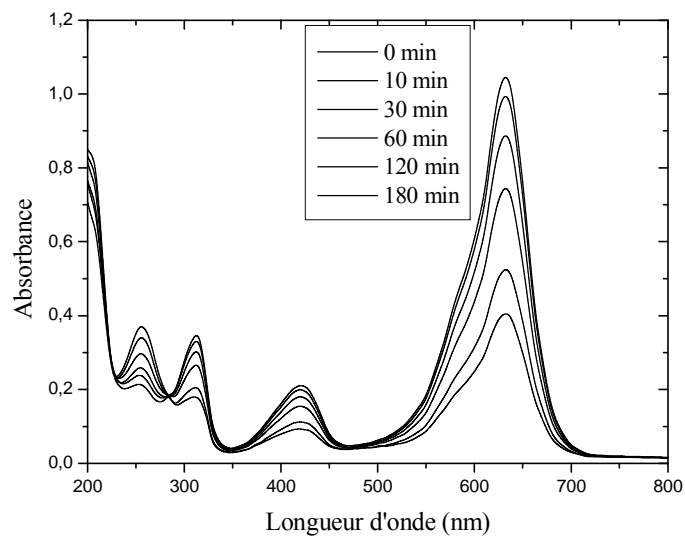


**Figure III-13 :** Evolution thermique du mélange :  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ( $10^{-4}\text{M}$ ) + VM (25 ppm) en fonction du temps





**Figure III-14** : Evolution thermique du mélange :  $\text{NaHCO}_3$  ( $10^{-1}\text{M}$ ) + VM (25 ppm) en fonction du temps

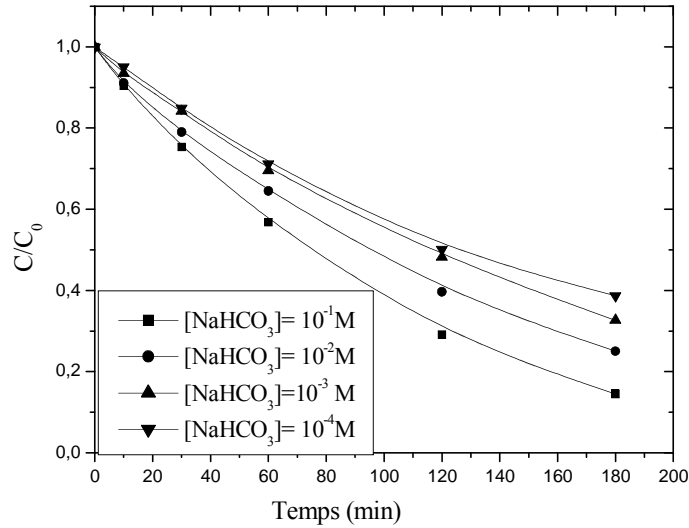


**Figure III-15** : Evolution thermique du mélange :  $\text{NaHCO}_3$  ( $10^{-4}\text{M}$ ) + VM (25 ppm) en fonction du temps

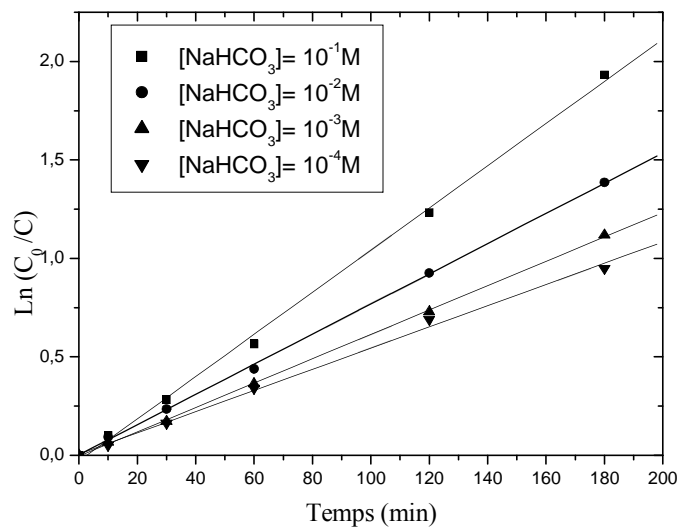
D'après les résultats obtenus, nous avons constaté dans ces conditions :

- qu'en présence des sels tels que  $\text{NaCl}$  et  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  et pour des concentrations allant de  $10^{-4}$  à  $10^{-1}\text{M}$ , le processus de décoloration est insignifiant (figures III-10, III-11, III-12 et III-13).
- qu'en présence du sel tel que  $\text{NaHCO}_3$  et pour des concentrations allant de  $10^{-4}\text{M}$  à  $10^{-1}\text{M}$ , le processus de décoloration est significatif dû à une réaction de transformation du colorant par

NaHCO<sub>3</sub> (figures III-14 et III-15). De plus, l'allure exponentielle des courbes présentées en figure III-16, montre que ce processus suit une cinétique apparente d'ordre 1 (figure III-17).



**Figure III-16** : Cinétique de décoloration du mélange VM (25 ppm) + NaHCO<sub>3</sub> à différentes concentrations en absence de la lumière.



**Figure III-17** : Etude cinétique d'ordre 1 pour la photolyse de (VM- NaHCO<sub>3</sub>) à 254 nm

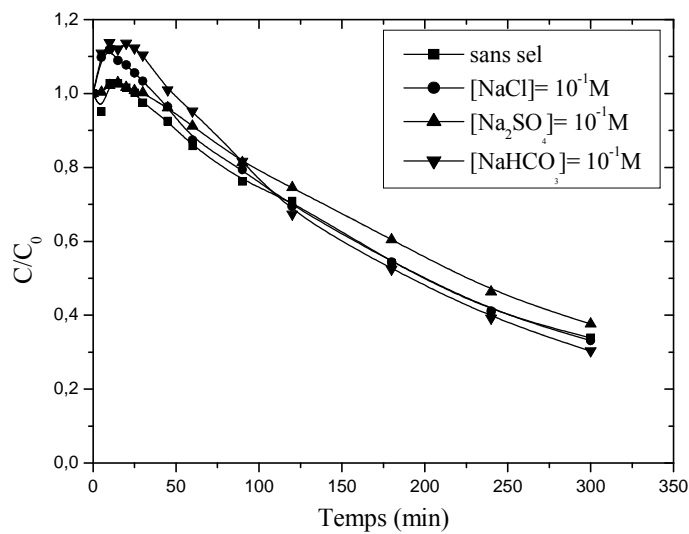
Les constantes de vitesses sont récapitulées dans le tableau (III-6).

**Tableau (III-6) :** Constantes cinétiques apparentes du VM (25ppm) +NaHCO<sub>3</sub>

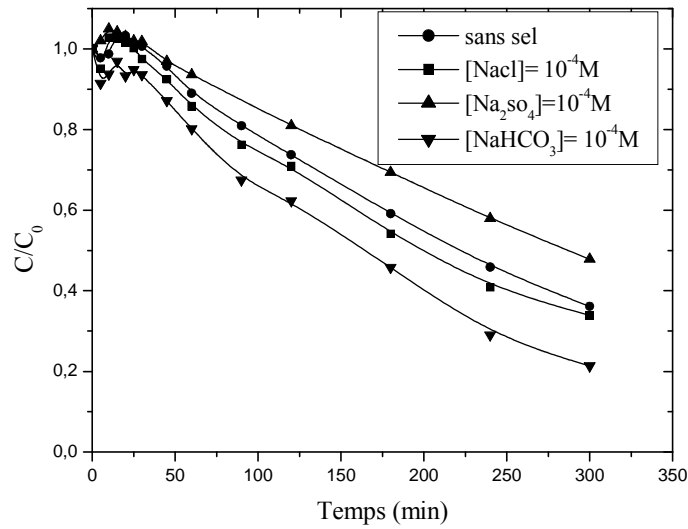
Concentration du NaHCO <sub>3</sub> (mol. l <sup>-1</sup> )	k (min <sup>-1</sup> )	(R <sup>2</sup> )
10 <sup>-1</sup>	1.07.10 <sup>-2</sup>	0,99811
10 <sup>-2</sup>	7.66.10 <sup>-3</sup>	0,99945
10 <sup>-3</sup>	6.19.10 <sup>-3</sup>	0,99962
10 <sup>-4</sup>	5.38.10 <sup>-3</sup>	0,99665

**3-1-3-1-2- Photolyse directe du mélange (VM-Sel) à 254 nm**

Les mêmes expériences de photolyse directe à 254 nm, ont été conduites en présence des sels utilisés, où nous avons constaté toujours la même formation des photoproduits de 0 à 45 minutes. Donc comme précédemment, nous avons considéré l'intervalle de temps allant de 45 min à 300 min pour effectuer des exploitations cinétiques notamment sur le calcul des vitesses initiales (figures III-18 et III-19).



**Figure III-18 :** Influence des sels monovalents (10<sup>-1</sup>M) sur la photolyse du VM (25 ppm) à 254 nm



**Figure III-19** : Influence des sels monovalents ( $10^{-4}M$ ) sur la photolyse du VM à 254 nm

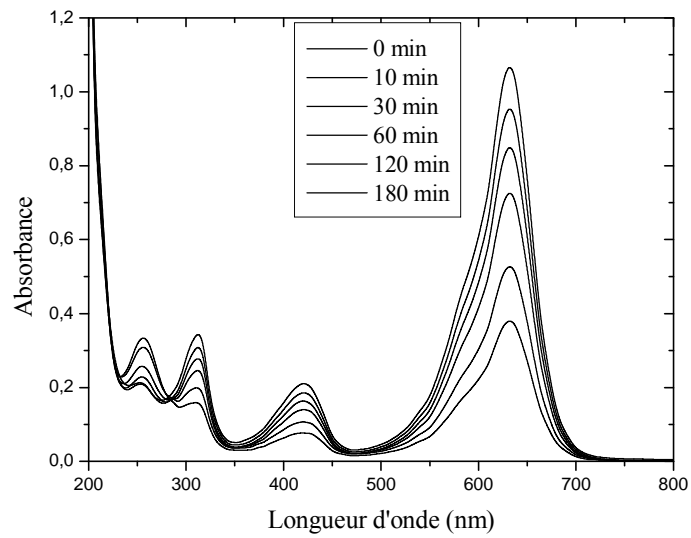
D'après l'examen des deux dernières figures, nous observons que le rendement d'élimination du Vert de méthyle :

- est resté pratiquement invariant en présence des sels utilisés pour les concentrations  $10^{-1}M$ , ou les rapports sont de l'ordre de : 1.13, 1.09 et 1.12.
- a subi des variations relativement fortes (meilleure décoloration) en présence de  $NaHCO_3$  à  $10^{-4}M$ . Le rapport était de l'ordre de 1.27. Ce qui confirme qu'une réaction de transformation acido-basique s'est produite dans le milieu réactionnel entre le VM et le  $NaHCO_3$ .

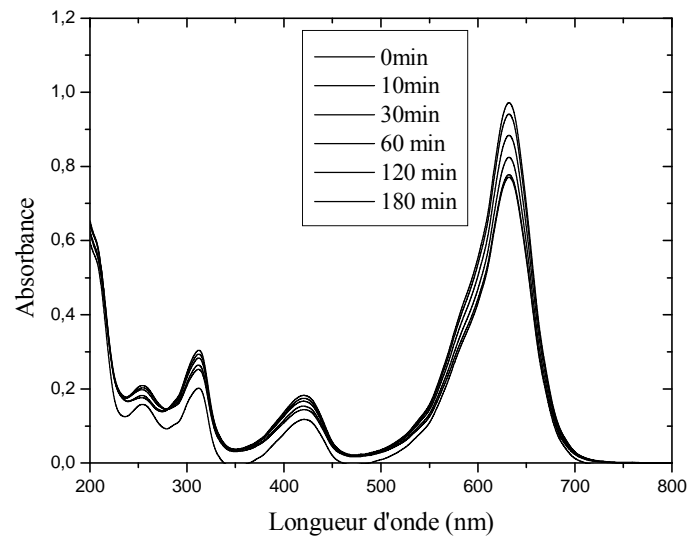
### 3-1-3-2- Sels bivalents

#### 3-1-3-2-1- Etude thermique du mélange (VM-Sel)

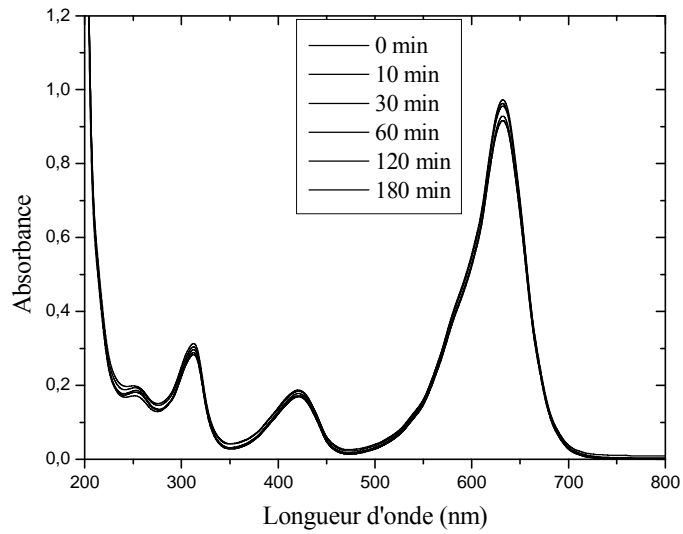
Dans ces expériences, nous avons également cherché à savoir si des variations de la DO pourraient se produire, lors des mélanges effectués entre le colorant et chacun des sels, à savoir  $CaCl_2 \cdot 2H_2O$  et  $BaCl_2 \cdot 2H_2O$  à  $10^{-1}$  et  $10^{-4}M$  pendant un temps de 180 minutes.



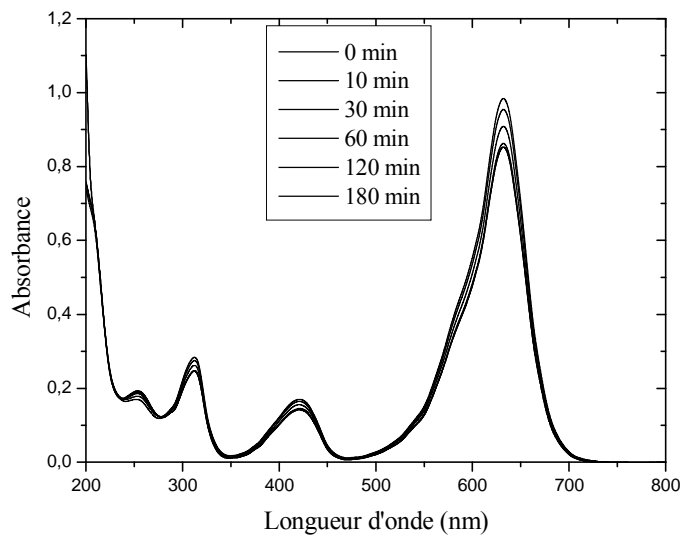
**Figure III-20 :** Evolution thermique du mélange :  $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ( $10^{-1}\text{M}$ ) + VM (25 ppm) en fonction du temps



**Figure III-21 :** Evolution thermique du mélange :  $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ( $10^{-4}\text{M}$ ) + VM (25 ppm) en fonction du temps



**Figure III-22** : Evolution thermique du mélange :  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $10^{-1}\text{M}$ ) + VM (25 ppm) en fonction du temps



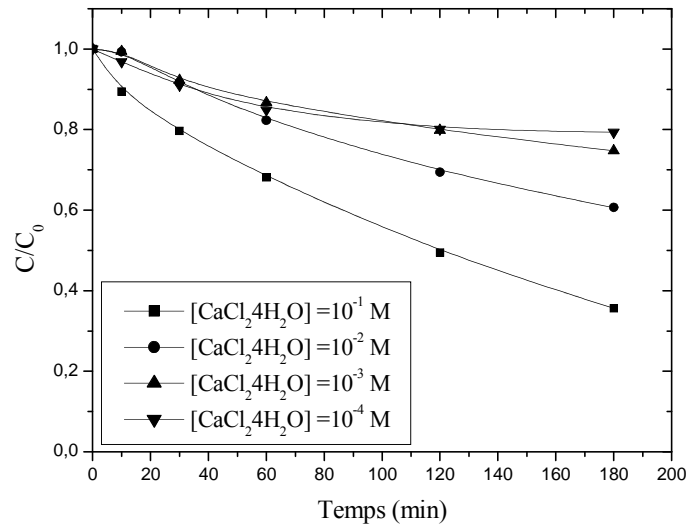
**Figure III-23** : Evolution thermique du mélange :  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $10^{-4}\text{M}$ ) + VM (25 ppm) en fonction du temps

Cependant pour les concentrations utilisées, nous avons observé des chutes de la DO pour :

- $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  où elle a baissé de 1.072 à 0.382 pour  $10^{-1}\text{M}$  (figure III-20) et de 0.978 à 0.776 pour  $10^{-4}\text{M}$  (figure III-21).

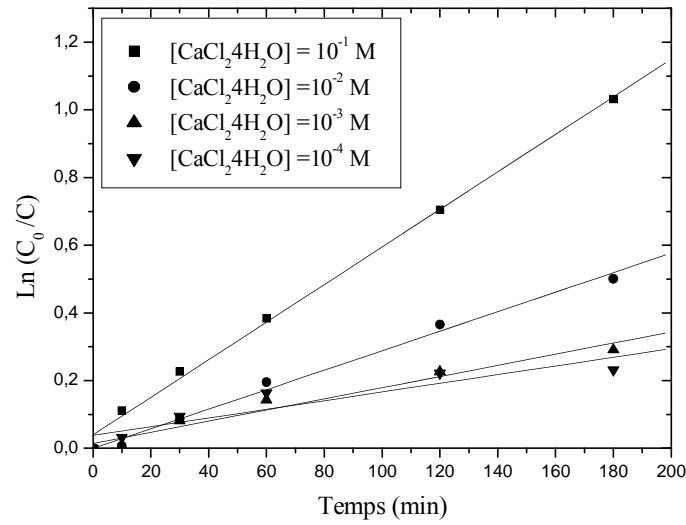
- $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  où elle a diminué de 0.979 à 0.922 pour  $10^{-1}\text{M}$  (figure III-22) et de 0.99 à 0.858 pour  $10^{-4}\text{M}$  (figure III-23).

Il apparaît sur ces figures que  $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  à la concentration  $10^{-1}\text{M}$ , a influé pratiquement sur le processus de décoloration du VM (figure III-20) ; tandis que  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  n'a pas influé sur ce processus pour les deux concentrations soient :  $10^{-1}\text{M}$  et  $10^{-4}\text{M}$  (figures III-22 et III-23). Nous pouvons donc penser à un effet de synergie de l'ion  $\text{Ca}^{2+}$  ( $10^{-4}\text{M}$ ) (un effet positif de cet ion sur le pourcentage d'élimination du substrat) au cours de la dégradation du VM.



