

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

UNIVERSITE MENTOURI DE 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 ANALYTIQUE ET PHYSIQUE

Elimination d'un polluant organique par photodégradation par des photo-inducteurs en phase homogène et hétérogène

Option : Environnement

Par

Zakaria REDOUANE SALAH

Devant le jury :

Président	: A. ZERTAL	Pr	Université Mentouri-Constantine
Rapporteur	: M. A. MALOUKI	MC	Université Mentouri-Constantine
Examineur	: A. BOULKAMH	Pr	Université Mentouri-Constantine
Examineur	: C. MOUATS	Pr	Université Mentouri-Constantine

Soutenue le 31/10/2010

*A tous ceux qui me sont
chers*

Remerciements

*Le travail de recherche qui a fait l'objet de ce mémoire a été effectué en partie dans le laboratoire "Réhabilitation des Ecosystèmes et Développement Durable" (REDD) dirigé par Madame **Rachida ASSABAA**, Professeur à l'Université Mentouri de Constantine. Je tiens sincèrement à la remercier pour sa collaboration gracieuse et la confiance qu'elle m'a accordée en m'accueillant à son laboratoire. Le reste du travail a été réalisé au Laboratoire Sciences et Technologies de l'Environnement (LSTE) de l'Université Mentouri de Constantine.*

*Je souhaite exprimer ma sincère reconnaissance à Monsieur **Moulay Abderrahmane MALOUKI**, Maître de Conférences à l'Université Mentouri de Constantine et mon directeur de mémoire, qui a dirigé et suivi mes travaux qui m'a fait confiance et m'a apporté l'aide nécessaire, tant sur le plan scientifique que moral.*

*Il m'est particulièrement agréable d'exprimer ma gratitude et ma reconnaissance à Monsieur **Abdennour ZERTAL**, Professeur à l'Université Mentouri de Constantine et chef de notre équipe de recherche pour l'aide et la confiance qu'il m'a accordé en m'accueillant au sein de son équipe et également pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de présider le jury de soutenance de ce mémoire.*

*Mes remerciements vont également à Messieurs **Abdelaziz BOULKAMH** et **Chaabane MOUATS** Professeurs à l'Université Mentouri de Constantine d'avoir accepté d'examiner ce mémoire et d'avoir bien voulu faire partie de ce jury.*

*Je remercie très chaleureusement tous les membres du laboratoire sans exception aucune et en particulier Madame **Amel ALLOUI**, Mademoiselle **Nouzha BOUZIANE** et Monsieur **Abdelghani CHATERBACHE** pour leur attitude personnelle ouverte, amabilités et amitiés.*

En fin, je ne pourrais pas terminer ce propos sans remercier mes fidèles amis qui m'ont toujours encouragé et soutenu en particulier : Mohamed, Hichem, Hamza, Bilel, Yazid... et surtout Adel pour son apport précieux lors de tirage de ce mémoire.

TABLE DES MATIERES

<i>Introduction générale</i>	1
------------------------------	---

CHAPITRE I

Etude bibliographique

<i>Partie A : les colorants</i>	3
<i>I.1 Historique des colorants</i>	3
<i>I.2 Généralités sur les colorants</i>	3
<i>I.3 Classification des colorants</i>	5
<i>I.3.1 Classification chimique</i>	5
I.3.1.1 Les colorants azoïques	5
I.3.1.2 Les colorants triphénylméthanés	5
I.3.1.3 les colorants indigoïdes	6
I.3.1.4 les colorants xanthène	6
I.3.1.5 les colorants anthraquinoniques	6
I.3.1.6 les colorants phtacyanines	6
I.3.1.7 les colorants nitrés et nitrosés	7
<i>I.3.2 Classification tinctoriale</i>	7
I.3.2.1 les colorants acides ou anioniques	7
I.3.2.2 les colorants basiques ou cationiques	7
I.3.2.3 les colorants développés ou azoïques insolubles	8
I.3.2.4 les colorants de cuve	8
I.3.2.5 les colorants dispersés	8
I.3.2.6 les colorants réactifs	8
I.3.2.7 les colorants directs	9
I.3.2.8 les colorants à mordants	9
<i>I.4 Toxicités des colorants</i>	9
I.4.1 Toxicité des colorants azoïques	9
I.4.2 Toxicité des colorants triphénylméthanés	10
I.4.3 Toxicité des colorants indigoïdes	11

I.4.4 Toxicité des colorants xanthènes	11
I.5 Nécessite de traiter les effluents textiles	12
I.5.1 Pourquoi les rejets industriels sont-ils dangereux ?	12
I.5.1.1 Les dangers évidents	12
I.5.1.2 Les dangers à long terme	12
I.6 Actions curatives : traitement des colorants	14
I.6.1 Méthodes physiques	15
I.6.1.1 Adsorption (sur charbon actif)	15
I.6.1.2 Filtration sur membrane	15
I.6.2 Méthodes physico-chimiques : coagulation – floculation	16
I.6.3 Méthodes chimiques	16
I.6.4 Méthodes biologiques	17
I.6.4.1 Traitement aérobie	17
I.6.4.2 Traitement anaérobie	17
I.7 Comparaison des procédés	18
I.8 Conclusion	19
Partie B : Les procédés d'oxydation avancée (POA)	21
I.1 Introduction	21
I.2 Mécanisme de dégradation	23
I.3 Génération des radicaux OH^\bullet par les différents POA	24
I.3.1 procédés d'ozonation	25
I.3.1.1 Ozonation simple (O_3)	25
I.3.1.2 Peroxonation ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$)	27
I.3.2 Procédé Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$)	27
I.3.3 Procédés d'oxydation photochimiques	28
I.3.3.1 Photolyse de l'ozone (O_3/UV)	29
I.3.3.2 Photolyse de H_2O_2 ($\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$)	29
I.3.3.3 Photo-péroxonation ($\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$)	30

I.3.3.4 Photocatalyse homogène : procédés photo Fenton (UV/Fe ²⁺ /H ₂ O ₂)	30
I.3.3.5 Photocatalyse hétérogène (TiO ₂ / UV)	31
I.3.3.5.1 Le photocatalyseur TiO ₂	31
I.3.3.5.2 Principe de la photocatalyse hétérogène	33
I.3.3.5.3 Facteurs influençant la photocatalyse hétérogène	36
a) Influence du pH	36
b) Influence des accepteurs d'électron	36
c) Influence de la longueur d'onde	37
d) Influence du flux de photons incident sur le rendement quantique	38
e) Influence de la température	39
f) Influence de la cristallinité du catalyseur	39
g) Influence de la concentration de polluant	40
h) Influence de la turbidité	41
I.4 Comparaison des POA	42
I.5 Conclusion	44