**Figure III-24 :** Cinétique de la décoloration du mélange VM (25ppm) +  $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  à différentes concentrations

De plus, une étude cinétique de ce processus indique que la phototransformation suit une cinétique apparente d'ordre 1 ( $C = C_0 e^{-kt}$ ). Les constantes de vitesses calculées à partir de la relation ( $\text{Log } c_0/c = kt$ ) sont récapitulées dans le (tableau III-7).



**Figure III-25 :** Etude cinétique d'ordre 1 pour la photolyse du VM (25 ppm) -  $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

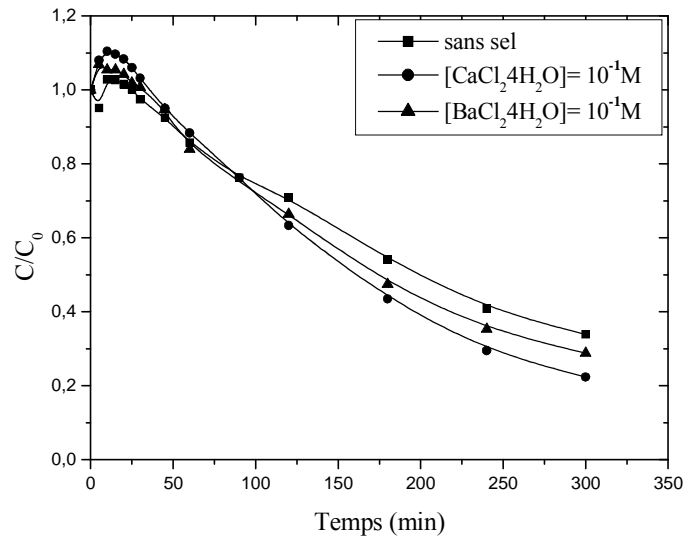
**Tableau III-7 :** Constantes cinétiques apparentes du VM (25 ppm) +  $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  à l'obscurité

Concentration du $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (mol. l <sup>-1</sup> )	k (min <sup>-1</sup> )	(R <sup>2</sup> )
$10^{-1}$	$5.55 \cdot 10^{-3}$	0,99677
$10^{-2}$	$2.88 \cdot 10^{-3}$	0,99191
$10^{-3}$	$1.63 \cdot 10^{-3}$	0,96325
$10^{-4}$	$1.28 \cdot 10^{-3}$	0,85567

### 3-1-3-2-2- Photolyse directe du mélange (VM-Sel) à 254 nm

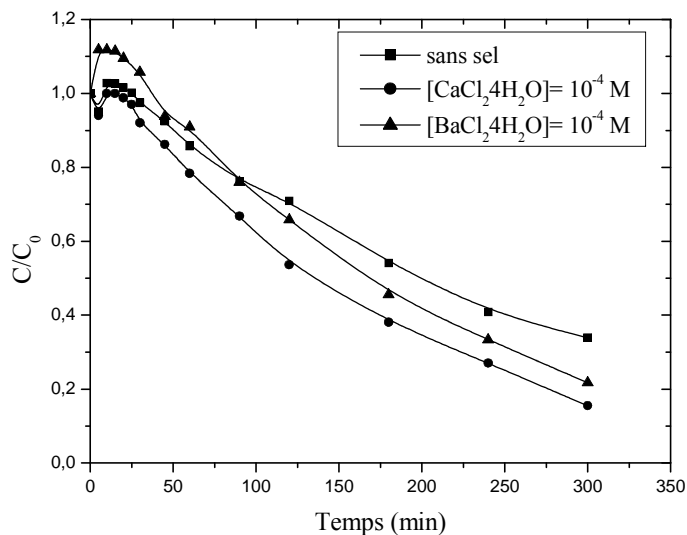
Des expériences nombreuses ont été conduites en photolyse directe à 254 nm en présence des sels bivalents tels que  $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  à des concentrations de  $10^{-1}\text{M}$  et  $10^{-4}\text{M}$ . En dépit de la formation des photoproduits entre 0 et 45 minutes, dans ce cas aussi, les taux de décolorations ont été de l'ordre de : 65% (sans sel), 70.8% pour  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $10^{-1}\text{M}$ ), 77.3% pour  $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ( $10^{-1}\text{M}$ ) (figure III-26).





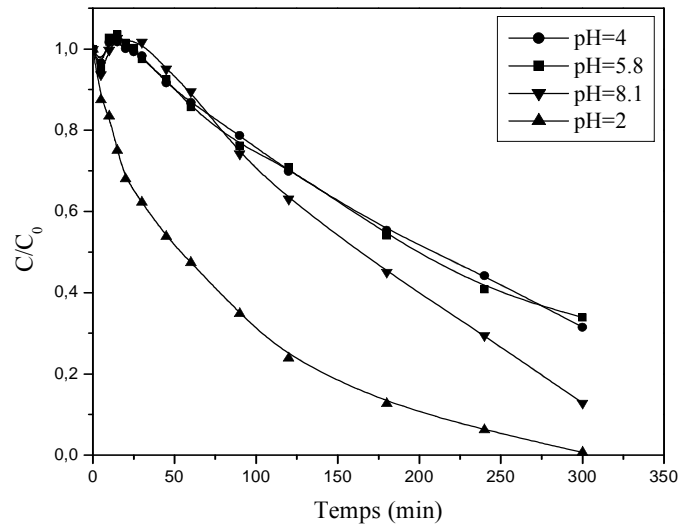
**Figure III-26 :** Influence des sels bivalents ( $10^{-1}M$ ) sur la photolyse du VM (25 ppm) à 254 nm

Cependant on a observé une amélioration du rendement d'élimination principalement en présence de  $CaCl_2 \cdot 4H_2O$  ( $10^{-1}M$ ) où ce rendement a été multiplié par un facteur de 1.16. Les taux de décolorations ont été de l'ordre : 65% (sans sel), de 78% et 85 % pour  $BaCl_2 \cdot 2H_2O$  ( $10^{-4}M$ ) et  $CaCl_2 \cdot 4H_2O$  ( $10^{-4}M$ ) respectivement. Voir figure (III-27).



**Figure III-27 :** Influence des sels bivalents ( $10^{-4}M$ ) sur la photolyse du VM (25 ppm) à 254 nm

### 3-1-4- Influence du pH



**Figure III-28 :** Influence du pH sur la cinétique de décoloration du VM (25 ppm) à 254 nm

D'autres expériences de photolyse directe à 254 nm ont été menées cette fois en faisant varier le pH de 2 à 8.1. On rappelle que la valeur libre du pH de VM est de 5.8. L'examen de la figure III-28 montre une évolution cinétique du processus de décoloration du colorant pour 300 minutes d'irradiation. Ainsi on constate qu'à :

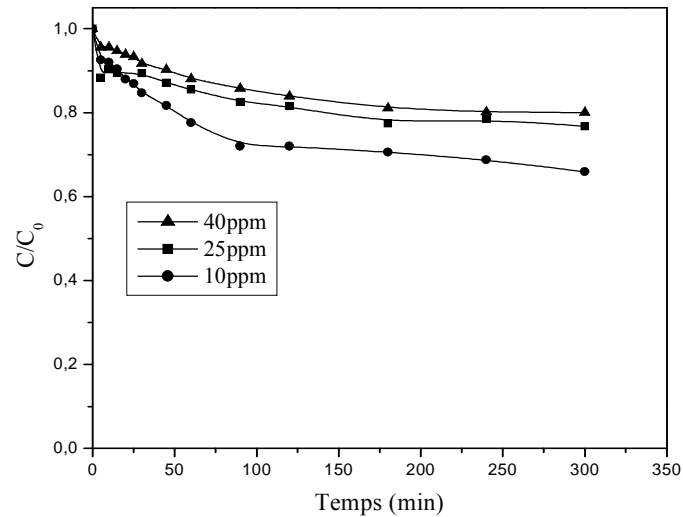
- pH= 2, la dégradation du colorant est fortement accélérée comparativement à celle obtenue à pH=5.8
- pH = 4, la dégradation du colorant est également identique à celle obtenue à pH=5.8.
- pH= 8.1, la dégradation est identique à celle obtenue à pH=5.8 pour l'intervalle du temps compris entre 0 et 90 minutes. Cependant au delà de ce temps, ce processus de dégradation s'accélère. Les taux d'abattements pour les différents pH sont de l'ordre de : 99.1% (pH=2), 68% (pH=4), 66.2% (pH=5.8) et 83.2% (pH=8.1). Ce qui est dû, d'une part, à une forte contribution énergétique (apport de photon suite à l'irradiation à 254 nm) et d'autre part à une contribution des réactions acido-basiques se produisant dans ce milieu. On note toujours la formation des photoproduits à pH=4, 5.8 et 8.1.

### III-3-2- Photolyse directe du VM à 310 nm

#### 3-2-1- Influence de la concentration initiale sur la photolyse directe

Le dispositif expérimental est constitué par un total de 6 lampes entourant dans une symétrie parfaite, le réacteur tubulaire. Les expériences d'irradiation se sont déroulées par un

groupe de 3 lampes et de 6 lampes simultanément. Ainsi les résultats montrent que le pourcentage de décoloration de la solution du Vert de méthyle augmente lorsque la concentration de ce dernier diminue (figure III-29).



**Figure III-29 :** Influence de la concentration du VM par la photolyse directe à 310 nm

Après 300 minutes, nous avons obtenus des abattements de l'ordre de : 34.5% (10 ppm), 23.4% (25 ppm), 20.4% (40 ppm).

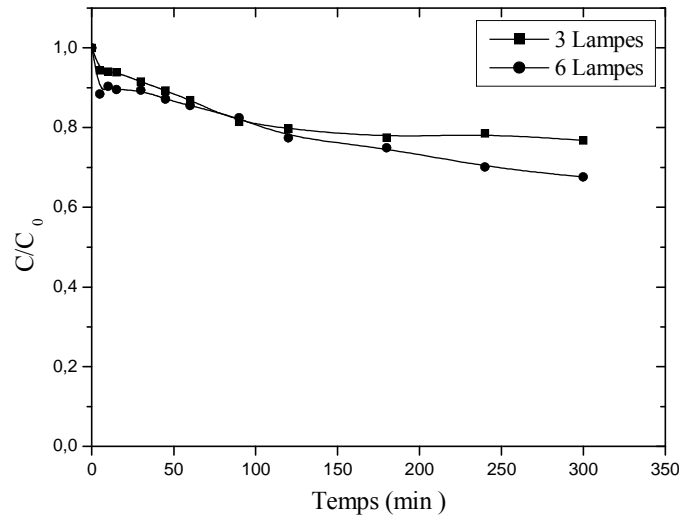
**Tableau (III-8) :** Valeurs de paramètres caractérisants le processus de décolorations du VM à différentes concentrations

Substrat (ppm)	t 10% minutes	t 20% minutes	t 30% minutes
10	14.40	51.22	202.22
25	25.34	139.66	Non atteint
40	45.22	277.66	Non atteint

Ces valeurs demeurent faibles comparativement à celles trouvées en photolyse directe à 254 nm.

### 3-2-2 - Influence du flux lumineux

Le même type dispositif, a permis de mener facilement l'étude de l'effet de l'intensité d'émission sur la photolyse de vert de méthyle (25 ppm). Le procédé consiste toujours en l'irradiation du colorant d'abord par trois lampes puis par six lampes.



**Figure III-30 :** Influence du flux lumineux sur la photolyse du VM (25 ppm) à 310 nm

D’après la figure III-30, on constate que les pourcentages de dégradation du VM à 310 nm ont été de l’ordre de : 23.3% et 32.4% pour trois lampes et six lampes. Ainsi la dégradation n’a pas été importante dans ces conditions. Cependant nous n’avons pas observé la formation des photoproduits à cette longueur d’onde.

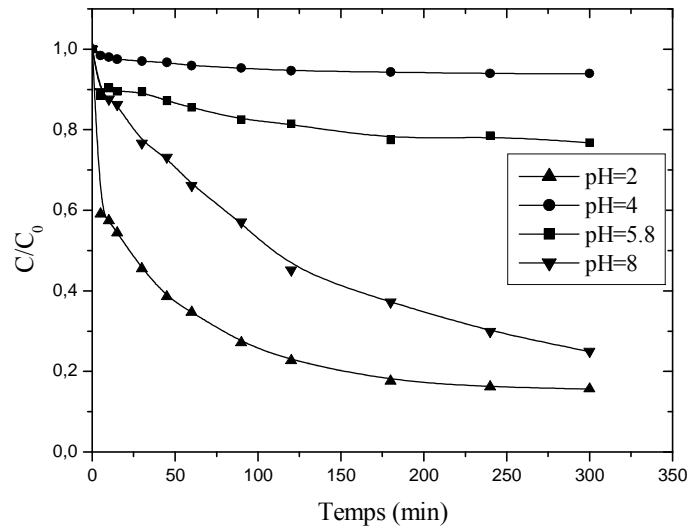
Nous avons pu évaluer les temps correspondants à 10%, 20% et 30% de dégradation où ils ont été de l’ordre de 39.47 min et 133.95 min pour trois lampes et de 13.45 min, 113.16 min et 253.49 min pour six lampes respectivement. Ces résultats montrent que l’intensité lumineuse n’a pas eu d’effet attendu sur le processus de décoloration du notre substrat (tableau III-9).

**Tableau (III-9) :** Influence du flux lumineux sur la dégradation du VM. Calcul les temps correspondant à  $t_{10\%}$ ,  $t_{20\%}$  et  $t_{30\%}$  de décoloration.

Paramètres	3 Lampes	6 Lampes
$t_{10\%}$	39.47	13.45
$t_{20\%}$	133.95	113.16
$t_{30\%}$	Non atteint	253.49

### 3-2-3 - Influence du pH

Ces expériences de photolyse directe ont été reconduites à 310 nm et pour 300 minutes d’irradiation, en faisant varier le pH de 2 à 8 (pH =2, 4,5.8et 8).



**Figure III-31** : Influence du pH sur la cinétique de décoloration du VM (25 ppm) à 310 nm.

Les résultats reportée en figure III-31, indiquent qu'à :

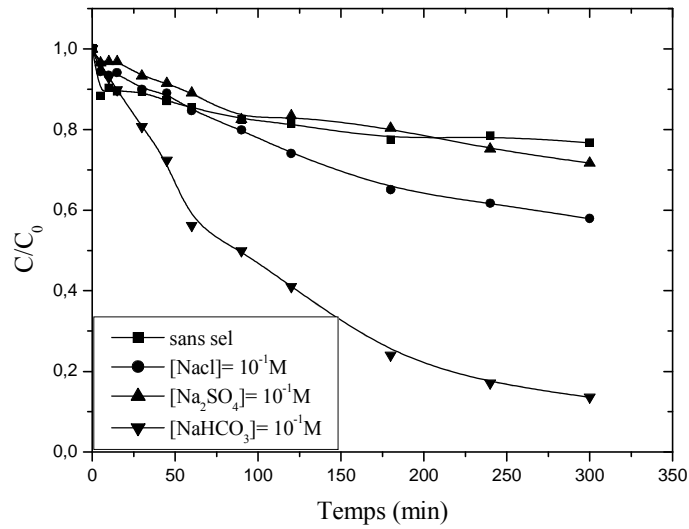
- pH=2, la dégradation du colorant est fortement accélérée comparativement à celle obtenue à pH=5.8.
- pH=4, la dégradation du colorant est pratiquement inchangée par rapport à celle obtenu à pH=5.8.
- pH=8, la dégradation est comparable à celle obtenue à pH =5.8.

On a observé toujours le même comportement comparativement à 254 nm. On outre les taux d'abattements sont un peu plus faibles que ceux obtenus à 254 nm, car l'intensité émise est moins énergétique par rapport à la précédente.

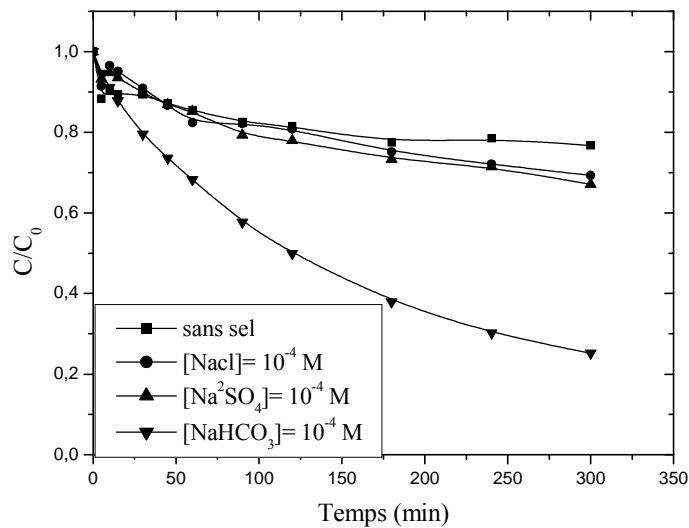
### 3-2-4 - Influence des sels

#### 3-2-4 -1- Photolyse directe du mélange VM-Sels (monovalents et bivalents) à 310 nm

Les mêmes expériences ont été reprises à 310 nm pour les deux catégories des sels. Nous avons obtenus pour les sels monovalents (NaCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et NaHCO<sub>3</sub>) des taux d'abattements de l'ordre de 28.3%, 35.4% et 86.4% pour la concentration 10<sup>-1</sup>M et de l'ordre de 30.7%, 32.9% et 74.9% pour la concentration 10<sup>-4</sup>M respectivement. Dans tous les cas, la meilleure efficacité a été obtenue en présence de NaHCO<sub>3</sub>; ce qui est comparable à celle obtenue à 254 nm (figures III-32, III-33). Ce fait pourrait être attribué encore une fois à une contribution acido-basique de NaHCO<sub>3</sub>.

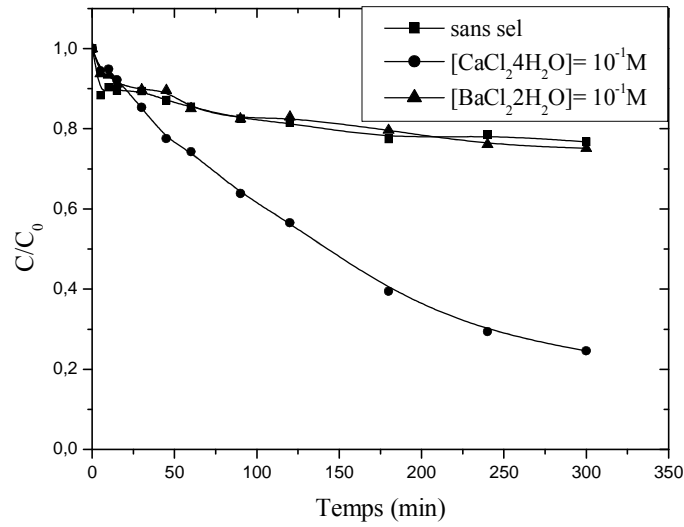


**Figure III-32 :** Influence des sels monovalents ( $10^{-1}M$ ) sur la photolyse du VM (25 ppm) à 310 nm.

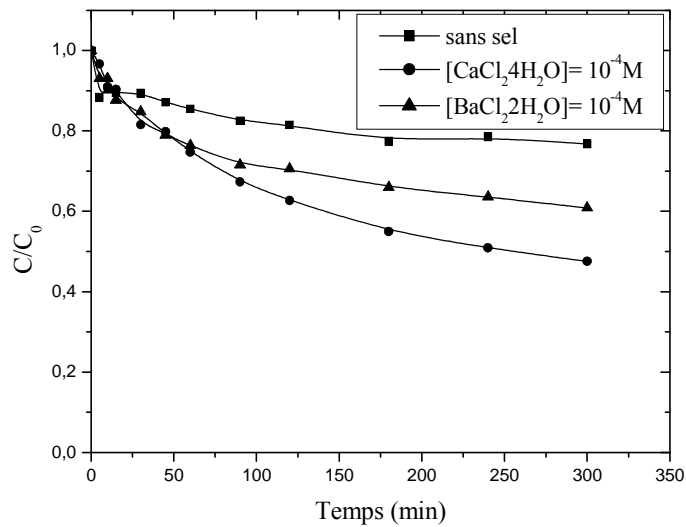


**Figure III-33 :** Influence des sels monovalents ( $10^{-4}M$ ) sur la photolyse du VM (25 ppm) à 310 nm.

On a constaté que les taux d'abattements pour les sels bivalents ( $BaCl_2 \cdot 2H_2O$  et  $CaCl_2 \cdot 4H_2O$ ) sont de l'ordre de : 24.9% et 75.5% respectivement pour la concentration  $10^{-1}M$  et de l'ordre de 33.6% et 52.9% pour la concentration  $10^{-4}M$ . Ces écarts sont attribués aussi à un effet de synergie de  $Ca^{2+}$  qui s'est produit également à 310 nm, en dépit du faible apport en photons (figures III-34, III-35).



**Figure : III-34 :** Influence des sels bivalents ( $10^{-1}M$ ) sur la photolyse du VM (25 ppm) à 310 nm.



**Figure III-35 :** Influence des sels bivalents ( $10^{-4}M$ ) sur la photolyse du VM (25 ppm) à 310 nm.

On peut conclure que l'influence des sels monovalents et bivalents sur la photolyse du VM à 310 nm est insignifiante avec NaCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et BaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O pour les concentrations 10<sup>-1</sup> M et 10<sup>-4</sup> M et significative avec NaHCO<sub>3</sub> et CaCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O pour les mêmes concentrations.

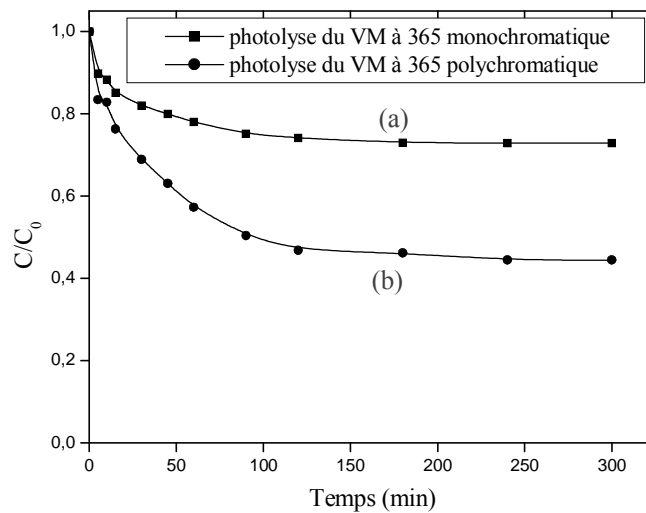
### III-3-3 - Photolyse directe du VM à 365 nm.

#### 3-3-1- Photolyse directe du VM à 365 nm monochromatique

Les expériences d'irradiation se sont déroulées selon un montage décrit dans la section " techniques expérimentales" (chapitre II, sous figure (II-5)). Il apparaît sur la figure (III-36, a) que la dégradation du vert de méthyle (25 ppm) reste inchangée pour l'intervalle du temps compris entre 90 minutes et 300 minutes avec un pourcentage de décoloration de l'ordre de 26.9%. Ce résultat est normale car la lampe à 365 nm est moins énergétique (apport en photons) comparativement à celle utilisées à 254 nm.

#### 3-3-2 - Photolyse directe du VM à 365 nm polychromatique

Les expériences de photolyse directe UV à 365 nm ont été effectuées en réacteur statique à double enveloppe, avec agitation magnétique, en milieu diluée et aéré. Les résultats représentés en figure (III-36.b), montrent que le processus de décoloration du vert de méthyle est rapide en début de réaction jusqu'à 90 minutes puis atteint un plateau au delà de ce temps et où ce processus est pratiquement constant. Dans ce cas le pourcentage de décoloration est de 55.1% soit 2 fois plus élevé que celui calculé précédemment.

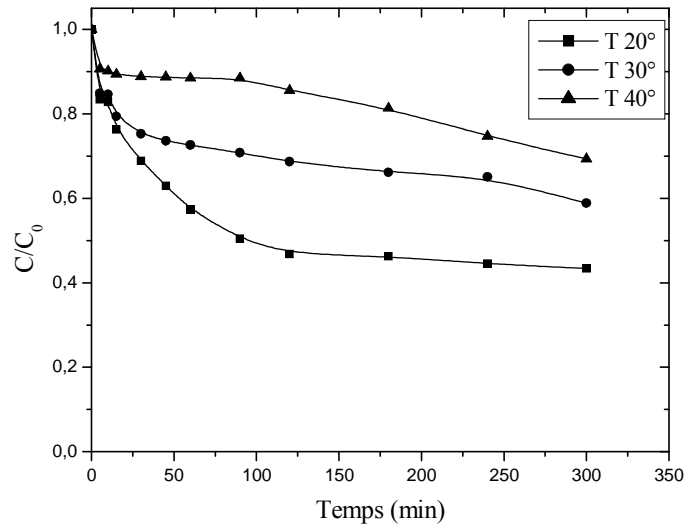


**Figure III-36 :** Photolyse du VM (25 ppm) à 365 nm (monochromatique et polychromatique) en fonction du temps.



### 3-3-2-1- Influence de la température sur la photolyse du VM 25 ppm à 365 nm

Dans ce travail, nous avons étudié l'influence de la température sur la phototransformation du Vert de méthyle (25 ppm) en milieu homogène, pour les valeurs de température 20°, 30° et 40°c et dans les mêmes conditions expérimentales (utilisation du système d'irradiation à 365 nm et polychromatique seulement). L'évolution du taux d'abattement en fonction de la température est représentée en figure (III-37)



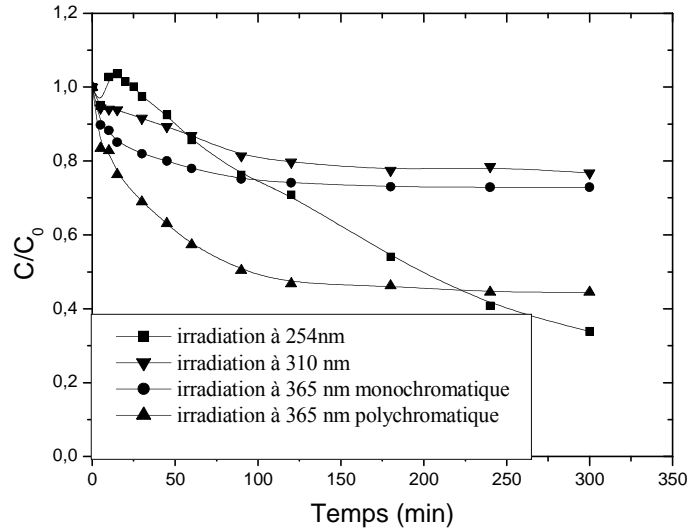
**Figure III-37 :** Photolyse du VM (25ppm) à 365nm  
Influence de température

On constate qu'il y a diminution de ce taux en fonction de l'augmentation de la température (20°, 30° et 40°), après 300 minutes d'irradiation. Les pourcentages de décoloration obtenus sont respectivement : 56.4%, 41.4% et 31.1%. Ces travaux montrent que la chaleur n'a pas d'effet positif sur l'activité photochimique du substrat. En effet, l'agitation moléculaire qui dépend de la température, pourrait rendre difficile l'absorption des photons par le colorant.

### III-3- 4- Etude comparative de la photolyse du VM à 254 nm et 365nm

La figure (III-38) montre que la dégradation du VM exposé à une irradiation à 365 nm qu'elle soit monochromatique ou polychromatique, est plus lente qu'à 254 nm. Ce fait pourrait être attribué au flux photonique incident émis par cette source, plus énergétique, comparativement à celui émis à 365 nm. La comparaison entre le processus de décoloration par photolyse directe à 254 nm et à 365 nm (mono et polychromatique) permet de constater

que les pourcentages de décoloration après 300 minutes d'irradiation sont de 66.23%, 26.9% et 55.1% respectivement.



**Figure III-38 :** Etude comparative de la photolyse du VM (25 ppm) à différentes longueurs d'ondes

De plus, l'allure des courbes présentées dans cette figure, fait ressortir une décroissance exponentielle à partir de 45 minutes, dans le cas de la photolyse à 254 nm, traduisant une possibilité de dégradation totale du VM et une limitation par un plateau à partir de 90 minutes (arrêt total de celle-ci), dans le cas de la photolyse à 365 nm.

### III-3-5- Photooxydation de VM par le procédé H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV à 254nm

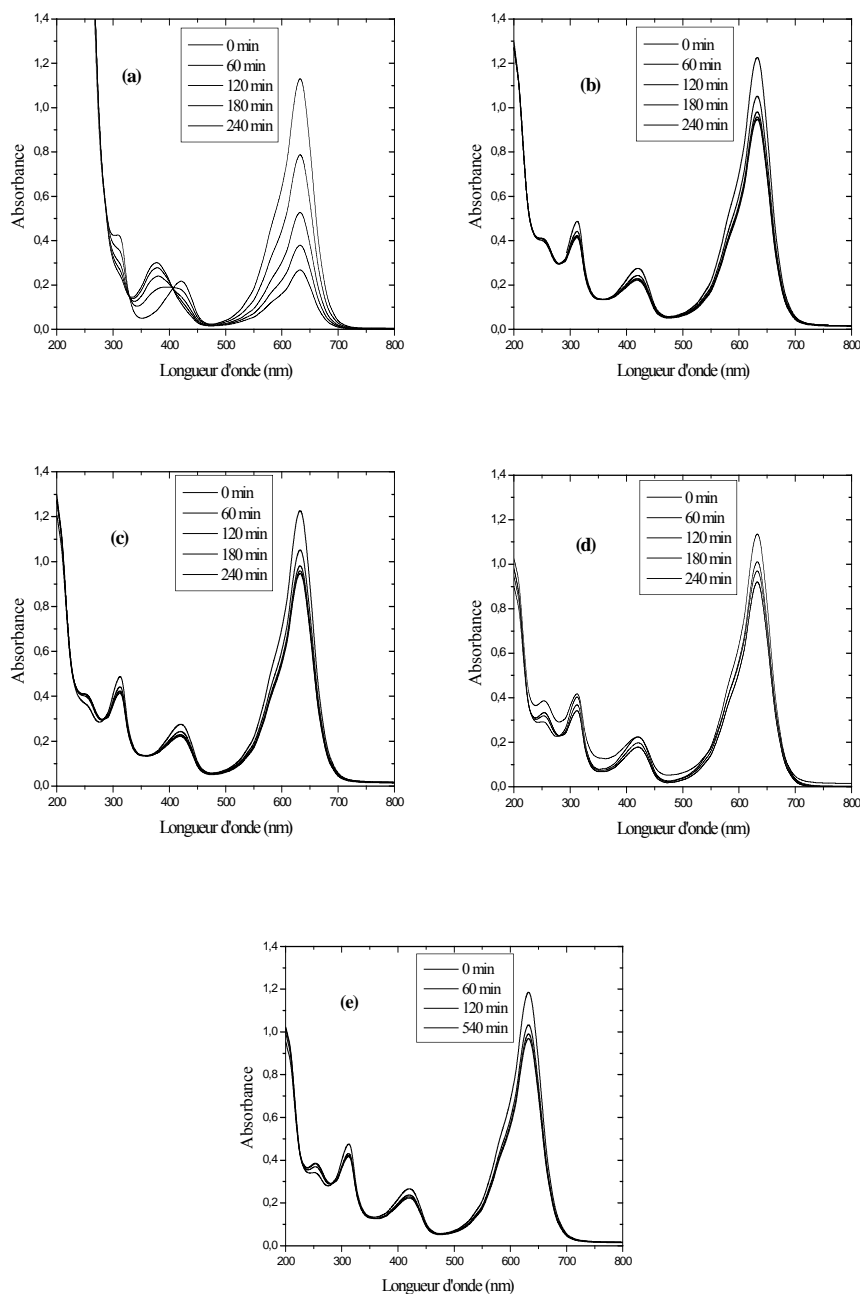
#### 3-5-1- Etude thermique du mélange (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-VM)

Avant d'étudier l'efficacité du procédé H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV à dégrader le VM, nous avons en premier lieu testé la réactivité de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sur le VM à l'obscurité. Pour cela nous avons préparé différentes solutions contenant chacune une concentration fixe du colorant (25 ppm) et différentes concentrations en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> : 5.10<sup>-5</sup> M - 10<sup>-4</sup> M - 10<sup>-3</sup> M -10<sup>-2</sup> M et 10<sup>-1</sup>M.

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

D'après les résultats obtenus, nous avons constaté une certaine sensibilité de ce colorant vis-à-vis au peroxyde d'hydrogène. En effet, le processus de décolorations est significatif lorsque la concentration en peroxyde d'hydrogène est supérieure à 5.10<sup>-5</sup>M après 240 minutes de réactions. Dans ce cas le taux de dégradation de ce colorant en présence de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> est de

l'ordre de 76.78% ( $10^{-1}M$ ), 93.48% ( $10^{-2}M$ ), 22.77% ( $10^{-3}M$ ), 20.60% ( $10^{-4}M$ ) et 16.2% ( $5.10^{-5}M$ ), (figure III-39). Ce qui suggère ainsi, une possible élimination partielle du colorant par le biais d'interactions avec ce réactif. De plus, nous avons observé pour ces concentrations et au cours du même temps, des baisses de densités optiques plus importantes au niveau de la bande principale. Cette étude thermique nous a permis de prendre en considération les doses de ce composé afin de faire apparaître l'efficacité propre du procédé  $H_2O_2/UV$ .

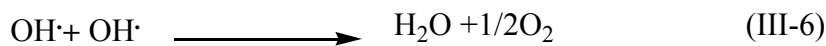
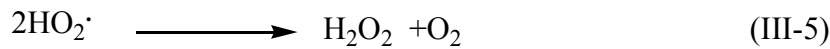
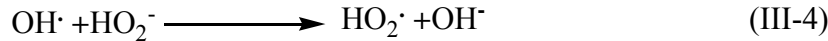
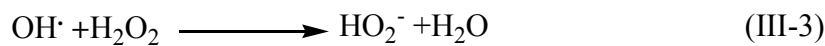
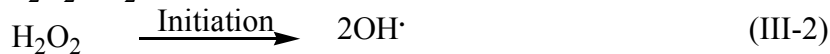
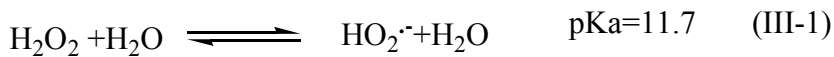


**Figure III-39 :** L'évolution spectrale à 254 nm du processus de décoloration du VM par  $H_2O_2$  à différentes concentrations ; (a) : $10^{-1}M$ , (b) : $10^{-2}M$ , (c) : $10^{-3}$ , (d) : $10^{-4}M$  et (e) :  $5.10^{-5}M$

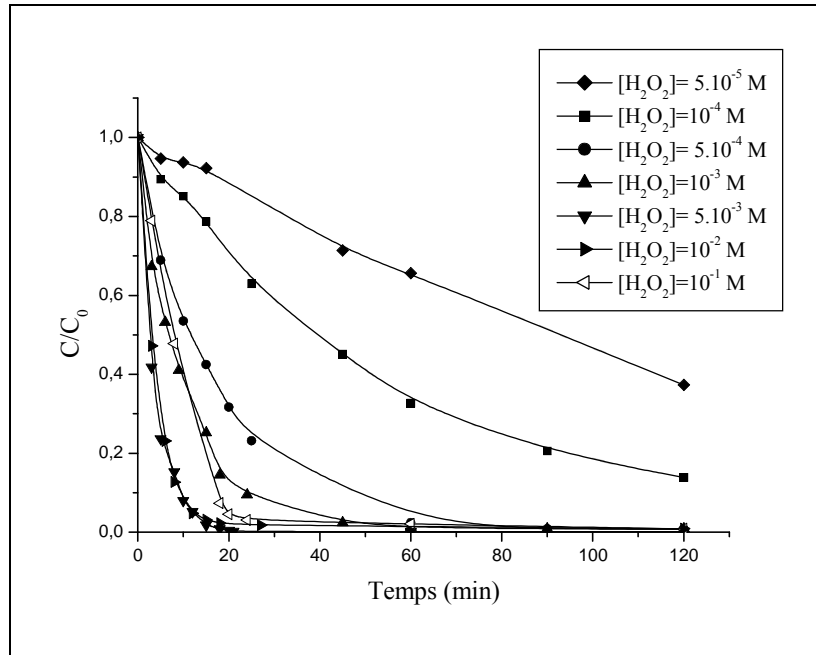
### 3-5-2- Etude photochimique du mélange (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-VM)

#### 3-5-2-1 - Influence de la concentration en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Pour faire apparaître l'efficacité du procédé H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV à dégrader le VM, des irradiations de solution de VM (25 ppm) en présence de concentrations variables de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ont été effectuées à 254 nm. La figure (III-40) montre le processus de décoloration en fonction de la dose de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. En effet si [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] augmente, la vitesse de réaction V<sub>0</sub> augmente en un temps relativement court et devient plus rapide que celle obtenue par photolyse directe à cette même longueur d'onde ; les temps de décoloration tels que t<sub>50%</sub> et t<sub>80%</sub> illustre bien ce comportement (tableau III-10). Cette performance pourrait être attribuée à la génération des radicaux OH<sup>•</sup> produits par la photolyse de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> qui joignent leur effet à celui du rayonnement UV pour dégrader de façon plus importante le VM par un processus radicalaire dont les étapes sont les suivantes :



La réaction (III-2) représente l'initiation, les réactions (III-3) et (III-4) représentent la propagation et enfin les réactions (III-5) et (III-6) représentent la terminaison. Nous constatons également, que les réactions (III-7) et (III-8) sont les réactions ultimes caractérisant l'oxydation par OH<sup>•</sup> du substrat et des sous produits. Le terme final de tout ce processus devrait être la minéralisation laquelle sera caractérisée par la formation de CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O [68].