CHAPITRE II

Technique expérimentales

II.1 Produits chimique	45
II.2 Préparation des solutions	46
II.2.1 Solutions pour photocatalyse hétérogène	46
II.2.2 Solutions de fer(III)	46
II.3 Dispositifs d'irradiation	46
II.3.1 Irradiation monochromatique à 254 nm	46
II.3.2 Irradiation polychromatique entre 300 et 450 nm	47
II.3.3 Irradiation polychromatique entre 275 et 350 nm	49
II.4 Techniques d'analyse	49
Spectrophotométrie d'absorption UV-Visible	49

CHAPITRE III

Résultats et discussion

<i>III.1 Propriété physico-chimique de l'Orange II</i>	51
III.1.1 Equilibre tautomérique	51
III.1.2 Spectre d'absorption UV-Visible	51
III.1.3 Détermination du pKa	53
<i>III.2 Dégradation de l'Orange II par les différents POA</i>	54
<i>III.2.1 Photolyse directe</i>	55
<i>III.2.2 Photocatalyse hétérogène de l'Orange II</i>	56
III.2.2.1 Equilibre d'adsorption	56
III.2.2.2 Facteurs influençant la photocatalyse hétérogène de l'ORII	58
III.2.2.2.1 Influence de la concentration initiale en substrat	58
a) Etude cinétique	60
b) Taux de recouvrement	62
c) Temps de demi-réaction	62
III.2.2.2.2 Influence de la concentration initiale en catalyseur	65
III.2.2.2.3 Influence de la nature de photocatalyseur	67
Détermination de l'efficacité photonique relative	69
III.2.2.2.4 Influence du pH initial	70
III.2.2.2.5 Influence du flux lumineux	73
III.2.2.2.6 Influence des ions inorganique	74
a) Effet d'ions chlorure	74
b) Effet d'ions nitrate	75
c) Effet d'ions bicarbonate	76
d) Effet d'ions Hydrogénophosphate	77
e) Effet d'ions sulfate	78
f) Effet d'ions persulfate	79
g) Effet d'ions bromate	80
III.2.2.2.7 Influence de H ₂ O ₂	81

III.2.3 Procédé H_2O_2/UV_{254}	83
III.2.3.1 Spectre d'absorption UV-Visible de H_2O_2	84
III.2.3.2 Effet thermique du mélange (ORII- H_2O_2)	85
III.2.3.2 Etude préliminaire	85
III.2.3.3 Influence de la concentration initiale en H_2O_2	87
III.2.3.4 Influence de la concentration initiale en colorant	88
III.2.3.5 Influence du pH initial	90
III.2.3.6 Influence de la longueur d'onde	91
III.2.4 Procédé $S_2O_8^{2-}/UV_{254}$	92
III.2.4.1 Spectre d'absorption UV-Visible de $S_2O_8^{2-}$	93
III.2.4.2 Etude préliminaire	93
III.2.4.3 Influence de la concentration initiale en $S_2O_8^{2-}$	95
III.2.4.4 Influence de la concentration initiale du colorant	96
III.2.5 Comparaison des procédés H_2O_2/UV_{254} et $S_2O_8^{2-}/UV_{254}$	97
III.2.6 Procédé de Fenton (Fe^{3+}/H_2O_2)	98
III.2.6.1 Effet du rapport $[H_2O_2]_0/[Fe^{3+}]_0$	98
III.2.6.2 Effet de la concentration initiale en ORII	100
III.2.7 Procédé photo-Fenton ($Fe^{3+}/H_2O_2/UV_{254}$)	101
III.2.7.1 Effet du rapport $[H_2O_2]_0/[Fe^{3+}]_0$	102
III.2.7.2 Effet de la concentration initiale du colorant	103
III.2.8 Comparaison des procédés Fenton et photo-Fenton	104
III.2.7 Procédé $W_{10}O_{32}^{4-}/UV_{310}$	105
III.2.7.1 Synthèse de decatungstate de sodium dihydraté ($Na_4W_{10}O_{32} \cdot 2H_2O$)	105
1) Protocole expérimental	105
2) Caractérisation	105
a) Spectre d'absorption UV-Visible	105
b) Spectre IR	106
c) Autres caractérisations	107
III.2.7.2 Mécanisme	107
III.2.7.3 Efficacité de système $W_{10}O_{32}^{4-}/UV_{310}$	108
III.2.7.4 Influence du rapport $R = [DTA]_0/[ORII]_0$	109

III.2.7.5 Influence de la concentration initiale du colorant	111
III.2.7.6 Influence du pH initial	112
III.2.7.7 Influence des ions inorganiques	113
<i>Conclusion générale</i>	114
<i>Perspectives</i>	116
<i>Références bibliographiques</i>	117
<i>Résumés</i>	126

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

Tout le monde s'accorde aujourd'hui à dire que notre planète tourne mal. Elle sera confrontée à une hausse drastique des besoins en eau dans un proche avenir. Ceci commence d'ailleurs déjà à se faire sentir dans certaines régions du globe. Si on en arrive là aujourd'hui, c'est à cause de notre comportement irresponsable vis-à-vis de cette nature que nous n'avons pas respectée à sa juste valeur. En effet, avec le progrès technologique conjugué à un accroissement démographique, la demande en eau n'a fait qu'augmenter. Si le volume d'eau qui couvre la surface de la terre est resté constant via son cycle naturel évaporation/condensation, la qualité de la partie disponible et potentiellement utilisable par l'homme (0,1%) n'a cessé de se dégrader et parfois d'une manière irréversible. Le temps où la nature s'auto-épure est révolu. Cette capacité génératrice est dépassée à cause de nos rejets toxiques liquides, solides ou gazeux, de plus en plus importants.

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 demande chimique en oxygène (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 OH^\bullet qui possèdent un pouvoir oxydant supérieur à celui des oxydants traditionnels tels que H_2O_2 , Cl_2 , ClO_2 ou O_3 . Ces radicaux sont capables de minéraliser partiellement ou en totalité la plupart des composés organiques et organométalliques. Les POA incluent des procédés d'oxydation chimiques en phase homogène : $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe(II)}$ (réactif de Fenton), O_3/OH^- (ozonation), $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ (péroxonation), etc. des procédés

photochimiques : UV seul, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ (photolyse de H_2O_2), O_3/UV ; $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe(III)}$ (photocatalyse homogène ou photo-Fenton), TiO_2/UV (photocatalyse hétérogène), etc. des procédés électrochimiques directs et indirects (oxydation anodique, électro-Fenton), des procédés électriques (sonolyse, faisceau d'électron, etc.) et des procédés de décharge électrique (décharge couronne, plasma d'air humide).

L'objectif de cette étude est de montrer l'intérêt des procédés d'oxydation avancée sur la dégradation d'un colorant azoïque très utilisé en textile : Orange II (ORII).