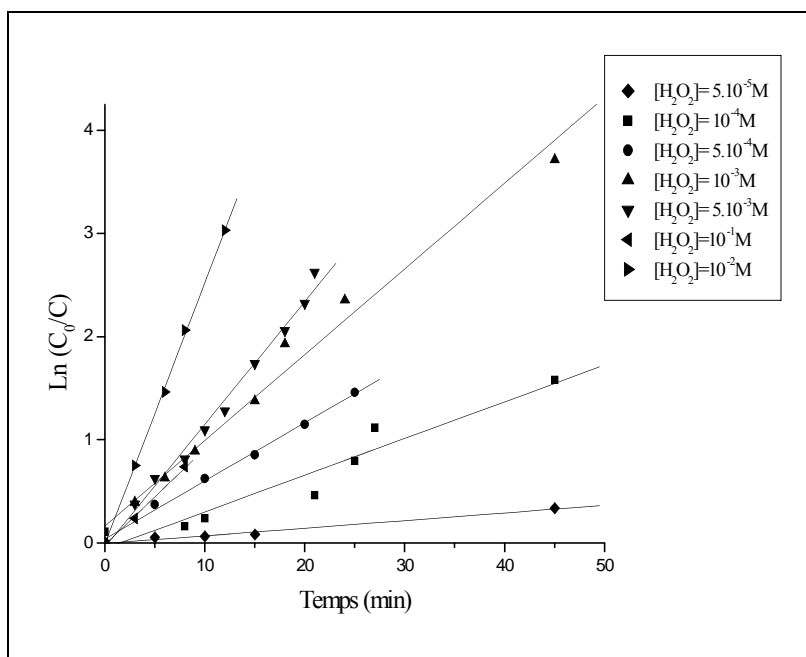
**Figure III-40 :** Processus de décoloration du VM par H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV. Influence de la concentration en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Cependant pour la concentration la plus élevée en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (10<sup>-1</sup>M), nous avons constaté un accroissement de ces temps. Cette anomalie pourrait être attribuée à un effet de piégeage des radicaux OH· par H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (tableau III-10).

**Tableau (III-10) :** Valeurs des paramètres t<sub>50%</sub> et t<sub>80%</sub> caractérisant le processus de décoloration du colorant. Influence de la concentration en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] <sub>0</sub> M	t <sub>50%</sub> minutes	t <sub>80%</sub> minutes	V <sub>0</sub> mg l <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup>
5.10 <sup>-5</sup>	92.5	Non atteint	1,06.10 <sup>-2</sup>
10 <sup>-4</sup>	41.38	94.16	2,11.10 <sup>-2</sup>
5.10 <sup>-4</sup>	11.71	30.38	6,20.10 <sup>-2</sup>
10 <sup>-3</sup>	7.23	16.57	1,08.10 <sup>-1</sup>
5.10 <sup>-3</sup>	3.13	6.61	1,55.10 <sup>-1</sup>
10 <sup>-2</sup>	3.13	6.53	1,75.10 <sup>-1</sup>
10 <sup>-1</sup>	6.08	12.42	7,02.10 <sup>-2</sup>

Par ailleurs, l'allure exponentielle de la presque totalité des courbes montre que la phototransformation du VM suit une cinétique apparente d'ordre (1) [C= C<sub>0</sub><sup>-kt</sup>] (figure III-41)



**Figure III-41** : Cinétique de dégradation du VM par H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV

Les constantes cinétiques apparentes d'ordre 1, pour nos conditions expérimentales, sont récapitulées dans le tableau (III-11).

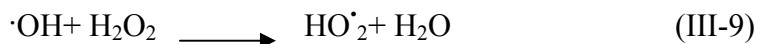
**Tableau (III -11)** : Constantes cinétiques apparentes d'ordre 1 de photooxydation du VM (25 ppm) par H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV (254 nm)

[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] M	k (min <sup>-1</sup> )	(R <sup>2</sup> )
5.10 <sup>-5</sup>	7.39.10 <sup>-3</sup>	0,98196
10 <sup>-4</sup>	3.55.10 <sup>-2</sup>	0,92565
5.10 <sup>-4</sup>	5.64.10 <sup>-2</sup>	0,99581
10 <sup>-3</sup>	8.31.10 <sup>-2</sup>	0,98299
5.10 <sup>-3</sup>	1.19.10 <sup>-1</sup>	0,99071
10 <sup>-2</sup>	2.53.10 <sup>-1</sup>	0,99921
10 <sup>-1</sup>	9.30.10 <sup>-2</sup>	0.99631

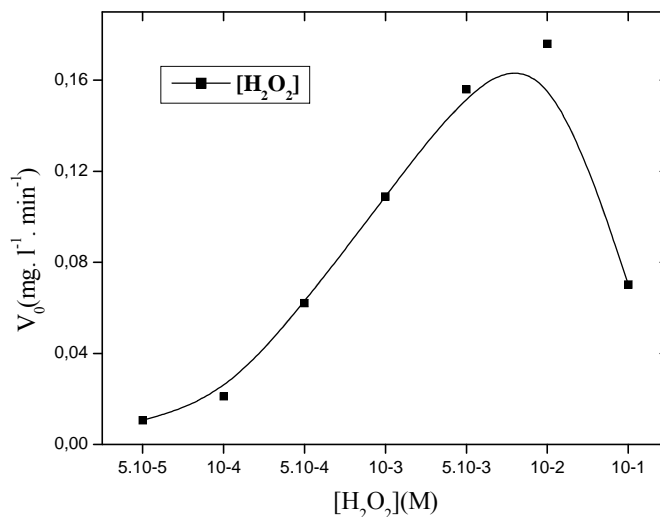
### 3-5-2-2 – Optimisation de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> au cours de la photooxydation

Après avoir étudié le rôle joué par les radicaux ·OH dans la photodégradation du VM, nous avons essayé de déterminer la concentration optimale de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. La figure (III-42) montre la variation de la vitesse initiale en fonction de la concentration en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, elle croit rapidement au début de la réaction pour atteindre une valeur maximale. Dans ces conditions, la concentration optimale moyenne de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> égale à 6.10<sup>-3</sup>M. Au delà de cette moyenne on

observe une diminution de l'élimination de la vitesse initiale dû à un effet de piège des radicaux  $\cdot\text{OH}$  par un excès de  $\text{H}_2\text{O}_2$  :



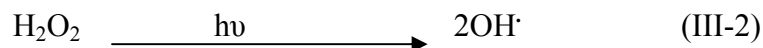
Cet effet auto-inhibiteur a été rapporté auparavant par la littérature [69].

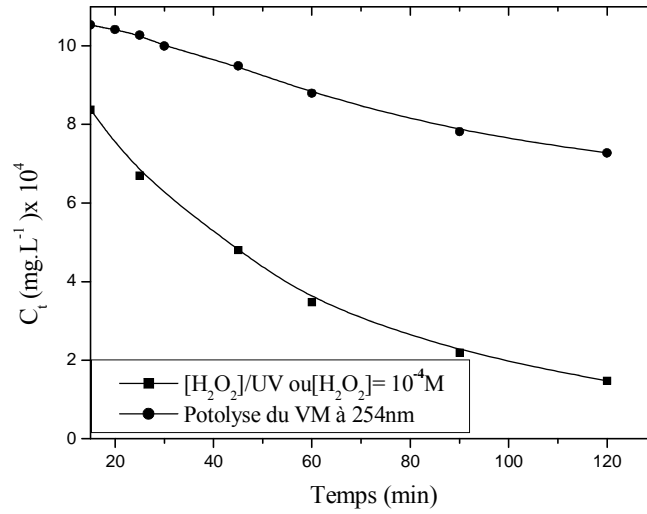


**Figure III-42 :** Variation de la vitesse initiale  $V_0$  en fonction de la concentration en  $\text{H}_2\text{O}_2$

### 3-5-2-3-Contribution relative de la photolyse directe et de la photooxydation en présence de $\text{H}_2\text{O}_2$

Dans le procédé  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  (254 nm), il est évident qu'une partie des molécules du Vert de méthyle est transformée par absorption directe des photons et l'autre, étant oxydée par les radicaux hydroxyles provenant de la décomposition de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Il est donc intéressant de déterminer la contribution de chacune des deux voies (figure III-43)





**Figure III-43 :** Processus de décoloration du VM (25ppm) par H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV. [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]=10<sup>-4</sup>M et par photolyse directe à 254 nm

Dans ces conditions, le pourcentage de décoloration résultant de la photooxydation est donné par les relations suivantes :

$$\% \text{ de transformation} = \frac{(V_0)_{\text{total}} - (V_0)_{\text{photolyse directe}}}{(V_0)_{\text{total}}} \times 100 \quad \text{(III-10)}$$

$$(V_0)_{\text{total}} = (V_0)_{\text{UV}} + (V_0)_{\cdot\text{OH}} \quad \text{(III-11)}$$

Avec :  $(V_0)_{\text{total}}$  : vitesse initiale globale de décoloration

$(V_0)_{\text{UV}}$  : vitesse initiale de la photolyse directe UV

$(V_0)_{\cdot\text{OH}}$  : vitesse initiale de photooxydation par  $\cdot\text{OH}$

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau suivant :

**Tableau (III-12):** calculs des vitesses initiales ( $V_0$ ) du VM (25 ppm), H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>=10<sup>-4</sup>M

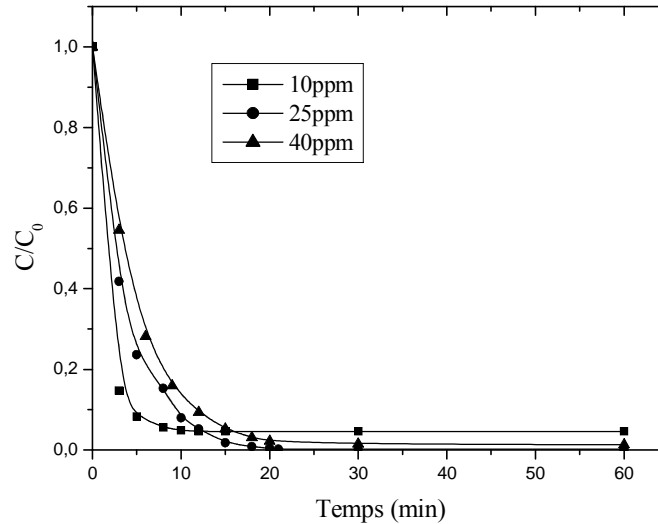
[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] M	$(V_0)_{\text{Total}}$ mg l <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup>	$(V_0)_{\text{Photolyse directe}}$ mg l <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup>	$(V_0)_{\cdot\text{OH}}$ mg l <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup>	% transformation
10 <sup>-4</sup>	1.54.10 <sup>-5</sup>	4.23 10 <sup>-6</sup>	1.11.10 <sup>-5</sup>	72.07

On remarque que la contribution des  $\cdot\text{OH}$  prédomine dans ce processus.



**3-5-2-4- Influence de la concentration initiale du Vert de méthyle**

L'influence de la concentration initiale du Vert de méthyle dans un domaine variant (10 ppm, 25 ppm et 40 ppm) a été étudiée. Cet essai a été réalisé dans le but de se rapprocher des conditions opératoires prévalant dans l'industrie. La concentration initiale du H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a été fixée à 6.10<sup>-3</sup>M qui est la valeur optimale. Les résultats obtenus sont illustrés par la figure (III-44).



**Figure III-44 :** Effet de la concentration initiale de VM sur la cinétique de disparition par H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV ; [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]= 6.10<sup>-3</sup>M

Comme en photolyse directe, on trouve que le temps de demi-vie est le plus court (t<sub>50%</sub>= 4.68 minutes) pour la concentration la plus faible 10 ppm. Il croit ensuite proportionnellement à la concentration. Il en est de même pour t<sub>90%</sub> (tableau III-13).

**Tableau (III-13) :** Paramètres t<sub>50%</sub> et t<sub>90%</sub> caractérisant les différentes concentrations du Vert de méthyle, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 6.10<sup>-3</sup>M.

[VM] ppm	10	25	40
t <sub>50%</sub> min	1.59	2.71	3.55
t <sub>90%</sub> min	4.68	9.64	12

On réappliquant la méthode de contribution vu au chapitre III, sous paragraphe (3-5-2-3), nous constatons que le pourcentage de transformation par voie radicalaire diminue légèrement lorsque la concentration du VM augmente. Les résultats obtenus sont fonction de la valeur optimale en  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $6.10^{-3}\text{M}$ ) où la voie radicalaire est largement majoritaire (tableau III-14).

**Tableau III-14** : Vitesses initiales pour différentes concentrations du VM ;  $[\text{H}_2\text{O}_2]=6.10^{-3}\text{M}$

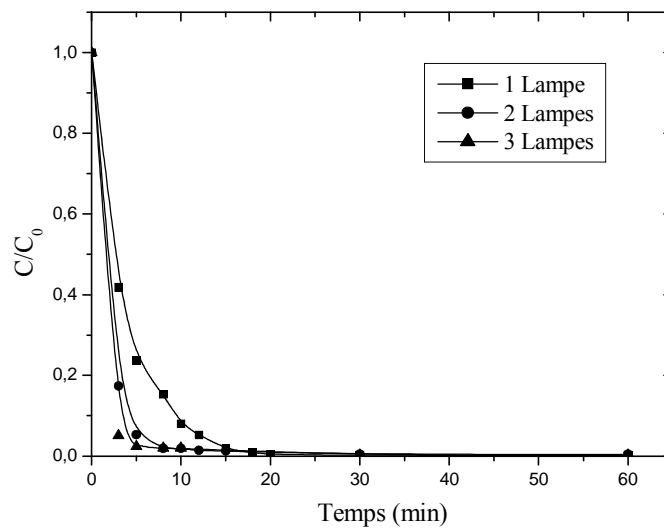
[VM] ppm	10	25	40
$(V_0)_{\text{Total}}$ $\text{mg l}^{-1} \text{ min}^{-1}$	$1.76.10^{-4}$	$2.45.10^{-4}$	$2.1.10^{-4}$
$(V_0)_{\text{photolyse directe}}$ $\text{mg l}^{-1} \text{ min}^{-1}$	$1.9 10^{-6}$	$4.23 10^{-6}$	$7.65 10^{-6}$
$(V_0)_{\text{OH}\cdot}$ $\text{mg l}^{-1} \text{ min}^{-1}$	$1.74.10^{-4}$	$2.4.10^{-4}$	$2.02.10^{-4}$
% transformation	98.86	97.95	96.19

On remarque que la contribution des  $\text{OH}\cdot$  prédomine largement dans ce processus.

**3-5-2-5 - Influence de l'intensité lumineuse**

Afin d'améliorer l'efficacité de ce procédé, nous avons fait varier l'intensité lumineuse du même dispositif d'irradiation et pour une seule concentration de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> soit 6.10<sup>-3</sup>M.

Pour cela, il nous a suffi de procéder à l'irradiation à 254 nm par une lampe, ensuite deux et 3 lampes, en même temps. Les courbes représentées dans la figure (III-45) montrent que la vitesse de décoloration de la solution du Vert de méthyle (25 ppm) croît en même temps que l'intensité d'émission.



**Figure III-45** : Influence de l'intensité lumineuse sur le processus de décoloration du VM par H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV. [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sub>0</sub>=6.10<sup>-3</sup>M.

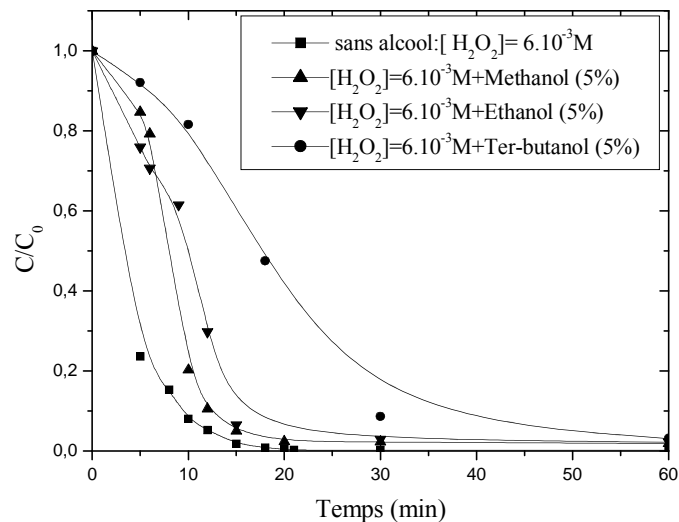
Il est constaté que l'irradiation par 2 et 3 lampes est pratiquement similaire dû à une absorption identique de photons (Tableau III-15).

**Tableau III-15** : Influence de l'intensité lumineuse sur les temps t<sub>50%</sub>, t<sub>90%</sub> et t<sub>100%</sub>

Intensité lumineuse	t <sub>50%</sub> (min)	t <sub>90%</sub> (min)	t <sub>100%</sub> (min)
1 Lampe	2.67	9.22	21.96
2 Lampes	1.84	4.34	21.14
3 Lampes	1.79	3.44	21.1

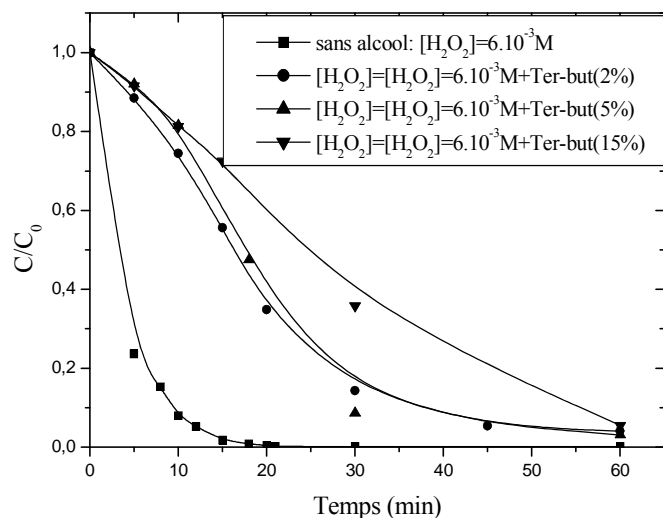
### 3-5-2-4 - Influence des alcools

Il est bien connu que les alcools agissent comme des pièges pour les radicaux  $\cdot\text{OH}$  lors des transformations se produisant en milieu homogène et hétérogène, et 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. Pour le système  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  (254 nm) et pour les conditions utilisées :  $[\text{VM}]=25$  ppm,  $[\text{H}_2\text{O}_2]=6.10^{-3}\text{M}$  et 5% de méthanol, d'éthanol ou ter-butanol, les résultats obtenus montrent que le processus de décoloration de la solution de colorant est ralenti, principalement, en présence de ter-butanol. Par ailleurs, en présence de méthanol et d'éthanol, ce ralentissement a été faible. L'effet de piège attendu par les deux derniers alcools ne s'est pas produit (faible ralentissement). Ce qui confirme le choix de ter-butanol comme meilleur ralentisseur. Ainsi, l'action de  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  sur le VM se fait essentiellement par les radicaux  $\cdot\text{OH}$  (figure III-46).



**Figure III-46:** Influence des alcools sur le processus de la décoloration de VM (25 ppm) par  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  (254 nm).

Cependant en présence de ter-butanol (meilleur ralentisseur) sa concentration a eu une influence sur la vitesse de décoloration de notre substrat. A 15% la décoloration a été obtenue au bout d'un temps égal à 65 minutes comparativement à celle obtenue en absence de l'alcool où elle a été de 20 minutes (figure III-47).



**Figure III-47** : Influence des doses du ter-butanol sur le processus de la décoloration de VM (25ppm) par  $H_2O_2/UV$  (254 nm).

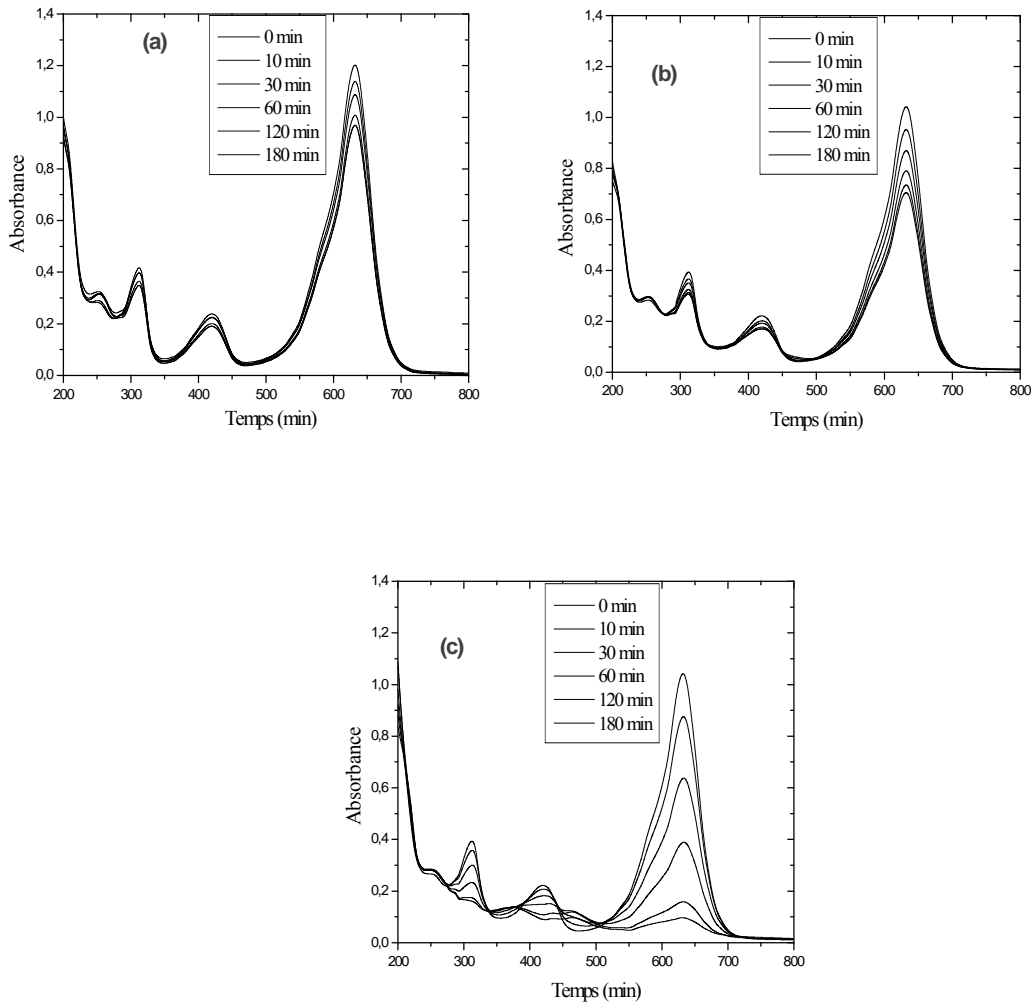
### III-3-6 - Phototransformation de Vert de méthyle par le procédé $S_2O_8^{2-}/UV$ à 254nm

Dans cette partie, nous exposons les résultats obtenus sur le plan thermique et photochimique pour le Vert de méthyle.

#### 3-6-1- Etude thermique du mélange ( $S_2O_8^{2-}$ – VM)

Comme avec le peroxyde d'hydrogène (en l'absence de rayonnement UV), nous avons mené des études thermiques sur des mélanges contenant le Vert de méthyle à une concentration fixe de (25 ppm) et le persulfate de sodium à des concentrations variables :

$10^{-6}$ ,  $5.10^{-5}$  et  $10^{-4}M$ . L'évolution thermique a été suivie par balayage spectrophotométrique entre 200 et 800 nm et pour différents temps de réaction. Cependant pour les fortes concentrations en  $S_2O_8^{2-}$  tels que :  $10^{-1}M$ ,  $10^{-2}M$  et  $10^{-3}M$ , ont conduit à une dégradation totale du colorant pour un temps de 30 minutes.



**Figure III-48** : Evolution thermique du mélange VM (25ppm) +  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  à différentes concentrations ; (a) :  $10^{-6}$  M, (b) :  $5 \cdot 10^{-5}$  M, (c) :  $10^{-4}$  M

Les résultats obtenus montrent le choix de ces concentrations pour un temps de réaction égal à 180 minutes (peu de sensibilité de notre substrat pour les concentrations  $10^{-6}$  M et  $5 \cdot 10^{-5}$  M en persulfate). Les taux de dégradation du VM ont été de l'ordre : 19,43% ( $10^{-6}$  M), 32,34% ( $5 \cdot 10^{-5}$  M). Il apparaît clairement que pour la concentration la plus élevée ( $10^{-4}$  M), il se produit une dégradation totale du colorant sans apport des UV (le taux a été de 90,74% ( $10^{-4}$  M), ce qui ne permet pas de connaître la valeur intrinsèque du procédé  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{UV}$  (figure III-48).

### 3-6-2- Etude de la photo transformation du VM par $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{UV}$

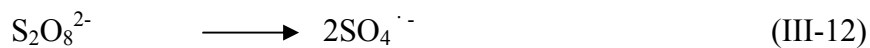
#### 3-6-2-1- Aspect photochimique du persulfate

Comme pour  $\text{H}_2\text{O}_2$ , le persulfate appartient à la famille des peroxydes. Il peut capter deux électrons pour se transformer en ions sulfates ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), avec un potentiel standard de

2.01V, où  $S_2O_8^{2-}$ . La valeur élevée de ce potentiel montre que  $S_2O_8^{2-}$  est un oxydant plus fort que  $H_2O_2$  ( $E^0 = 1.77V$ ). En outre il est admis que la photolyse de l'ion persulfate ( $S_2O_8^{2-}$ ) à 254 nm, conduit à la formation du radical  $SO_4^{\cdot -}$ .

Le radical obtenu est un puissant oxydant ( $E_0 SO_4^{\cdot -} / SO_4^{2-} = 2.43$  Volt [68]) et représente une très large bande d'absorption entre 300 et 600 nm avec un maximum à cette longueur d'onde 254 nm et un coefficient d'absorption molaire de l'ordre de  $1300 \pm 300 M^{-1} cm^{-1}$ . Son pouvoir oxydant, qui est similaire à celui du radical  $OH^{\cdot}$ , lui confère pratiquement la même réactivité que ce dernier. Des différences existent néanmoins au niveau de la sélectivité. En effet, les données bibliographiques indiquent que le radical  $SO_4^{\cdot -}$  est plus sélectif que le radical  $OH^{\cdot}$  et pourrait être, par conséquent, plus efficace dans le cours de la dégradation de composés organiques [68].

Le processus de la photooxydation du substrat procède selon un mécanisme radicalaire selon les étapes classiques sont les suivantes : l'initiation, la propagation, la terminaison et enfin l'extension de la propagation à l'oxydation du produit parent et des sous produits [70].

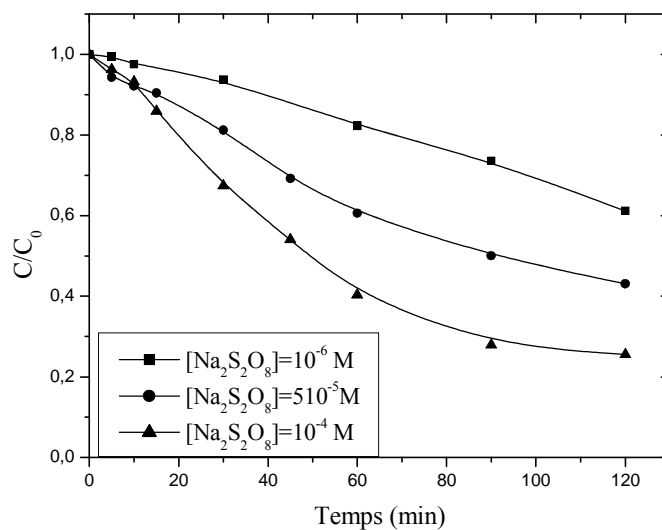


A travers ce mécanisme, il apparaît clairement que les radicaux  $SO_4^{\cdot -}$  et  $OH^{\cdot}$  participent à l'oxydation du substrat. Des expériences complémentaires sont toutefois nécessaires pour mieux situer ce degré de participation de ces radicaux (pH, concentration etc.....)

### 3-6-2-2 - Influence de la dose de $S_2O_8^{2-}$ dans le processus de décoloration de la solution du VM

La figure (III-49) montre l'efficacité de ce procédé dans le processus de décoloration de la solution du Vert de méthyle. Les résultats obtenus indiquent que la vitesse d'élimination de ce composé a été plus rapide par  $S_2O_8^{2-}/UV$  que par photolyse directe UV. Cet état de fait

est attribué à la participation des radicaux  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  lesquels réagissent très rapidement sur ce substrat.



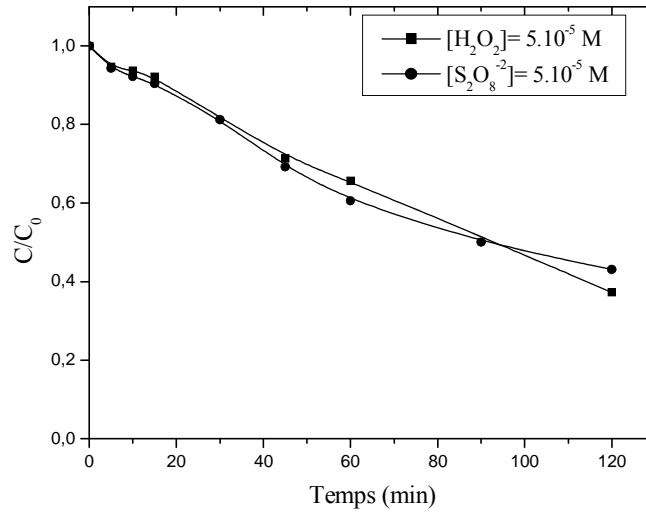
**Figure III-49** : Processus de décoloration du VM (25 ppm) par  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{UV}$   
Influence de la concentration initiale en  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$

Nous constatons aussi que la décoloration dépend de la dose de persulfate utilisée, puisque la vitesse de cette décoloration, s'accroît en même temps que l'augmentation de la concentration

### 3-6-2-3 -Etude comparative de la photooxydation du VM par les deux systèmes $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ et $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{UV}$

La figure (III-50) montre qu'à concentration identique de  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  et  $\text{H}_2\text{O}_2$ , les courbes représentant les processus de transformations du VM par les procédés  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  et  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{UV}$  sont pratiquement les mêmes. Donc nous pouvons conclure que ces deux procédés possèdent presque la même efficacité.





**Figure III-50** : Comparaison de l'efficacité des procédés H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV et S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>/UV  
A transformer le VM (25 ppm)

Les mesures de t<sub>50%</sub>, t<sub>90%</sub> et du taux de transformation illustrent bien l'égalité de ces systèmes dans le processus de décoloration du VM (tableau III-16).

**Tableau (III-16)** : Efficacité comparative des deux procédés H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> /UV et S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>/UV à 254 nm pour 12 minutes d'irradiation.

Système oxydant	t <sub>50%</sub> (min)	t <sub>90%</sub> (min)	Taux de dégradation %
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV à 254 nm	93.91	Non atteint	63
S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>2-</sup> /UV à 254 nm	94.29	Non atteint	57

**Conclusion**

En photochimie, les techniques destructives des colorants, ont utilisé la photolyse directe UV à 254 nm et deux procédés d'oxydation avancés à savoir H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV et S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>/UV, à λ =254 nm. Les résultats obtenus ont indiqué :

- L'efficacité de la photolyse directe UV.
- L'efficacité du procédé H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV qui est encore plus efficace que la photolyse directe pour dégrader le VM dans le domaine de concentrations utilisées et où l'étude thermique de ce mélange a montré une évolution avec les fortes concentrations.

- La vitesse de dégradation du VM qui augmente avec la concentration de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> grâce à une production plus importante des radicaux oxydants OH<sup>•</sup>. Cependant un effet de piège a été observé pour la dose la plus élevée de ce produit.
- L'efficacité du procédé S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>/UV dans un domaine de concentrations en persulfate. Ce choix a été fait en fonction des évolutions thermiques du mélange (VM+ S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>) où ces évolutions ont pu être constatées avec les fortes concentrations. Ce qui n'aide pas à situer l'efficacité intrinsèque de S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>/UV.

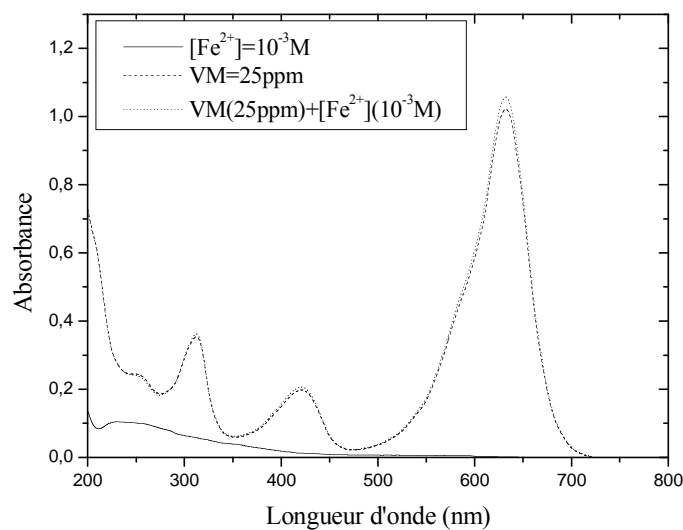
### III-3-7- Dégradation du VM par la réaction de Fenton et de Photo-Fenton

Dans ce cas les cinétiques de dégradation du Vert de méthyle ont été réalisées par les procédés tels que: Fe<sup>2+</sup>/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Fenton) et Fe<sup>2+</sup>/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV (254 nm et 365 nm) (Photo-Fenton). Les résultats obtenus dans ce paragraphe, présentent également un intérêt dans le domaine de traitement des eaux usées.

#### 3-7-1- Formation du complexe (VM- Fe<sup>2+</sup>)

Afin de faire apparaître la performance du procédé Fenton, nous avons vérifié la possibilité d'avoir une complexation entre le fer (II) et le vert de méthyle.

La figure (III-51) montre que le spectre d'absorption UV-Visible d'une solution aqueuse contenant du VM (25 ppm) et du fer ferreux (10<sup>-3</sup> M) à pH=3, est semblable à celui du VM seul et au même pH. Dans ces conditions, on constate qu'il n'y a pas de réaction de complexation entre le Fer (II) et le VM (la structure du colorant est complètement conservée).



**Figure III -51** : Comparaison des spectres d'absorption UV-Visible du VM seul et en présence du Fe<sup>+2</sup> (10<sup>-3</sup> M)

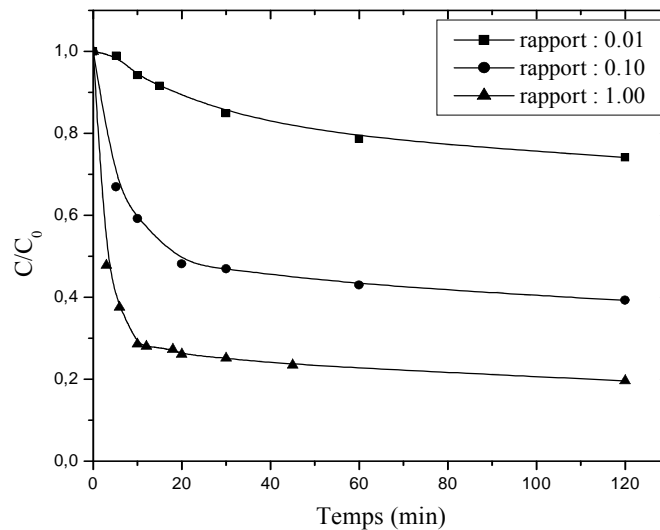
### 3-7-2- Oxydation du VM par le réactif de Fenton ( $\text{Fe}^{+2} / \text{H}_2\text{O}_2$ )

Dans le but de déterminer la stœchiométrie convenable pour la dégradation du colorant, nous avons étudié l'oxydation du VM (25 ppm) à l'obscurité, pour une concentration de  $10^{-3}\text{M}$  en  $\text{Fe}^{+2}$  et pour des concentrations variables de  $\text{H}_2\text{O}_2$  donnant les rapports suivants :  $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 / [\text{Fe}^{+2}]_0 = 0.01, 0.1$  et  $1$  (le fer (II) étant libéré en solution par le sel de Mohr  $[\text{NH}_4]_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ).

L'ajout des réactifs ( $\text{H}_2\text{O}_2, \text{Fe}^{+2}$ ) à la solution contenant le polluant se fait l'un immédiatement après l'autre. Ainsi l'addition du deuxième réactif ( $\text{Fe}^{+2}$ ) détermine le temps  $t=0$  de la réaction. Le pH initial des solutions est dans tous les cas égal à 3.

#### 3-7-2- 1 – Influence du rapport $[\text{H}_2\text{O}_2] / [\text{Fe}^{2+}] ; [\text{Fe}^{2+}] = 10^{-3}\text{M}$

Les cinétiques de disparition du VM sont représentées sur la figure (III-52).



**Figure (III -52) :** Influence du rapport  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$  sur la décoloration du VM (25 ppm) par le réactif Fenton en fonction du temps.