Le manuscrit s'articule en trois grandes parties:

La première partie de ce travail (chapitre I) intitulée « étude bibliographique » a été consacrée à la synthèse de travaux antérieurs publiés dans la littérature. Ce chapitre est composé de deux parties. La première partie concerne des généralités sur les colorants de textile et leur impact environnemental. En plus nous avons présenté une synthèse bibliographique concernant les méthodes conventionnelles de traitement des eaux usées contaminées par les colorants de textile. Dans la seconde partie ils ont été exposés les procédés d'oxydation avancée (POA) caractérisés par la production des radicaux hydroxyles (OH^\bullet).

Dans la deuxième partie (chapitre II) ils ont été décrites brièvement le matériel utilisé et les méthodes expérimentales.

La dernière partie (chapitre III) a été consacrée à la présentation des résultats obtenus et à leurs discussions.

Finalement, le manuscrit est achevé par une conclusion générale et des perspectives.

CHAPITRE I

Etude bibliographique

Partie A : Les colorants

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^{ème} 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). [1] 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 Kékulé. En conséquence, au début du 20^{ème} siècle, les colorants synthétiques ont presque complètement supplantés les colorants naturels [2].

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).

1.2 Généralités sur les colorants

Un colorant est défini comme étant un produit capable de teindre une substance d'une manière durable. Il possède des groupements qui lui confèrent la couleur ; appelés chromophores et des groupements qui permettent sa fixation: auxochromes.

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

chromophore donne facilement un électron, plus la couleur est intense. Le tableau I.1 donne les groupements chromophores classés par intensité croissante. D'autres groupes d'atomes du chromogène peuvent intensifier ou changer la couleur due au chromophore, ils sont appelés les groupements auxochromes. Les chromophores sont des systèmes à liaisons π conjuguées ou des complexes de métaux de transition. Les colorants diffèrent les uns des autres par des combinaisons d'orbitales moléculaires. La coloration correspond aux transitions possibles après absorption du rayonnement lumineux entre ces niveaux d'énergie propres à chaque molécule [4].

Tableau I.1: Principaux groupements chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante.

Groupements chromophores	Groupements auxochromes
Azo (-N=N-)	Amino (-NH ₂)
Nitroso (-NO ou -N-OH)	Méthylamino (-NHCH ₃)
Carbonyle (=C=O)	Diméthylamino (-N(CH ₃) ₂)
Vinyle (-C=C-)	Hydroxy (-HO)
Nitro (-NO ₂ ou =NO-OH)	Alkoxy (-OR)
Sulphure (>C=S)	Croupes donneurs d'électrons

Un colorant doit posséder, outre sa couleur propre, la propriété de teindre. Cette propriété résultant d'une affinité particulière entre le colorant et la fibre, est à l'origine des principales difficultés rencontrées lors des traitements. En effet, selon le type d'application et d'utilisation, les colorants synthétiques doivent répondre à un certain nombre de critères afin de prolonger la durée de vie des produits textiles sur lesquels ils sont appliqués : résistance à l'abrasion, stabilité photolytique des couleurs, résistance à l'oxydation chimique (notamment les détergents) et aux attaques microbiennes. L'affinité du colorant pour la fibre est particulièrement développée pour les colorants qui possèdent un caractère acide ou basique accentué. Ces caractéristiques propres aux colorants organiques accroissent leur persistance dans l'environnement et les rendent peu disposés à la biodégradation [5].

1.3 Classification des colorants

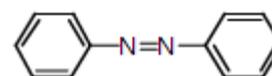
Les colorants synthétiques sont classés selon leur structure chimique et leur méthode d'application aux différents substrats (textiles, papier, cuir, matières plastiques, etc.).

1.3.1 Classification chimique

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupement chromophore.

1.3.1.1 Les colorants azoïques

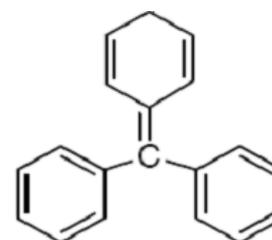
Les colorants azoïques sont caractérisés par la présence au sein de la molécule d'un groupement azoïque (-N=N-) reliant deux noyaux benzéniques. Cette catégorie de colorant est



actuellement la plus répandue sur le plan de l'application, puisqu'ils représentent plus de 50% de la production mondiale de matières colorantes [6,7]. Les colorants azoïques se répartissent en plusieurs catégories: les colorants basiques, acides, directs et réactifs solubles dans l'eau, et les azoïques dispersés et à mordant non-ioniques insolubles dans l'eau. Il est estimé que 10-15 % des quantités initiales sont perdues durant les procédures de teinture et sont évacués sans traitement préalable dans les effluents [7]. Or ces composés organiques cancérigènes sont réfractaires aux procédés de traitements habituellement mis en œuvre et sont très résistants à la biodégradation [5].

1.3.1.2 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. Les colorants triphénylméthanés et leurs dérivés hétérocycliques constituent la plus ancienne classe de

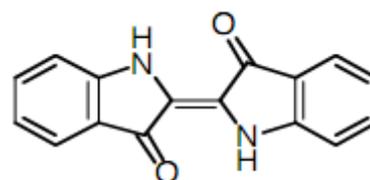


colorants synthétiques. Actuellement bien moins importants que les colorants azoïques et anthraquinoniques, ils ont conservé une certaine valeur commerciale, car ils permettent de couvrir la totalité de la gamme de nuances. Les triphénylméthanés sont utilisés intensivement dans les industries papetières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

dans le domaine médical comme marqueur biologique et comme agent antifongique chez les poissons et la volaille.

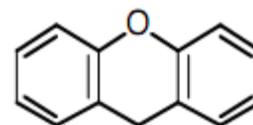
1.3.1.3 Les colorants indigoïdes

Les colorants indigoïdes tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues séléniés, soufrés et oxygénés du bleu indigo provoquent d'importants effets hypsochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise. Les colorants indigoïdes sont utilisés comme colorant en textile, comme additifs en produits pharmaceutiques, la confiserie, ainsi que dans des diagnostics médicaux [8–10].



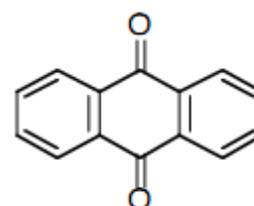
1.3.1.4 Les colorants xanthènes

Les colorants xanthènes sont des composés qui constituent les dérivés de la fluorescéine halogénée. Ils sont dotés d'une intense fluorescence. Leur propriété de marqueurs lors d'accident maritime ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines est malgré tout bien établie. Ils sont aussi utilisés comme colorant en alimentaire, cosmétique, textile et impression [11, 12].