Comme on l'observe, les cinétiques de disparition du VM sont rapides au début de réaction puis atteignent un palier correspondant à un taux d'abattement du VM de 26% ,60.72% et 80.6% pour les rapports : 0.01, 0.1 et 1 respectivement. Ce palier montre que le peroxyde d'hydrogène est totalement consommé avant l'oxydation totale du VM par le réactif de Fenton à l'obscurité. On note aussi que la vitesse d'oxydation du VM par le réactif de Fenton est très rapide. Cela est dû à la décomposition de  $\text{H}_2\text{O}_2$  et à la forte réactivité des radicaux

hydroxyles (réaction de Fenton). La dégradation du VM pour le rapport 1 est le meilleur rapport de dégradation. Cela est dû à la production supplémentaire des radicaux hydroxyles OH<sup>·</sup> et à leur régénération. Donc, c'est le rapport expérimental le plus efficace. Par ailleurs, on note une décroissance des temps tels que t<sub>50%</sub> et t<sub>80%</sub>. Leurs variations et le pourcentage de dégradation du VM en fonction du rapport expérimental [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sub>0</sub> / [Fe<sup>+2</sup>]<sub>0</sub> pendant 120 minutes sont reportées dans le tableau (III -17).

**Tableau (III -17) :** Paramètres caractérisant la dégradation du VM par le procédé photo-Fenton.

<b>Rapports [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] / [Fe<sup>+2</sup>]</b>	<b>0.01</b>	<b>0.1</b>	<b>1</b>
<b>t<sub>50%</sub> (min)</b>	Non atteint	19.95	3.36
<b>t<sub>80%</sub> (min)</b>	Non atteint	Non atteint	78.64
<b>Taux de dégradation %</b>	26	60.72	80.6

### 3-7-3- Oxydation par le réactif Photo-Fenton (procédé Fe<sup>2+</sup>/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV)

Bien que le réactif de Fenton soit un oxydant très performant, son pouvoir d'oxydation est renforcé par la lumière qui favorise la régénération du Fer (II) à partir du Fer (III). Le Fer (II) régénéré va réagir ensuite avec le peroxyde d'hydrogène pour produire des radicaux hydroxyles régénérant ainsi le fer (III) dans le milieu.

Réaction de Fenton :

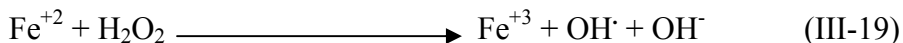
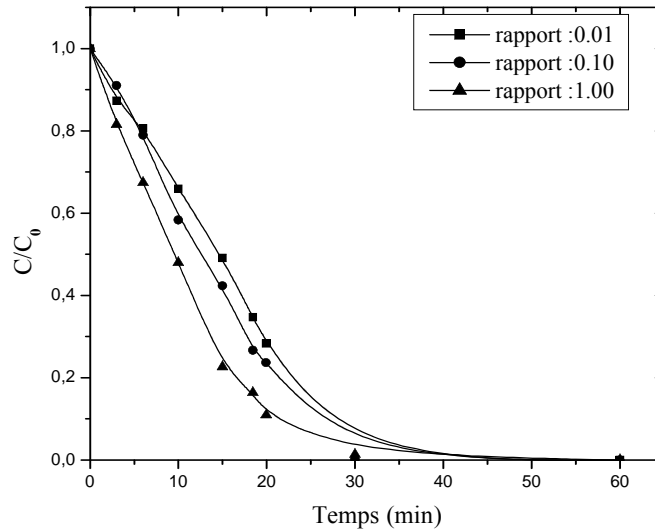


Photo-réduction de fer (III) :



#### 3-7-3-1- Influence du rapport [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sub>0</sub> / [Fe<sup>+2</sup>]<sub>0</sub> sur la photooxydation du VM à 254 nm

Pour étudier l'efficacité du procédé Fe<sup>+2</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/ UV (254 nm) à dégrader le VM, nous avons irradié à 254 nm la solution du VM (25 ppm) maintenue à pH=3, en présence de Fe<sup>+2</sup> (10<sup>-3</sup>M) et pour des concentrations variables de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (en conservant les mêmes rapports utilisés dans le procédé Fenton). La figure (III -53) indique l'influence du rapport [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sub>0</sub> / [Fe<sup>+2</sup>]<sub>0</sub> sur la photooxydation du VM à 254 nm.



**Figure (III -53) :** Influence du rapport  $H_2O_2/Fe^{2+}$  sur la décoloration du VM (25 ppm) par le procédé Photo- Fenton à 254 nm.

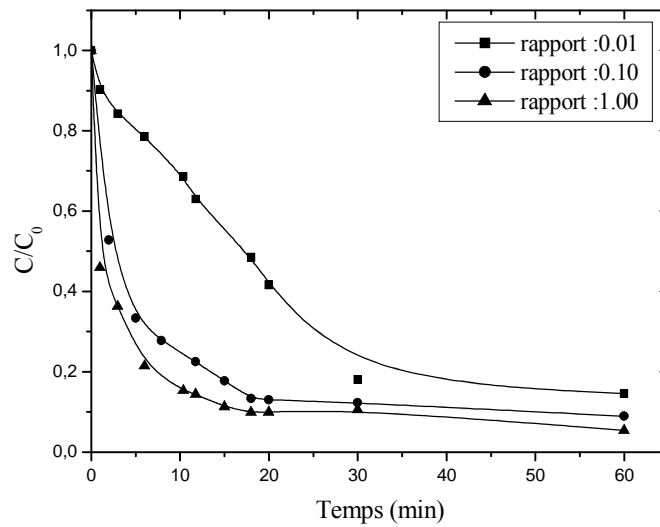
Nous remarquons que la vitesse d'élimination du VM est nettement accélérée par l'association du système Fenton ( $Fe^{+2}/H_2O_2$ ) au rayonnement UV à 254 nm et que le meilleur rapport de dégradation est toujours égale à 1. Cela est dû à la production supplémentaire des radicaux hydroxyles  $OH\cdot$  et à la régénération du Fer (II) qui va induire ensuite une décomposition de nouvelles molécules de  $H_2O_2$ , en initiant à nouveau une réaction de Fenton et assurant par là même le développement d'un cycle catalytique dans lequel la production des radicaux  $OH\cdot$  est renforcée. Une comparaison de  $t_{50\%}$  et  $t_{90\%}$  de ce système pour 60 minutes d'irradiation est reportée dans le tableau (III-18)

**Le tableau (III -18)** récapitule les pourcentages caractérisant la dégradation du VM par le processus photo- Fenton.

<b>Rapports</b> <b><math>[H_2O_2]_0 / [Fe^{+2}]_0</math></b>	<b>0.01</b>	<b>0.1</b>	<b>1</b>
<b><math>t_{50\%}</math> (min)</b>	14.68	12.48	9.33
<b><math>t_{90\%}</math> (min)</b>	28.77	26.55	21.47

**3-7-3-2 - Influence du rapport  $[H_2O_2]_0 / [Fe^{+2}]_0$  sur la photooxydation du VM à 365 nm**

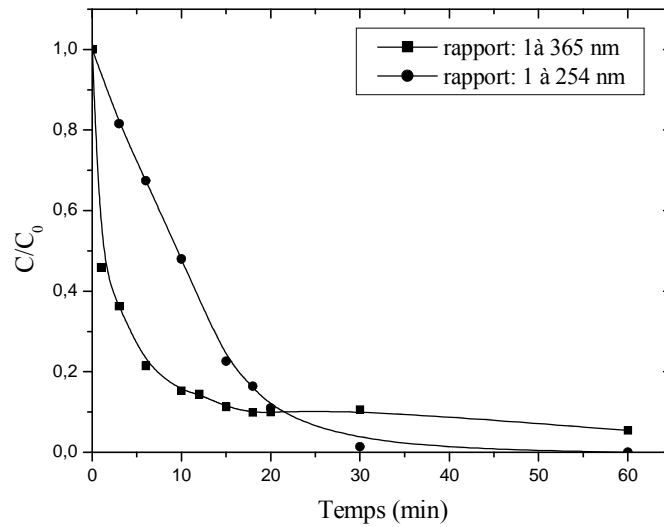
Il est évident que la longueur d'onde d'irradiation influe sur le procédé photo-Fenton. Pour cela nous avons irradié le VM (25ppm) à 365 nm maintenu à pH=3, en présence de  $Fe^{+2}(10^{-3}M)$  et des concentrations variables de  $H_2O_2$  (les mêmes rapports qu'a 254 nm). La figure (III -54) montre bien que l'augmentation de la vitesse d'élimination du VM est due au système  $[H_2O_2]_0 / [Fe^{+2}]_0$  associé au rayonnement UV à 365 nm.



**Figure (III -54) :** Influence du rapport  $H_2O_2/Fe^{2+}$  sur la décoloration du VM (25 ppm) par le procédé Photo-Fenton à 365 nm.

**3-7-3- 3-Influence de la longueur d'onde d'irradiation**

Nous avons effectué une étude comparative entre le photo-Fenton à 254 nm et à 365nm. La figure (III-55) illustre bien cette comparaison.

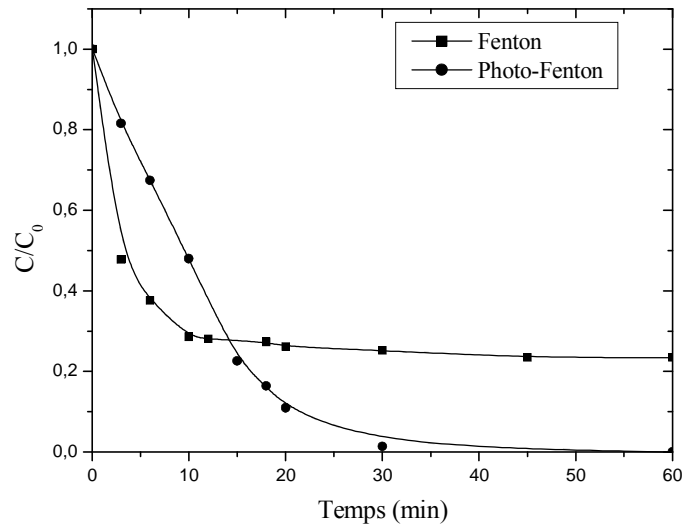


**Figure (III -55) :** Influence de la longueur d'onde d'irradiation sur le procédé photo-Fenton dans la dégradation du VM (25 ppm)

Nous constatons que l'irradiation à 254 nm est plus efficace que celle à 365 nm. Cela est dû à la production supplémentaire des radicaux  $\text{OH}^\cdot$  provenant de la photolyse de  $\text{H}_2\text{O}_2$  qui absorbe à 254 nm. De plus, le nombre des radicaux  $\text{OH}^\cdot$  issu de la photolyse du peroxyde d'hydrogène est plus élevé que celui obtenu par la photo-réduction des ions ferrique à 365 nm via l'espèce monomère  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ . De plus, une comparaison de l'ordre de grandeur de la vitesse initiale et des temps de demi-vie par ce procédé utilisé à 2 longueurs d'ondes différentes (254 nm et 365 nm), montre que ces deux paramètres sont multipliés par les facteurs de 9 et 36 respectivement. Donc, le procédé photo-Fenton à 254 nm est plus efficace pour la dégradation du vert de méthyle.

#### 3-7-3-4- Etude comparative des deux procédés Fenton et photo-Fenton (à 254 nm)

La figure (III -56) permet de comparer les cinétiques de dégradation du VM par les deux procédés Fenton et photo-Fenton.



**Figure (III -56) :** Cinétique de disparition du VM (25 ppm) par les deux procédés Fenton et photo-Fenton.

Pour comparer ces deux procédés Fenton et photo-Fenton, nous avons conservé les mêmes conditions expérimentales à savoir :

- Le rapport  $[H_2O_2]_0 / [Fe^{+2}]_0 = 1$  (où  $[Fe^{+2}] = 10^{-3}$  M).
- La même concentration en VM (25 ppm).
- Le pH acide du milieu (pH=3).

On observe que le processus de dégradation du VM par le procédé photo-Fenton à 254 nm est plus rapide que celle par le réactif de Fenton. Ceci est dû à la production supplémentaire des radicaux  $\cdot OH$  obtenus par la photolyse de  $H_2O_2$  à cette même longueur d'onde.



Les mesures de  $t_{50\%}$ ,  $t_{90\%}$  et le taux de dégradation illustrent clairement la supériorité du procédé photo-Fenton sur Fenton (tableau III-19).

**Tableau (III -19) :** comparaison des deux procédés Fenton et photo-Fenton.

Système	$t_{50\%}$ (min)	$t_{90\%}$ (min)	Taux de dégradation %
Fenton	3.55	Non atteint	77
Photo- Fenton	9.44	21.41	99.7

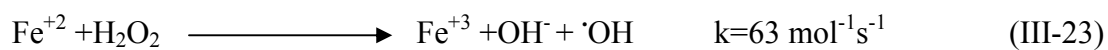
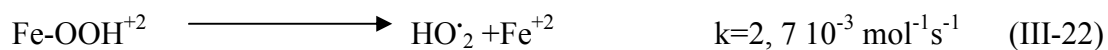
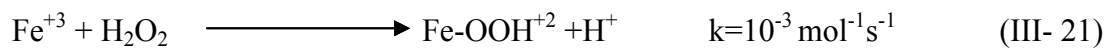


**Conclusion :** A travers les résultats obtenus, nous concluons que :

- Le taux de disparition du VM par le réactif de Fenton et de photo-Fenton dépend du rapport  $[H_2O_2]_0 / [Fe^{+2}]_0$ .
- La dégradation du VM est plus rapide avec le procédé  $Fe^{+2}/H_2O_2/UV$  que par le procédé  $Fe^{+2}/H_2O_2$ .
- le procédé photo-Fenton à 254 nm est plus efficace que celui à 365 nm

### III-3-8- Dégradation du VM par la réaction de like Fenton et de Photo like -Fenton

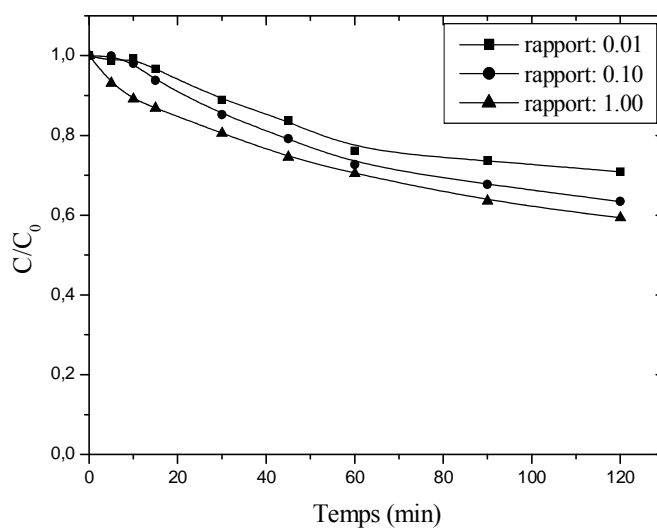
Le procédé ( $H_2O_2 / Fe^{+3}$ ) appelé < like-Fenton > est largement utilisé dans la décomposition des polluants. Il est basé sur la décomposition du peroxyde d'hydrogène en présence d'ions ferriques à pH acide pour produire les radicaux  $OH^\cdot$  selon le mécanisme suivant [71].



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

#### 3 - 8-1- Oxydation du vert de méthyle par le procédé like Fenton

Afin de déterminer le meilleur rapport  $[H_2O_2]_0 / [Fe^{+3}]_0$  de décoloration d'une solution de vert de méthyle à pH acide, nous avons préparé des mélanges contenant une concentration fixe en colorant (25 ppm) et en Fer (III) ( $10^{-3}M$ ) et des concentrations variables en  $H_2O_2$  de façon à avoir les rapports suivants : 0.01, 0.1 et 1.



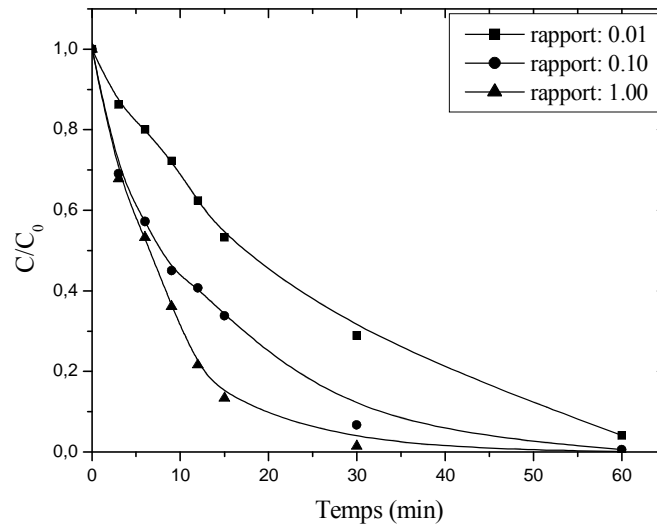
**Figure (III -57) :** Cinétiques de disparition du VM (25ppm) par le procédé like-Fenton à différents rapports de  $[H_2O_2]_0 / [Fe^{3+}]_0$ .

Nous constatons une dégradation plus au moins forte du vert de méthyle pour ces différents rapports avec un taux de dégradation de l'ordre 29.2%, 37% et 41% respectivement. Cela pourrait être expliqué par une lente activation du peroxyde d'hydrogène par  $Fe^{+3}$  et par une très lente production des radicaux  $OH\cdot$  dû à une formation d'un complexe intermédiaire lequel est suivi d'une décomposition très lente.

### 3- 8-2- Oxydation du vert de méthyle par le procédé photo like-Fenton

#### 3-8-2-1-Influence du rapport $[H_2O_2]_0 / [Fe^{+3}]_0$ sur la photo-oxydation du VM à 254 nm

L'association du rayonnement UV (254 nm) au processus like-Fenton dans la dégradation du vert de méthyle, pour la même concentration du colorant et pour les mêmes rapports  $[H_2O_2]_0 / [Fe^{+3}]_0$  à pH acide, a conduit à une meilleure efficacité de ce processus. (Figure III -58).



**Figure (III -58) :** Oxydation du VM (25 ppm) par le processus photo like- Fenton à différents rapports  $[H_2O_2]_0 / [Fe^{+3}]_0$  à 254 nm

En effet, nous observons que la disparition du colorant est plus rapide lorsque le système like-Fenton est couplé à la lumière. Cette performance paraît liée à une production des radicaux par des réactions multiples [72]

- la photoréduction de Fer (III) à 254 nm qui conduit directement à la libération des OH<sup>•</sup> et à la formation de Fer (II).
- la photolyse de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> à cette même longueur d'onde qui génère des radicaux OH<sup>•</sup>
- la réaction entre le H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et Fer (II) qui, en plus de la production des radicaux OH<sup>•</sup> régénère le Fer (III) assurant par la même la production cyclique de ces entités très actives.

On note par ailleurs, que le meilleur rapport d'abattement est le rapport 1 avec un pourcentage de 99.7 % au bout de 60 minutes.