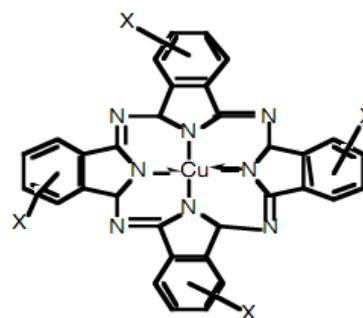
1.3.1.5 Les colorants anthraquinoniques

Les colorants anthraquinoniques sont d'un point de vue commercial, 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 amino.



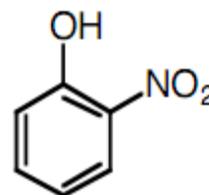
1.3.1.6 Les phtalocyanines

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



1.3.1.7 Les colorants nitrés et nitrosés

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



1.3.2 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 définies cette fois par les auxochromes.

1.3.2.1 Les colorants acides ou anioniques

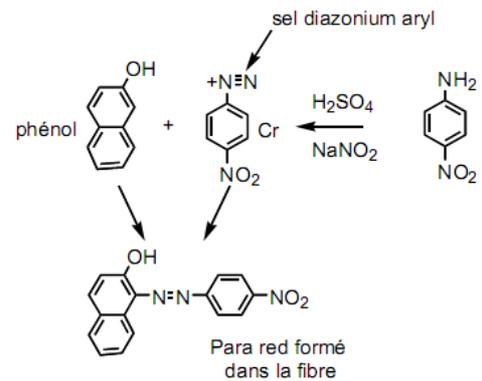
Solubles dans l'eau grâce à leurs groupements sulfonates ou carboxylates, ils sont ainsi dénommés parce qu'ils permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide. L'affinité colorant-fibre est le résultat de liaisons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

1.3.2.2 Les colorants basiques ou cationiques

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

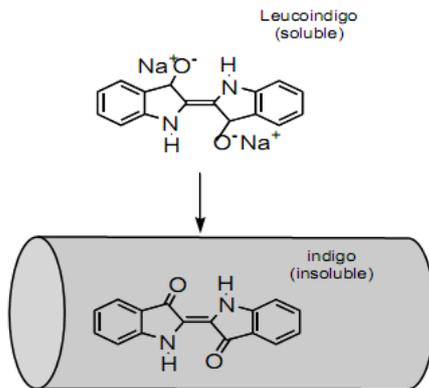
1.3.2.3 Les colorants développés ou azoïques insolubles

Les colorants développés ou azoïques insolubles sont formés directement sur la fibre. Au cours d'une première étape, le support textile est imprégné d'une solution de naphthol (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.



1.3.2.4 Les colorants de cuve

Les colorants de cuve 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. Réputés pour leur bonne résistance aux agents de dégradation, les colorants de cuve sont encore utilisés, à l'image de l'indigo pour la teinture des articles jean ou denim.



1.3.2.5 Les colorants dispersés

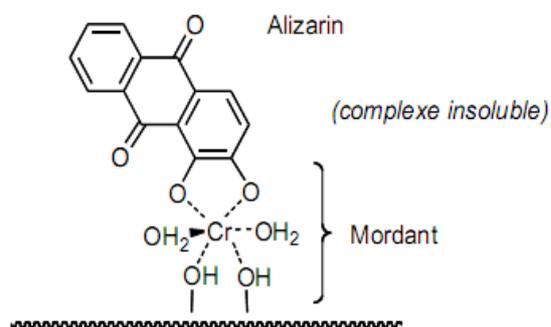
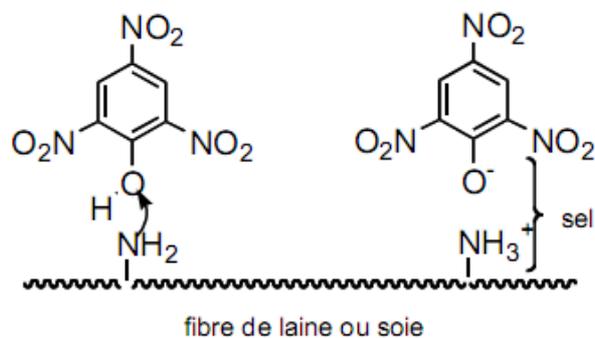
Les colorants dispersés sont très peu solubles dans l'eau et sont appliqués sous forme d'une fine poudre dispersée dans le bain de teinture. Ils sont en mesure, lors d'une teinture à haute température, de diffuser dans les fibres synthétiques puis de s'y fixer.

1.3.2.6 Les colorants réactifs

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

1.3.2.7 Les colorants directs

Les colorants directs contiennent ou 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.



1.3.2.8 Les colorants à mordants

Les colorants à mordants 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.

1.4 TOXICITE DES COLORANTS SYNTHETIQUES

1.4.1 Toxicité des colorants azoïques

Une étude effectuée sur le recouplement des DL50 avec les classifications chimiques et tinctoriales des colorants, démontre que les colorants synthétiques organiques les plus toxiques sont les colorants diazo et cationiques [2]. Or le caractère électro-attracteur des groupes azo génère des déficiences électroniques, ce qui rend les azoïques peu disposés au catabolisme oxydatif dans des conditions environnementales aérobies [6].

La toxicité des azoïques par exposition aux colorants et à leurs métabolites n'est pas un fait nouveau. Dès 1895, l'augmentation du nombre de cancers de la vessie observés chez des ouvriers de l'industrie textile, est liée à leur exposition prolongée aux colorants azoïques [13]. Depuis, les travaux effectués sur ces colorants ont démontré que ces composés chimiques présentaient des effets cancérigènes pour l'homme et l'animal [6, 14–17].

L'azobenzène est reconnu pour être un composé génotoxique au même titre que l'amarante, la tartrazine et la rouge cochenille figurent parmi les colorants azoïques les

plus dangereux pour l'homme [18] et ils ont été retirés des listes de colorants alimentaires dans la plupart des pays.

Les effets cancérigènes des composés azoïques s'expriment par leurs dérivés amines [14]. La liaison azo est la portion la plus labile de ces molécules et peut facilement se rompre sous l'action enzymatique (enzyme azo-réductase P450 [2]) des organismes mammifères incluant l'homme, pour se transformer en composé amino cancérigène [14–18].

La toxicité des azoïques est accrue par la présence de substituant sur le noyau aromatique notamment des groupes nitro (-NO₂) et halogènes (particulièrement Cl). Selon l'EPA [18], l'estimation des risques de cancer impose de fixer une concentration limite de 3,1 µg/L en colorant azoïque dans l'eau potable.

1.4.2 Toxicité des triphénylméthanes

Les composés de la famille des triphénylméthanes sont des composés reconnus comme étant génotoxique pour les cellules bactériennes et mammifères [15–19]. Fernandes et al. [20], Rao [21] et Culp et al. [22] ont établi que la verte malachite, colorant couramment utilisé en industrie et comme antifongique, est un composé fortement toxique pour les mammifères.

La nature cancérigène des triphénylméthanes se manifeste principalement par leurs métabolites leuco dont les dérivés N-déméthylé sont obtenus par voie bactérienne [23] ou levure [24,25]. Ces composés peuvent subir une activation métabolique semblable à celle observée avec les amines aromatiques, avant de réagir directement sur l'ADN [19]. Dans le cas du vert malachite, c'est suite à l'exposition à son métabolite, le leuco-(vert malachite), que le nombre de cancer chez les rats et les souris augmente [22]. Son homologue, le cristal violet, est dégradé par digestion bactérienne en une cétone de Michler et p-diméthylaminophenol [26]. Or ces composés sont facilement convertis par biodégradation en amines cancérigènes et mutagènes [27]. Par conséquent le traitement par voie biologique de tels composés est susceptible de rendre la solution plus toxique que celle de départ.

1.4.3 Toxicité des colorants Indigoïdes

Les colorants indigoïdes sont considérés très toxiques, leur contact peut causer des irritations de peau et d'œil, Ils peuvent également causer des dommages permanents à la cornée et sa conjonctive. La consommation de ses colorants peut être fatals, car ils sont cancérogènes et peuvent produire et/ou développer une toxicité neuronale aiguée [28]. On a également établi que ces colorants mènent à des tumeurs à l'emplacement de leur application [29]. L'indigo carmine, en injection intraveineuse pour le diagnostique du système urinaire, peut causer des hypertensions graves, effets cardiovasculaires et respiratoires pour les patients [30–32]. Il peut également causer des irritations gastro-intestinales avec la nausée, vomissement et diarrhée [33,34]. Des essais de toxicité du colorant ont indiqué une toxicité à long terme chez les souris [35] et une toxicité à court terme chez le porc [36].

1.4.4 Toxicité des colorants xanthènes

Les colorants xanthènes ont été démontrés pour être toxique à un large spectre d'insectes [37-42]. Ces études ont été étendues aux nématodes gastro-intestinaux bovins par Hawkins [43] et Hawkins et al. [44,45] quand ils ont démontré que l'érythrosine B, un colorant xanthene décrit chimiquement comme tetraiodofluorescéine, était phototoxique pour la troisième étape des larves (L3) de ces parasites. Le plus récemment, les colorants xanthenes ont été montrés pour rehausser l'activité antivirale de quelques composés spécifiques [46].

Le mécanisme fondamental par lequel les colorants xanthènes ont un effet toxique sur les organismes vivants est la réaction de photo oxydation légère dépendante [47], précédemment connu sous le nom d'action photodynamique [48,49]. Dans ce mécanisme, une dose de sensibilisation légère du colorant xanthène est exposée à un montant suffisant de lumière d'une longueur d'onde appropriée pour obtenir une réaction phototoxique.

1.5 NECESSITE DE TRAITER LES EFFLUENTS TEXTILES

1.5.1 Pourquoi les rejets textiles sont-ils dangereux?

1.5.1.1 Les dangers évidents

- **Eutrophisation:** Sous l'action des microorganismes, les colorants libèrent des nitrates et des phosphates dans le milieu naturel. Ces ions minéraux introduits en quantité trop importante peuvent devenir toxiques pour la vie piscicole et altérer la production d'eau potable. Leur consommation par les plantes aquatiques accélère leur prolifération anarchique et conduit à l'appauvrissement en oxygène par inhibition de la photosynthèse dans les strates les plus profondes des cours d'eau et des eaux stagnantes.

- **Sous-oxygénation:** Lorsque des charges importantes de matière organique sont apportées au milieu via des rejets ponctuels, les processus naturels de régulation ne peuvent plus compenser la consommation bactérienne d'oxygène. Manahan [50] estime que la dégradation de 7 à 8 mg de matière organique par des micro-organismes suffit pour consommer l'oxygène contenu dans un litre d'eau.

- **Couleur, turbidité, odeur:** L'accumulation des matières organiques dans les cours d'eau induit l'apparition de mauvais goûts, prolifération bactérienne, odeurs pestilentielles et colorations anormales. Willmott et al. [51] ont évalué qu'une coloration pouvait être perçue par l'œil humain à partir de 5×10^{-6} g/L. En dehors de l'aspect inesthétique, les agents colorants ont la capacité d'interférer avec la transmission de la lumière dans l'eau, bloquant ainsi la photosynthèse des plantes aquatiques.

1.5.1.2 Les dangers à long terme

- **La persistance:** Les colorants organiques synthétiques sont des composés impossibles à épurer par dégradations biologiques naturelles [3]. Cette persistance est en étroite relation avec leur réactivité chimique:
 - Les composés insaturés sont moins persistants que les saturés.
 - Les alcanes sont moins persistants que les aromatiques.
 - La persistance des aromatiques augmente avec le nombre de substituant.

- Les substituants halogènes augmentent plus la persistance des colorants que les groupements alkyles.
- **Bio-accumulation:** Si un organisme ne dispose pas de mécanismes spécifiques, soit pour empêcher la résorption d'une substance, soit pour l'éliminer une fois qu'elle est absorbée. Cette substance s'accumule. Les espèces qui se trouvent à l'extrémité supérieure de la chaîne alimentaire, y compris l'homme, se retrouvent exposées à des teneurs en substances toxiques pouvant être jusqu'à mille fois plus élevées que les concentrations initiales dans l'eau (illustration du phénomène de bio-accumulation des pesticides (figure I.1)).

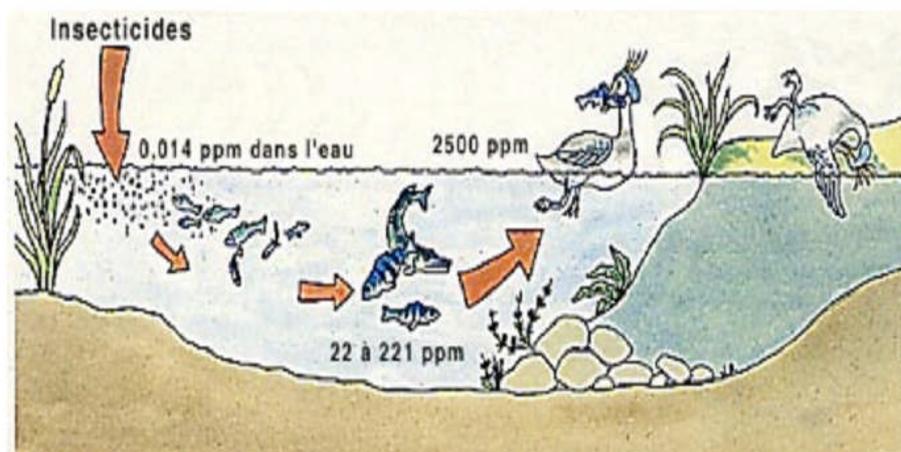


Fig. I.1 : Conséquences de la bio-accumulation après déversement de substances toxiques (insecticides) dans un cours d'eau.