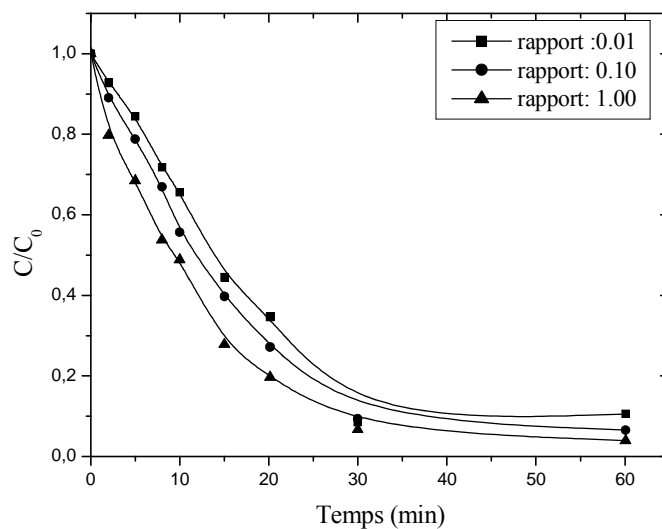
Comme dans les cas précédents, la mesure des paramètres tels que :  $t_{50\%}$  et  $t_{90\%}$  sont récapitulées dans le tableau (III-20).

**Tableau (III -20) :** Paramètres caractérisant le procédé photo like -Fenton.

$[H_2O_2]_0 / [Fe^{+3}]_0$	<b>0,01</b>	<b>0.1</b>	<b>1</b>
<b><math>t_{50\%}</math> (min)</b>	17.42	8.31	6.48
<b><math>t_{90\%}</math>(min)</b>	52.5	32.53	19.30

### 3-8-2-2- Influence du rapport $[H_2O_2]_0 / [Fe^{+3}]_0$ sur la photo-oxydation du VM à 365 nm

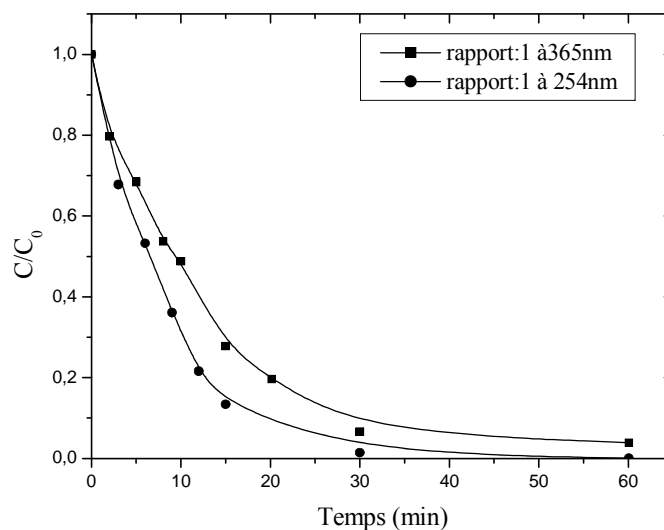
L'examen de la figure (III-59) montre que le pourcentage d'élimination du substrat à 365 nm est quasiment le même pour les trois rapports utilisés : 0.01, 0.1 et 1.



**Figure (III -59) :** Oxydation du VM par le processus photo like -Fenton à différents rapports  $[H_2O_2]_0 / [Fe^{+3}]_0$  à 365 nm.

### 3-8-2-3- Influence de la longueur d'onde d'irradiation

La (figure III-60) montre à nouveau l'influence de l'irradiation à 254 nm et à 365 nm sur la dégradation du vert de méthyle (25 ppm) par le procédé photo like- Fenton.

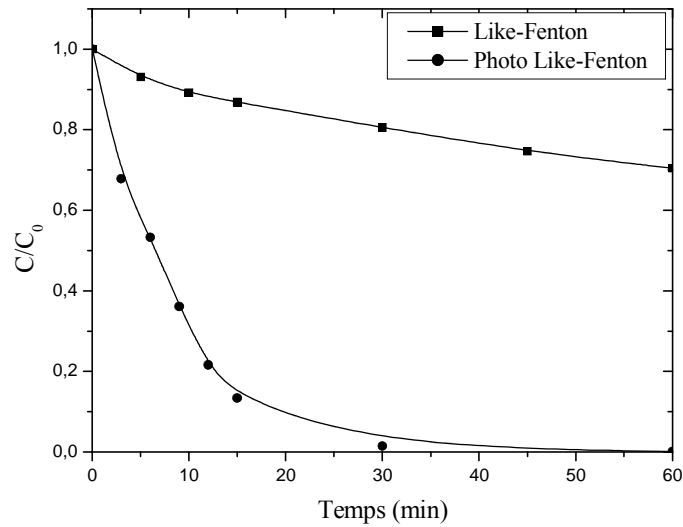


**Figure (III -60) :** Influence de la longueur d'onde d'irradiation sur le procédé like- photo Fenton dans la dégradation du VM (25 ppm)

On note que la disparition du vert de méthyle est légèrement rapide par le procédé  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{+3}/\text{UV}$  (254 nm) que par le procédé  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{+3}/\text{UV}$  (365 nm). Cela s'explique encore par une voie supplémentaire de production des radicaux hydroxyles qui est la photolyse de  $\text{H}_2\text{O}_2$  à 254 nm et également de la photoréduction du fer (III) en fer (II) à cette même longueur d'onde. Par contre à 365 nm, la production des radicaux  $\text{OH}^\cdot$  ne peut provenir que d'une seule source : la photoréduction des monomères  $\text{Fe}(\text{OH})^{+2}$  en  $\text{Fe}^{+2}$ .

### 3- 8 -3- Comparaison entre les deux procédés like- Fenton et photo like -Fenton

La (figure III-61) montre l'effet positif de la combinaison de la lumière au procédé like Fenton.



**Figure (III -61) :** Cinétique de disparition du VM (25 ppm) par les deux procédés like - Fenton et photo like -Fenton.

Il apparaît clairement que la dégradation du colorant est bien accélérée en associant la lumière au procédé utilisé. Le taux d’abattement est de 99.7% pour le procédé H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/ Fe<sup>+3</sup>/ UV (254 nm) alors qu’il est de l’ordre de 30% pour le procédé H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>+3</sup> au bout de 60 minutes car l’irradiation favorise la production cyclique des radicaux hydroxyles (tableau III-21).

**Tableau (III -21) :** comparaison des deux procédés Like-Fenton et photo Like-Fenton.

Système	t <sub>50%</sub> (min)	t <sub>90%</sub> (min)	Taux de dégradation %
<b>Like- Fenton</b>	Non atteint	Non atteint	30
<b>Photo Like- Fenton</b>	6.48	19.94	99.7

**Conclusion :** Nous pouvons conclure que :

- La vitesse et le taux d’oxydation du vert de méthyle par les procédés like -Fenton et photo- like Fenton dépendent du rapport [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]<sub>0</sub>/ [Fe<sup>3+</sup>]<sub>0</sub>. Plus le rapport est élevé plus le taux d’abattement est grand.
- La disparition du VM est plus rapide par le procédé H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>+3</sup>/UV que par le procédé H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>+3</sup>.
- Le procédé H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>+3</sup>/ UV (254 nm) est plus efficace que celui à 365 nm.

### III-3-9- Comparaison de l'efficacité des différents procédés étudiés

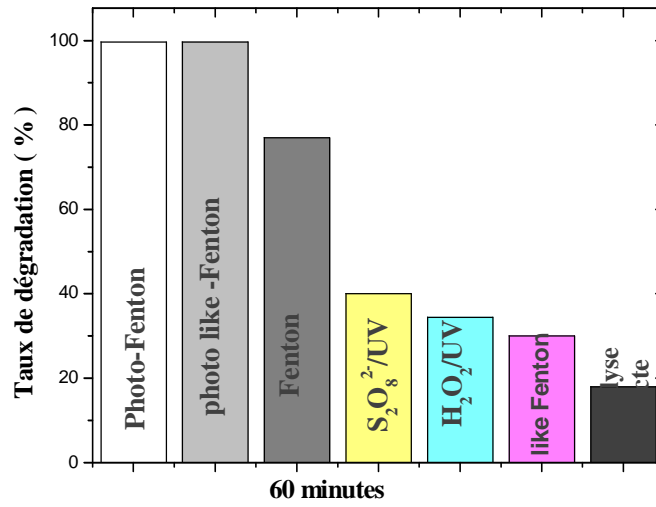
Le tableau (III-22) représente l'ensemble des techniques photochimiques utilisées dans le processus de dégradation du VM. Cette comparaison n'a été possible que sur des choix tels que :

- Un temps de réaction de 60 minutes.
- Des concentrations identiques des oxydants  $H_2O_2$  et  $S_2O_8^{2-}$  ( $[H_2O_2] = [S_2O_8^{2-}] = 5 \cdot 10^{-5} M$ ).
- Une concentration égale des catalyseurs  $Fe^{+2}$  et  $Fe^{+3}$  ( $10^{-3} M$ ).
- Une longueur d'onde d'irradiation de 254 nm.

**Tableau (III -22)** : comparaison de l'efficacité des différents procédés photochimiques

Système	Photolyse directe	$H_2O_2/UV$	$S_2O_8^{2-}/UV$	Fenton	Photo Fenton	Like Fenton	Photo Like Fenton
Taux de dégradation %	18	34.4	40	77	99.7	30	99.7

Nous pouvons conclure que l'efficacité décroît dans l'ordre suivant : Photo-Fenton  $\approx$  photo like -Fenton > Fenton >  $S_2O_8^{2-}/UV$  >  $H_2O_2/UV$  > like Fenton > Photolyse directe. Une représentation graphique illustre bien ces résultats (figure III-62).



**Figure III- 62 :** Comparaison des cinétiques de dégradation du VM (25 ppm) par des différents procédés photochimiques.

Les procédés photo- Fenton et like photo- Fenton en milieu acide semblent donc être les plus appropriés pour la dégradation rapide du vert de méthyle.



***CONCLUSION  
GENERALE***

Cette étude a pour but de tester l'efficacité des différentes techniques photochimiques sur le processus de décoloration d'un colorant cationique (vert de méthyle) en milieu aqueux et en phase homogène.

Il s'agit de procédés de photolyse directe à différentes longueurs d'onde (254 nm, 310 nm et 365 nm) et par oxydation d'une part en absence de rayonnement UV par des procédés d'oxydation avancés tels que :  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$  et  $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$  et d'autre part en présence de rayonnement UV et par d'autres procédés comme :  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ,  $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  à 254 nm et à 365 nm,  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  et  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{UV}$  à 254 nm.

Pour la photolyse directe les résultats ont montré que la vitesse de décoloration du substrat est plus efficace à 254 nm qu'à 310 nm et 365 nm pour une concentration de 25 ppm. Les pourcentages de décoloration ont été de 66%, 20% et 25% respectivement. Ce résultat pourrait être expliqué sur la base du flux photonique incident émis où celui-ci est plus énergétique à 254 nm. Il en ressort que :

- L'influence des paramètres tels que la concentration du substrat, le flux lumineux ainsi que les sels monovalents et bivalents ont été examinées. Les résultats obtenus ont montré que l'efficacité a été meilleure en présence du  $\text{NaHCO}_3$  ( $10^{-4}\text{M}$ ),  $\text{CaCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ( $10^{-4}\text{M}$ ) et pour une intensité d'émission à 254 nm, qui a permis d'obtenir un rendement d'élimination de 66% pour une lampe et de 90.6% pour trois lampes. Cependant cette efficacité a été insignifiante pour d'autres sels comme le  $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  et  $\text{BaCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  pour un domaine de concentrations allant de  $10^{-4}\text{M}$  à  $10^{-1}\text{M}$ . Ainsi on a observé un ralentissement sensible de la vitesse de décoloration lorsque la concentration du colorant augmente.

En oxydation et en absence de rayonnement UV, le procédé Fenton ( $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ) a permis d'obtenir de résultats satisfaisants dans le processus de dégradation du VM pour les différents rapports 0.01, 0.1 et particulièrement pour le rapport ( $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}] = 1$ ) où le taux de dégradation a été de 80.6%, cela est dû à la production supplémentaire des radicaux hydroxyles  $\bullet\text{OH}$  et à leur régénération par la réaction entre  $\text{Fe}^{+2}$  et  $\text{H}_2\text{O}_2$  à  $\text{pH} = 3$ .

Par contre, ces résultats n'ont pas été significatifs en présence d'un autre procédé : le like Fenton ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{3+}$ ) où nous avons constaté une dégradation moyennement forte du vert de méthyle pour les différents rapports 0.01, 0.1 et 1 avec un taux de dégradation de l'ordre : 29.2%, 37% et 41%. Ce qui pourrait être attribué à une activation modérée du peroxyde d'hydrogène par  $\text{Fe}^{3+}$ .

Auparavant, des expériences menées sur les mélanges  $\text{H}_2\text{O}_2$ -VM et  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ -VM, en absence de rayonnement UV, ont montré que le vert de méthyle n'est pas sensible au peroxyde d'hydrogène et au persulfate de sodium pour les faibles concentrations. Ce qui nous a permis de bien mettre en évidence l'efficacité propre de chaque procédé d'oxydation avancé.

**Pour  $\text{H}_2\text{O}_2$ /UV,  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ /UV, Ces expériences montrent que :**

- La vitesse de dégradation du VM augmente avec la concentration de  $\text{H}_2\text{O}_2$  utilisée, grâce à une production plus importante des radicaux oxydants.
- Pour bien situer le rôle des radicaux  $\bullet\text{OH}$  et  $\text{SO}_4^{\circ-}$  dans le cours d'oxydation, trois types d'alcools ont été utilisés : ter-butanol, l'éthanol et le méthanol. Ce rôle a pu être mis en évidence en présence de  $\text{H}_2\text{O}_2$  et non avec  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ . Les résultats obtenus montrent que le processus de décoloration de la solution de colorant est ralenti principalement, en présence de ter-butanol. Cependant un léger ralentissement a été également observé en présence de méthanol et d'éthanol confirmant ainsi leur faiblesse de piégeage des radicaux  $\bullet\text{OH}$ .
- L'efficacité du procédé  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ /UV reste tributaire du domaine de concentrations en persulfate utilisé. Ce qui explique donc le choix effectué sur les faibles doses en persulfate afin de mettre en évidence l'efficacité de système  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ /UV.
- $\text{H}_2\text{O}_2$  /UV à 254 nm est plus efficace que  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ /UV dans la dégradation du vert de méthyle.

**Pour  $\text{Fe}^{+2}$  / $\text{H}_2\text{O}_2$ /UV a 254 nm et 365 nm, on observe que :**

- L'irradiation à 254 nm est plus efficace que celle à 365 nm. Cela est dû à la production supplémentaire des radicaux  $\bullet\text{OH}$  provenant de la photolyse de  $\text{H}_2\text{O}_2$  qui absorbe à 254 nm. De plus, le nombre des radicaux  $\bullet\text{OH}$  issu de la photolyse du peroxyde d'hydrogène est plus élevé que celui obtenu par la photo-réduction des ions ferriques à 365 nm via l'espèce monomère  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ .
- le procédé photo-Fenton à 254 nm est plus efficace pour la dégradation du vert de méthyle.

**Pour le  $\text{Fe}^{+3}$  / $\text{H}_2\text{O}_2$ /UV) à 254 nm et 365 nm, on note que :**

- la disparition du vert de méthyle est plus rapide que par le procédé  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{3+}$ /UV (254 nm) que par le procédé  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{3+}$ /UV (365 nm). Cela s'explique par une voie supplémentaire de production des radicaux hydroxyles qui sont issus de la photolyse de  $\text{H}_2\text{O}_2$  à 254 nm et également de la photo-réduction du fer (III) en fer (II) à cette même longueur d'onde.

La comparaison de l'efficacité des différents procédés a été étudiée pour :

- Un temps de réaction de 60 minutes.
- Des concentrations identiques des oxydants  $\text{H}_2\text{O}_2$  et  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  ( $[\text{H}_2\text{O}_2] = [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] = 5.10^{-5}\text{M}$ ).

- Une concentration égale des catalyseurs  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$  ( $10^{-3}\text{M}$ ).
- Une longueur d'onde d'irradiation de 254 nm.

L'efficacité décroît dans l'ordre suivant :

Photo-Fenton  $\approx$  photo like-Fenton > Fenton >  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{UV}$  >  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  > like Fenton > Photolyse directe.

Les procédés photo-Fenton et photo like - Fenton en milieu acide semblent donc être les plus appropriés pour la dégradation rapide du vert de méthyle.

***REFERENCES***  
***BIBLIOGRAPHIQUES***

- [1] Welham A., The theory of dyeing (and the secret of life). *J. Soc. Dyers Colour.* 116 (2000) 140-143.
- [2] Zollinger H., *Color Chemistry. Synthesis, Properties and Applications of Organic Dyes and Pigments*, 2nd Ed, VCH, (1991).
- [3] *Colour Index*, the Society of Dyers and Colourists. Revised third edition, UK, (1975).
- [4] Zhenwang L., Zhenlu C., Jianyan L., The PT dye molecular structure and its chromophoric luminescences mechanism. 15th World Conference on Non-Destructive Testing, 15-21 (2000).
- [5] Guivarch E. *Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par le procédé électrochimique d'oxydation avancée « Electro-Fenton »*. Application à la minéralisation des colorants synthétiques, Thèse de doctorat de l'université de Marne-la-Vallée, (2004).
- [6] Jean Lederer. *Encyclopédie de l'hygiène alimentaire Tome IV* Edition Nauwewearts. Malone S.A. Edition (1986).
- [7] Kebiche Ounissa., *Biodégradabilité, adsorbabilité et échange ionique de quelques colorants cationiques présents dans les effluents liquides de la teinturerie de l'unité couvertex d'Ain.DJASSER*. Thèse de Magistère Université Mentouri Constantine (1996).
- [8] Walsh G.E., Bahner L. H. and Houninig W. B., *Env. Pollut. Ser., A*, 21, 169-179 (1980).
- [9] Meink F ; Stoof H ; Kohschuter H., *Les eaux résiduaires industrielles*. Masson 2<sup>ème</sup> édition
- [10] Balakina T.D and Baktueva L. A., *Plerum Publishing Corporation*, 1264-1267 (1987).
- [11] Easton J.R., The dye maker's view, in *Colour in dyehouse effluent*, P. Cooper, Editor., Society of Dyers and Colourists: Bradford, England. p. 9-21.(1995).
- [12] Lambert S.D., Graham N.J.D., Sollars C.J., Fowler G.D., Evaluation of inorganic adsorbents for the removal of problematic textile dyes and pesticides, *Water Sci. Technol.* 36 173-180. (1997).

- [13] Lin S.H., Adsorption of dispersed dye by powdered activated carbon, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 57 387-391. (1993).
- [14] Ramakrishna K.R., Viraraghavan T., Dye removal using low cost adsorbents, *Water Sci. Technol.* 36 189-196. (1997).
- [15] McKay G., Ramprasad G., Mowli P., Desorption and regeneration of dye colours from low-cost materials. *Water Res.* 21 375-377. (1987).
- [16] Taylor J.S., Jacobs E.P. *Water treatment membrane processes*, New York, McGraw-Hill, pp. 9.1-9.70. (1996).
- [17] Calabro V., Pantano G., Kang R., Molinari R., Drioli E., Experimental study on integrated membrane processes in the treatment of solutions simulating textile effluents. Energy and exergy analysis, *Desalination* 78 257-277. (1990).
- [18] Van Der Bruggen B., Lejon L., Vandecasteele C., Reuse, treatment and discharge of the concentrate of pressure-driven membrane processes. *Environ. Sci. Technol.* 37 3733-3738. (2003).
- [19] Anselme C., Jacobs E.P., *Water treatment membrane processes*, New York, McGraw Hill Mallevalle, pp. 401-1087. (1996).
- [20] Papić S., Koprivanac N., Božić A. L. C., Removal of reactive dyes from wastewater using Fe(III) coagulant, *Color. Technol.* 116 352-358. (2000).
- [21] Fenere M., "Industries et Nuisances", 100, 45-47. (1986).
- [22] Suppan P., *principles of photochemistry*, Monographs for Teachers. Chemical Society. 22 (1972).
- [23] *CRC Handbook of Chemistry and Physics (CRC Handbook)*, 85th edition, Editor-in-chief: Lide D.R, CRC Press, Boca Raton, Florida, New York, Washington D.C. (2003).
- [24] Mallakin A., Dixon D.G., Greenberg B.M., Pathway of anthracene modification under simulated solar radiation, *Chemosphere* 40 1435-1441. (2000).

- [25] Bossmann S.H., Oliveros E., Gob S., Siegwart S., Dahlen E.P., Payawan Jr. L.P., Strawb M., Worner M., Braun A.M., New evidence against hydroxyl radicals as reactive intermediates in the thermal and photochemically enhanced Fenton reactions, *J. Phys. Chem. A*. 102 -5542-5550. (1998).
- [26] Anbar M., Meyerstein D. and Néta P., *J. Phy. Chem.*, 70, n<sup>o</sup> 8, 2260-2262 (1966).
- [27] Cerceck B. and Ebert M., *Adv. Chem. Ser.*, 81,210 (1968).
- [28] Haber F. and Willstater R., *Ber. Deutch Chem.*, 64, 2884.(1931).
- [29] Lea D. E., *Trans.Faraday Soc.*, 45, 81-85, (1949)
- [30] Hunt T. P. and Taub H., *J. Am. Chem. Soc.*, 74, 5999-6002, (1952).
- [31] Baxendal J. H. and Wilson. J. A., *Trans. Faraday. Soc.*, 53,344-356,(1957).
- [32] Volman D. H. and ChemJ. C., *J. Am. Chem. Soc.*, 81, 4141-4144 (1959).
- [33] Buxton G and Wilmarth W. K., *J. Phys. Chem.*, 67, 2835-2841, (1963).
- [34] Hochnadel C. J., *radiation Research*. 17, 286-301, (1962).
- [35] Sundstrum D. W., Klei H. F., NaletteT. A., Reidy D. J. and Weir B.A., *Hazardous Waste and Hazardous Materiel*, 3, n<sup>o</sup> 1, 101-110, (1986).
- [36] Guittouneau S., DE LAAT J., Dore M., Duguet J.P and Bonnel C., *Revue des sciences de l'eau*. 1, n<sup>o</sup> 1-2,35-34, (1988 a).
- [37] Mansour M., *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 34, 89-95, (1985).
- [38] Moza P. N., Fytianos K., Samanidou V. and Korte F., *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 41, 678-682, (1988).
- [39] Guittouneau S., DeLaat J., Doré M., Duguet J.P and Bonnel C., *Environ. Technol. Letters.*, 9, 1115-1128, (1988 b).
- [40] Fatema A. Alshamsi, Amna S. Albadwawi./ *Dyes and Pigments* xx 1-5. (2006).
- [41] Pehkonen S.O., Y. Erel et M.R. Hoffmann;*Environ. Sci. Technol.*, 26, 1731 (1992).
- [42] Martin. J.H., R.M. Gordon et S.E. Fitzwater, *Nature*, 344, 156.(1990).



- [43] Conklin. M.H. et M.R. Hoffmann; Environ. Sci. Technol., **22**, 899 .(1988).
- [44] Base. C.F. et Mesmer. R.E.; A Wiley. Interscience Publication, John Wiley and Sons, New York, 226-237. (1976).
- [45] Sun J.H., Sun S.P., Fan M.H., Guo H.Q., Qiau L.P., Sun R.X., A kinetic study on the degradation of p-nitroaniline by Fenton oxidation process, J. Hazard. Mater. 148 172-177. (2007).
- [46] Boye B., Dieng M.M., Brillas E., Anodic oxidation, electro-Fenton and photoelectrofenton treatments of 2,4,5-trichlorophenoxyacetic acid, J. Electroanal. Chem. 557 135-146. (2003).
- [47] Scott M.A., Hickey W.J., Harris R.F., Degradation of atrazine by Fenton's reagent: condition optimization and product qualification, Environ. Sci. Technol. 29 2083-2089. (1995).
- [48] Behnajady M.A., Modirshahla N., Ghanbary F., A kinetic model for the decolorization of C.I Acid Yellow by Fenton process, J. Harazd. Mater. 148 98-102. (2007).
- [49] Krutzler T., Bauer K., Optimization of a photo-Fenton prototype reactor, Chemosphere 38 2517-2532. (1999).
- [50] Santos A., Yustos P., Rodriguez S., Simon E., Garcia-Ochoa F., Abatement of phenolic mixtures by catalytic wet oxidation enhanced by Fenton's pre-treatment: Effect of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dosage and temperature, J. Hazard. Mater. 146 595-601. (2007).
- [51] Bautista P., Mohedano A.F., Gilarranz M.A., Casas J.A., Rodriguez J.J., Application of Fenton oxidation to cosmetic wastewaters treatment. J. Hazard. Mater. 143 128-134. (2007).
- [52] Rupert G., Bauer R., Heisler G., The photo-Fenton reaction: an effective photochemical wastewater treatment process, J. Photochem. Photobio. A 73 75-78. (1993).
- [53] Gulkaya I., Surucu G.A., Dilek F.B., Importance of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup> ratio in Fenton treatment of a carpet dyeing wastewater, J. Hazard. Mater. B. 136 763-769. (2006).

- [54] Rodriguez M., Abderrazik N., Contreras S., Chamarro E., Jiménez J., Esplugas S., Iron (III) photooxidation of organic compounds in aqueous solutions, *Appl. Catal. B: Environ.* 37 131-137(2002).
- [55] Milano. J.C et al. *Environ. Technol.*, Vol 16, 329-341 (1995).
- [56] Al Quaradawi S. and Salaman R. S., *J. Photochem. Photobiol A: Chemistry*, 148, 161-168, (2002).
- [57] Gomes Da sliva C. and Faria J.L., *J. Photochem. Photobiol A: Chemistry*, 155, 133-145 (2003).
- [58] Zhao X.K., Yang G-P., Wang Y-J., Gao X-C., Photochemical degradation of dimethyl phthalate by Fenton reagent, *J. Photochem. Photobiol.* 161 215-220. (2004).
- [59] Mazellier P., Jirkovsky J., Bolte M., Degradation of diuron photoinduced by iron (III) in aqueous solution, *Pestic. Sci.* 49 259-267. (1997).
- [60] Fdil F., Aaron J-J., Oturan N., Chaouch A., Oturan M.A., Dégradation photochimique d'herbicides chlorophénoxyalcanoïques en milieux aqueux, *Rev. Sci. Eau* 16 123-142. (2003).
- [61] Huaili Z., Yunxia P., Xinyi X., Oxidation of acidic dye Eosin Y by the solar photo-Fenton processes, *J. Hazard. Mater.* 141 457-464. (2007).
- [62] Gernak W., Krutzler T., Glaser A., Malato S., Caceres J., Bauer R., Fernandez-Alba A. R., Photo-Fenton treatment of water containing natural phenolic pollutants, *Chemosphere* 50 (1) 71-78(2003).
- [63] Kiwi J., Pulgarin C., Peringer P., Effect of Fenton and photo-Fenton reactions on the degradation and biodegradation of 2-Nitrophenols in water treatment, *Appl. Catal. B: Environ.* 3 335-350. (1994).
- [64] Bandara J., Morrison C., Kiwi J., Pulgarin C., Peringer P. Degradation/decoloration of concentrated solutions of Orange II – Kinetics and quantum yield for sunlight-induced

reactions via Fenton type reagents, *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry* 99 57-66. (1996).

[65] Aparna R., Hament K. R., Rakesh K. S., Photodegradation of Direct Yellow-12 using UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup>, *J. Hazard. Mater.* B102 231–241. (2003).

[66] Maitha M.A., Rauf M.A., Ashraf S.S., A comparative study of Neutral Red decoloration by photo-Fenton and photocatalytic processes, *Dyes and Pigments* 76332-337. (2008).

[67] Pouloupoulos S.G., Nikolaki M., Karampetsos D., Philippopoulos . C. Photochemical treatment of 2-chlorophenol aqueous solutions using ultraviolet radiation, hydrogen peroxide and photo-Fenton reaction, *J. Hazard. Mater.* 153 582–587. (2008).

[68] Aliouch. S, Etude de l'élimination d'un colorant par différentes méthodes photochimiques en milieux aqueux, thèse Magister en chimie. Université Mentouri-Constantine. (2007).

[69] TAFER R. Photodégradation directe et induite de micro-polluant organiques (cas d'un colorant azoïque). Thèse Magister en chimie. Université Mentouri-Constantine. (2007).

[70] Pape B. E. and Zabik M. J., *J. Agri. Food. Chem.* 18, 2, 202-207 (1970).

[71] Gallard H.« Modélisation cinétique de la décomposition de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et de composés organiques en milieu aqueux par les procédés d'oxydation H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe(II) et H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe(III) ». Thèse de l'Université de Poitiers. (1998).

[72] DJABBER K. E. Transformation directe et indirecte de deux Herbicides, Le 2 ,4- D et le Diuron en solution aqueuse. Thèse doctorat d'état en chimie Université Mentouri-Constantine. 90 (2002).

## Abstract

The aim of this work is to test the efficiency of different photochemical techniques in the discoloration process of a cationic dye, in this particular case, the methyl green in aqueous and homogenous medium.

The discoloration has first been obtained by direct photolysis at wavelength of 254 nm, 310nm and 365nm. It was noticed that the photolysis process was faster at a wavelength of 254nm than it was at 310 nm and 365nm (poly and mono) and for a concentration of 25ppm. This process is well described by a law kinetics of order 1. The discoloration percentages were 66% 20% and 25% respectively. Besides, The parameters effect such as substrate concentration, luminous flow and monovalents and bivalents salts were all examined. The results showed that we got a better efficiency using  $\text{NaHCO}_3$  ( $10^{-4}\text{M}$ ),  $\text{CaCl}_2$  ( $10^{-4}\text{M}$ ), applying an intensity emission of 254nm which yielded a removal efficiency of (66% for one 1 Lampe and 90.6% for three 3 lamps). However, this efficiency was insignificant for other salts such as  $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  and  $\text{BaCl}_2$  ( $10^{-1}$ - $10^{-4}\text{M}$ ). On the other side, advanced oxidation processes (A.O.Ps) in the absence of UV radiations and using Fenton system ( $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ) have culminated to good results in the process of the dye degradation, manuly in the ratio ( $[\text{H}_2\text{O}_2] / [\text{Fe}^{2+}] = 1$ ) and the turnover rate of 77%, and the same yield was obtained with theses systems such as  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{UV}$ ,  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$  and  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ . This efficiency seems to be related with the  $\text{OH}^\cdot$  And  $\text{SO}_4^{\cdot-}$  radicals produced (in situ) and at a wavelength of 254nm respectively. The effect of many factors such as light intensity, additions in  $\text{H}_2\text{O}_2$ -and  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  have accelerated the degradation of the dye. Some experiences previously applied on the mixtures  $\text{H}_2\text{O}_2$ -VM and  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ -VM, showed that the methyl green is not sensitive to hydrogen peroxide  $\text{H}_2\text{O}_2$  as well as to sodium per sulfate  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ , for week concentrations.

On the other side, these results have been relatively high in the case of another process: the Like Fenton ( $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ). However this combination with UV Irradiation has conducted to a better effeciency 99.7%

**Keys Words:** methyl green, Photolysis, salts,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ,  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ , UV radiation, aqueous medium.

## ملخص

الهدف من هذا العمل هو اختبار فعالية تقنيات مختلفة في الكيمياء الضوئية من خلال عملية إزالة صبغ كاتيونى وهو اخضر المثيل في وسط مائى وطور متجانس .

في البداية تم إزالة الصبغ عن طريق التحلل الضوئى المباشر عند طول الموجة 254 nm، 310nm و 365 nm أين لوحظ أن التفكك الضوئى ل اخضر المثيل عند 254 nm أسرع من التفكك الضوئى عند 310nm و 365 nm من اجل تركيز مساو ل 25ppm.

وهذه العملية موضحة أكثر بالحركية الظاهرة من الدرجة الأولى (1). نسب إزالة الصبغ قدرت ب 66 %، 20% و 25% على الترتيب. من جهة أخرى فان تأثير عوامل مثل التركيز الأولي للصبغ، التدفق الضوئى و الأملاح أحادية وثنائية التكافؤ قد تمت دراستها، النتائج المحصل عليها أثبتت أن الفعالية كانت أحسن في وجود  $(10^{-4}M)$   $NaHCO_3$ ،  $CaCl_2$  ( $10^4M$ ) عند طول الموجة 254 nm التي مكنت من إزالة 66 % لكل مصباح و 90 % لكل 3 مصابيح غير أن هذه الفعالية كانت غير ناجعة بتواجد أملاح أخرى مثل  $NaCl$ ،  $Na_2SO_4$  و  $BaCl_2$  من اجل التراكيز  $(10^{-1}-10^{-4}M)$ .

وبتحسين مردود الاختزال تم استعمال عمليات الأكسدة المتقدمة في غياب الإشعاع مثل نظام Fenton ( $Fe^{2+}/H_2O_2$ ) الذي مكن من التحصل على نتائج مرضية بمردود 77 % من اجل النسبة  $1 = [H_2O_2]/[Fe^{2+}]$  نفس المردود تحصلنا عليه باستعمال هذه الأنظمة على التوالي:  $H_2O_2/UV$ ،  $S_2O_8^{2-}/UV$ ،  $Fe^{2+}/H_2O$ ،  $Fe^{2+}/H_2O_2/UV$ . حيث تأثير هذه الفعالية يكون مرتبط بالجنور  $OH^{\cdot}$  و  $SO_4^{\cdot-}$  عند طول الموجة 254 nm. كما أن تأثير العوامل من حيث الشدة الضوئية، إضافة  $H_2O_2$  و  $S_2O_8^{2-}$  زادت في سرعة اختزال الصبغ في مجال من التراكيز المختارة. بينما الدراسات الحرارية قبل عمليات الأكسدة المتقدمة كانت ضرورية لمعرفة التغيرات البنيوية على الصبغ في وجود  $H_2O_2$  و  $S_2O_8^{2-}$  عند غياب الأشعة في هذه الشروط النتائج المحصل عليها بينت أن اخضر المثيل لم تحدث عليه أي تغيرات بنيوية من اجل التراكيز الضعيفة.

غير أن هذه النتائج لم تكن مهمة في حالة نظام like Fenton ( $H_2O_2/Fe^{3+}$ ) غير أن ارتباطها مع إشعاعات على طول موجة 254nm أدت إلى مردود تحلل يقدر ب 99.7%.

**الكلمات المفتاحية:** اخضر المثيل، تحلل ضوئى، أملاح،  $H_2O_2$ ،  $S_2O_8^{2-}$ ،  $Fe^{2+}/H_2O_2$ ،  $Fe^{3+}/H_2O_2$ ، إشعاعات فوق بنفسجية، وسط مائى.

## Résumé

Ce travail a pour objectif de tester l'efficacité des différentes techniques photochimiques, dans le processus de décoloration d'un colorant cationique, en l'occurrence, le Vert de méthyle, en milieu aqueux et en phase homogène.

La décoloration a d'abord été obtenue par photolyse directe à 254 nm, 310 nm et à 365 nm. Il a été constaté que le VM à 254 nm s'est photolysé plus rapidement qu'à 310 nm et 365 nm, pour une concentration de 25 ppm. Ce processus, est bien décrit par une cinétique apparente d'ordre (1). Les pourcentages de décoloration ont été de : 66%, 20% et 25% respectivement. Outre cela, L'influence des paramètres tels que la concentration du substrat, le flux lumineux et les sels monovalents et bivalents ont été examinées, les résultats obtenus ont montré que l'efficacité a été meilleur en présence du  $\text{NaHCO}_3$ ,  $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  ( $10^{-4}\text{M}$ ) et pour intensité d'émission à 254 nm qui a permis d'obtenir un rendement d'élimination de 66% pour une lampe et 90.6% pour trois lampes. Cependant cette efficacité a été insignifiante pour d'autres sels comme le  $\text{NaCl}$  ( $10^{-1}$ - $10^{-4}\text{M}$ ),  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ( $10^{-1}$ - $10^{-4}\text{M}$ ) et  $\text{BaCl}_2$  ( $10^{-1}$ - $10^{-4}\text{M}$ ). Cependant les procédés d'oxydations avancés en absence de rayonnement UV en utilisant le système Fenton ( $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ) a permis d'obtenir des résultats satisfaisants dans le processus de dégradation du colorant pour le rapport ( $[\text{H}_2\text{O}_2] / [\text{Fe}^{2+}]$ )= 1, où le taux d'abattement a été de 77 %, le même rendement a été obtenu respectivement avec ses systèmes tels que  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{UV}$ ,  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$  et  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ . Cette efficacité paraît être liée aux radicaux  $\text{OH}^\cdot$  et  $\text{SO}_4^\cdot$  Produits in situ et à 254 nm respectivement. L'influence des facteurs tels que l'intensité lumineuse, les ajouts en  $\text{H}_2\text{O}_2$  et en  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  a augmenté la vitesse de dégradation du colorant dans le domaine des concentrations choisies. Auparavant des expériences menées sur les mélanges  $\text{H}_2\text{O}_2$ -VM et  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ -VM, ont montré que le vert de méthyle n'est pas sensible au peroxyde d'hydrogène et au persulfate de sodium pour les faibles concentrations.

Par ailleurs, ces résultats ont été moyennement forts en présence d'un autre procédé : Le like Fenton ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{3+}$ ). Cependant, sa combinaison aux radiations UV à 254 nm conduit à un meilleur taux de dégradation 99.7%.

**MOTS-CLES** : Vert de méthyle, photolyse, sels,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ,  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ , radiation UV, milieu aqueux