- **Cancer :** Si la plupart des colorants ne sont pas toxiques directement, une portion significative de leurs métabolites l'est [52]. Leurs effets mutagènes, tératogène ou cancérigène apparaissent après dégradation de la molécule initiale en sous-produits d'oxydation : amine cancérigène pour les azoïques [16], leuco-dérivé pour les triphénylméthanés [22].
- **Sous produits de chloration (SPC):** Le chlore utilisé pour éliminer les microorganismes pathogènes réagit avec la matière organique pour former des trihalométhanés (THM) [53] pouvant atteindre plusieurs centaines de mg/L. Les SPC sont responsables de développement de cancer du foie, des poumons, des reins et de la peau chez l'homme [54,55].

1.6 Actions curatives: Traitements des colorants

Au cours des différentes étapes de teinture, des quantités plus ou moins importantes de colorants sont perdues par manque d'affinité avec les surfaces à teindre ou à colorer (Tableau I.2). Comme nous avons pu le voir auparavant, ces rejets organiques sont toxiques et nécessitent une technique de dépollution adaptée.

Tableau I.2: Taux de fixation sur textile pour les différentes classes de colorants [56,57].

Classe de colorant	Fixation (%)	Fibre utilisé
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

Le traitement des rejets textiles, compte tenu de leur hétérogénéité de composition, conduira toujours à la conception d'une chaîne de traitement assurant l'élimination des différents polluants par étapes successives. La première étape consiste à éliminer la pollution insoluble par l'intermédiaire de prétraitements (dégrillage, dessablage, déshuilage..) et/ou de traitements physiques ou physico-chimiques assurant une séparation solide/liquide. Les techniques de dépollution intervenant le plus couramment en deuxième étape dans les industries textiles d'après Barclay et Buckley [58] et kurbus et al. [59] se divisent en trois types :

✓ **Physique :**

- Méthodes de précipitation (coagulation, floculation, sédimentation).
- Adsorption (sur charbon actif).
- Osmose inverse, filtration.
- Incinération.

✓ **Chimique:**

- Oxydation (oxygène, ozone, oxydants tels que NaOCl, H₂O₂).

- Réduction ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$).
 - Méthode complexométrique.
 - Résine échangeuse d'ions.
- ✓ **Biologique:**
- Traitement aérobie.
 - Traitement anaérobie.

Seuls les procédés les plus couramment rencontrés seront abordés succinctement dans les paragraphes suivants, en prenant soin d'évoquer à la fois leurs intérêts et leurs dysfonctionnements vis-à-vis du traitement des colorants.

1.6.1 Méthodes physiques

1.6.1.1 Adsorption sur charbon actif et autres matériaux

L'adsorption est un procédé d'élimination des polluants organiques ou minéraux présents dans des effluents aussi bien liquide que gazeux. Plusieurs modèles théoriques ont été élaborés pour décrire les mécanismes de ces phénomènes. Nous y reviendrons par la suite. Par ce procédé, le polluant est transféré de la phase fluide vers la surface du solide. Même avec le charbon actif considéré comme l'adsorbant le plus efficace, ce mode de traitement reste très limité pour l'élimination de tous les colorants. Seuls les cationiques, colorant à mordant, dispersés ou dits de cuve et réactifs sont éliminés par cette technique [66].

1.6.1.2 Filtration sur membrane

Dans ce procédé, les polluants sont retenus par une membrane semi perméable dont le diamètre des pores est inférieur à celui des molécules à éliminer. Cette technique est largement utilisée dans le dessalement de l'eau de mer. Selon la qualité de l'eau désirée, on distingue la microfiltration, l'ultrafiltration ou la nanofiltration ou encore l'osmose inverse. 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» [67-69]. L'ultrafiltration ne s'applique qu'à la réduction de DCO et des solides en suspension [70], et ne se montre réellement efficace qu'en combinaison avec la coagulation/floculation.

Actuellement, des recherches sont menées dont le but de mettre en œuvre des membranes nouvelles à prix abordable. En effet, ces procédés restent très limités dans leurs applications car ils nécessitent des investissements importants [69] à cause en grande partie du prix des matériaux utilisés.

1.6.2 Méthode physico-chimique: coagulation – floculation

Sous le terme de coagulation–floculation, on entend tous les processus physico-chimiques par lesquels des particules colloïdales ou des solides en fine suspension sont transformés par des flocculants chimiques en espèces plus visibles et séparables (les flocs). Les flocs formés sont ensuite séparés par décantation et filtration puis évacués. Les coagulants inorganiques tels que l'alun donnent les résultats les plus satisfaisants pour la décoloration des effluents textiles contenant des colorants dispersés, de cuve et soufrés, mais sont totalement inefficaces pour les colorants réactifs, azoïques, acides et basiques [58-71]. Par ailleurs, la coagulation–floculation ne peut être utilisée pour les colorants fortement solubles dans l'eau. D'importantes quantités de boue sont formées avec ce procédé: leur régénération ou réutilisation reste la seule issue mais demande des investissements supplémentaires.

1.6.3 Méthodes chimiques

Les techniques d'oxydation chimiques sont généralement appliquées pour :

- Le traitement des organiques dangereux présents en faibles concentrations.
- En prétraitement avant les procédés biologiques pour diminuer la charge polluante.
- Le traitement d'eaux usées chargées de constituants résistants aux méthodes de biodégradation.
- En post-traitement pour réduire la toxicité aquatique [72].

Les deux réactifs les plus souvent cités pour ce type de traitement sont H₂O₂ et le Chlore. Le peroxyde d'hydrogène est un oxydant fort et son application pour le traitement des polluants organiques et inorganiques est bien établie [73]. Mais l'oxydation seule par H₂O₂ n'est pas suffisamment efficace pour de fortes concentrations en colorant. Hamada et al. [74] ont proposé de traiter les colorants azoïques par hypochlorure de sodium. Cependant, si la molécule initiale est détruite, les halogènes sont susceptibles de former des trihalométhanes comme sous-produits de dégradation lesquels sont cancérigènes pour l'homme [53].

1.6.4 Méthodes biologiques

La présence dans les eaux ou dans le sol, les polluants organiques sont toujours existée. Leurs éliminations par des microorganismes constituent le moyen biologique que la nature a utilisé pour l'épuration des milieux naturels. Ces procédés biologiques se produisent selon deux modes: traitements en aérobie; ils sont effectués en présence de l'oxygène et traitement en anaérobie; dans ce cas les microorganismes dégradent la matière organique en absence de l'oxygène.

1.6.4.1 Traitement aérobie

Des réacteurs dits à lits bactériens sont utilisés pour cet effet. Ils sont constitués d'une unité de boue activée où les polluants sont décomposés par des bactéries aérobies et autres microorganismes. Après épuration, la boue est séparée des eaux usées par sédimentation dans un décanteur, une partie est recyclée et le surplus est évacué après pressage ou centrifugation. Ce procédé est resté longtemps un moyen pour dégrader un grand nombre de polluants organiques Il s'est avéré efficace pour une certaine catégorie de rejets textiles [60]. Notons cependant que des colorants tels que les azoïques, les colorants acides et les colorants réactifs se sont révélés persistants à ce mode de traitement [61,62]. La décoloration observée dans ces cas est attribuée à l'adsorption de ces polluants sur la boue activée et non à leur dégradation.

1.6.4.2 Traitement anaérobie

En absence de l'oxygène, la digestion anaérobie des composés organiques conduit à la formation du dioxyde de carbone, du méthane et de l'eau. Ce procédé présente une efficacité importante dans le traitement des effluents très chargés caractérisés par une DCO relativement élevée. Ce procédé utilisé dans les stations d'épuration des eaux permet de produire des quantités importantes en méthane. Ce dernier est utilisé comme source d'énergie notamment pour le chauffage ou pour l'éclairage. Des études ont montré que la réduction voire la disparition de la couleur n'est pas accompagnée de la minéralisation des colorants. La formation de composés intermédiaires plus toxiques, notamment des amines a été signalée dans la littérature [63,64]. Venceslau et *al.* [65] ont estimé la réduction de coloration par les procédés biologiques à seulement 10-20 %. Cette constatation laisse à présager d'autres techniques qui permettraient d'abaisser le degré de réfractabilité de la charge polluante en association avec les méthodes biologiques.

1.7 Comparaison des procédés

Après un bref aperçu des principes de fonctionnement et le type d'application des procédés de dépollution des rejets textiles, le tableau I.3 présente leurs principaux attraits et inconvénients pour le traitement des colorants organiques.

Tableau I.3 : Comparaison des technologies de dépollution des effluents textiles en fonction des avantages et des inconvénients.

Technologie	Exemples	Avantages	Inconvénients
Coagulation/ Floculation	Alun, Chaux, FeCl ₃ , Polyélectrolytes.	Équipement simple Décoloration relativement rapide Réduction significative de la DCO	-Formation de boues -Adjonction de produits chimiques nécessaire -Fonctionnement onéreux -Coagulants non réutilisables -Réduction spécifique de la couleur -Peu d'informations sur la réduction de DBO et DCO
Filtration sur membranes	Osmose inverse, Nanofiltration, Microfiltration, Ultrafiltration.	Utilisation simple et rapide Pas d'addition de produits chimiques Faible consommation énergétique Réduction de la couleur Grands volumes traités	-Investissement important -Sélectif -Encrassement rapide des membranes -Pré et post traitements nécessaires
Adsorption	Carbone activé, Silice,	Réduction efficace de la couleur Technologie simple Faible coût d'utilisation pour certains adsorbants	-Investissement et coûts de fonctionnement élevés -Lent et limité en volume -Régénération des adsorbants onéreuse voire impossible -Sélectif -Formation de boue
Oxydation chimique	Ozone	Traitement de gros volumes Diminution nette de la	-Investissements et coûts de fonctionnement très élevés -Efficacité limitée pour certains colorants

par les usines de traitements des eaux usées sont mal et parfois même pas adaptés à la dépollution de ces polluants biocides. La majorité de ces procédés sont trop sélectifs sur les catégories de colorants à traiter et ne font que déplacer la pollution plutôt que la supprimer. Cependant lorsqu'une approche semble prometteuse, les investissements ou les coûts de fonctionnement deviennent prohibitifs pour une application à grande échelle.

Une technique de traitement adaptée aux colorants doit avant tout dégrader les molécules jusqu'à complète minéralisation afin d'éviter la formation de sous-produits plus dangereux que les composés initiaux et plus particulièrement empêcher la formation de produits cancérigènes. Les procédés présentés dans ce chapitre ne répondent pas à cette attente car ils sont pour la plupart non destructifs. Mais un autre type de procédé : les procédés d'oxydation avancée répondent à ces critères grâce à l'utilisation d'oxydants puissants capables de décolorer la solution par destruction des groupes chromophores et réduire le taux de matière organique non biodégradable. Ces procédés seront abordés dans la partie suivant.

Partie B : Les Procèdes D'oxydation Avances (POA)

I. 1 Introduction

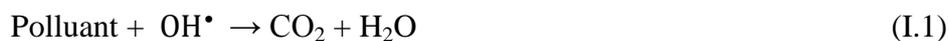
Les techniques d'oxydation avancée (POA) sont des procédés de traitement des effluents aussi bien liquides que gazeux qui ont connu une évolution rapide au cours de ces dernières années. Elles appartiennent à la dernière génération de techniques mises au point dans ce domaine. Elles permettent la minéralisation totale de polluants en CO₂, H₂O et acides minéraux correspondants. Si la charge polluante est trop élevée ou le débit trop important, il est nécessaire de les associer avec d'autres procédés capables de diminuer cette charge. Ces techniques présentent l'avantage de fonctionner dans des conditions douces de pression et de température. Comme nous le verrons plus loin, pratiquement toutes les molécules organiques aussi réfractaires qu'elles soient, peuvent être dégradées jusqu'à leur minéralisation complète.

L'ensemble des POA est basé sur la génération in situ des espèces radicalaires très oxydantes dotées d'un pouvoir oxydant fort. Les radicaux hydroxyles OH• sont les espèces responsables de la minéralisation des polluants organiques Grâce à leur potentiel redox standard élevé de 2,8 eV (Tableau I-4). Contrairement à la molécule d'oxygène appelé oxydant mou, ces radicaux hydroxyles sont très actifs et peu sélectifs. Ils sont donc capables de réagir avec n'importe quel polluant.

Tableau 1.4 : Potentiel d'oxydation pour différents oxydants dans l'eau [66].

Oxydant	Potentiel d'oxydation (V/ENH)
OH•	2,8
$W_{10}O_{32}^{4-}$	2,55
O ₃	2,07
H ₂ O ₂	1,77
HO₂•	1,70
MnO₄⁻	1,67
ClO ₂	1,50
Cl ₂	1,36
O ₂	1,23

Les constantes de réaction des radicaux hydroxyles avec la plupart des composés organiques connus sont comprises entre 10^6 et 10^9 mol.L⁻¹.s⁻¹ [67] (tableau I- 5) alors que la concentration en radicaux hydroxyles pour ces procédés est de l'ordre de 10^{-10} – 10^{-12} mol/L. Par conséquent, la constante du pseudo premier ordre (k') est comprise entre 10^{-4} et 1 s⁻¹.



$$V = k [\text{OH}^\bullet] [\text{polluant}] = k' [\text{polluant}] \quad (\text{I.2})$$

Tableau I.5 : Constante de vitesse de réaction de O₃ et OH[•] avec différentes molécules organiques en milieu aqueux. [68-69].

Composé	k _{OH[•]} (mol.L ⁻¹ .S ⁻¹)	k _{O₃} (mol.L ⁻¹ .S ⁻¹)
Benzène	7,5 x 10 ⁹	2
chlorobenzène	4 x 10 ⁹	0,75
Trichloroéthylène	4 x 10 ⁹	17
Aromatiques	10 ⁸ à 10 ⁹	1 à 10 ²
Phénols	10 ⁹ à 10 ¹⁰	103
Acide oxalique	0,014 x 10 ⁸	ND
Acide formique	1,3 x 10 ⁸	5
Acide acétique	0,2 x 10 ⁸	≤ 3 x 10 ⁻⁵

Pour une application à large échelle, le coût élevé des réactifs utilisés est un facteur limitant. La charge polluante de l'effluent constitue aussi un handicap pour l'utilisation de ces techniques. Ainsi pour des concentrations en carbone organique supérieures à 10 g/L, il devient peu intéressant d'utiliser des POA. On pourra alors privilégier l'oxydation par voie humide, voire pour une charge organique très importante, l'incinération de l'effluent.

Les POA peuvent être regroupés en cinq catégories :

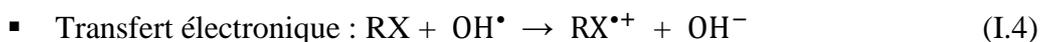
- (1) Les procédés d'oxydation homogène : Les radicaux sont générés par la réaction de Fenton, ozone à pH élevé ou O₃/H₂O₂.
- (2) La photolyse homogène UV : ces procédés emploient la photolyse UV de H₂O₂ et/ou O₃ en solution homogène pour générer les radicaux OH[•].

- (3) La photocatalyse hétérogène : Une source lumineuse induit des réactions photoélectrochimiques à la surface du photocatalyseur semi-conducteur tel que TiO_2 .
- (4) La radiolyse : Des espèces OH^\bullet , H^\bullet , e_{aq}^- 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).

Dans ce qui suit, nous allons présenter le principe physico-chimique des POA fréquemment citées dans la littérature. Il faut cependant noter que d'autres nouveaux procédés tels que la sonolyse [70] ou la radiolyse sont intégrés dans la liste des POA.

I. 2 MÉCANISMES DE DÉGRADATION

L'objectif des procédés d'oxydation avancée est la minéralisation de la matière organique, c'est-à-dire la conversion du composé cible par les radicaux hydroxyles en dioxyde de carbone, eau et ions inorganiques (en fonction de la nature du composé). En pratique une minéralisation complète n'est pas demandée excepté pour des matériaux extrêmement dangereux comme le 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin. Dans la majorité des cas, il est à la fois plus justifié et plus efficace de réduire l'écotoxicité d'un effluent en détruisant les structures moléculaires persistantes avant d'achever la dépollution par des traitements microbiologiques. Les radicaux hydroxyles de nature électrophile sont des réactifs non-sélectifs qui réagissent sur le substrat selon trois types de réaction :



Les réactions d'abstraction d'atome d'hydrogène par OH^\bullet sont reconnues pour être d'un ou deux ordres de magnitude inférieurs aux réactions d'addition et de transfert électronique.

I. 3 Génération des radicaux hydroxyles par les différents POA

La souplesse d'utilisation des POA est liée à la possibilité de produire OH^\bullet Par différentes techniques. Les potentialités offertes par les POA peuvent être combinées avec les traitements biologiques en procédant à une dégradation oxydante des substances toxiques réfractaires entrant ou sortant d'une étape biologique [71]. Un autre aspect concernant les opportunités d'applications des POA : seul des rejets avec des valeurs de la DCO inférieure à 10 g/L peuvent être traité par ces techniques, car des grandes valeurs de DCO nécessitent la consommation d'importantes quantités des réactifs. C'est pourquoi les eaux usées avec de grandes masses polluantes peuvent être plus efficacement traitées par oxydation humide ou incinération comme le montre la figure suivante :

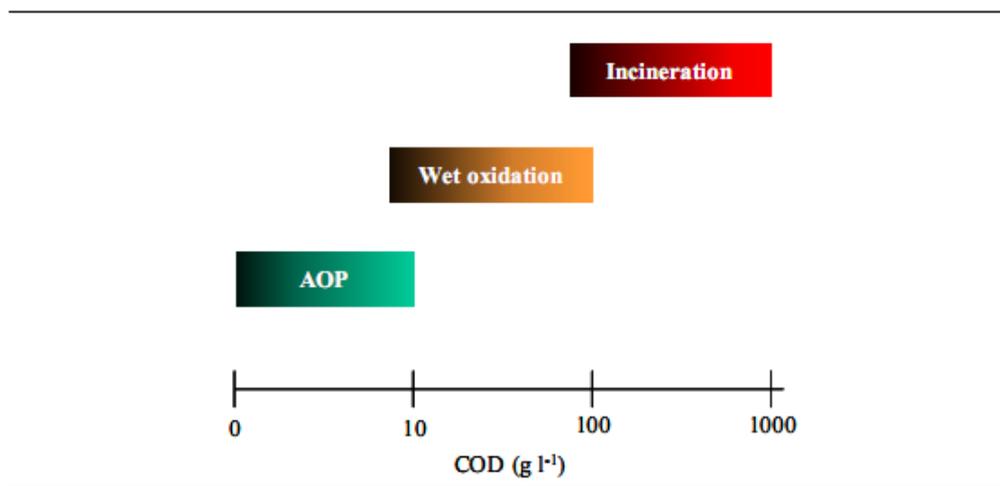


Fig. I.2 : Désignation des technologies de traitement des eaux usées selon leurs teneurs en DCO [71].

Comme les radicaux hydroxyles sont des espèces très réactifs et instables, ils doivent être produits de façon continue au moyen de plusieurs réactions : chimiques, photochimiques, biologique ou électrochimiques. Une classification des principaux procédés de production de ces radicaux est donnée sur le Tableau 1.6.

Tableau 1.6 : Classification des procédés d'oxydations avancées.

$\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+} (\text{Fe}^{3+})$	Fenton
$\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+} (\text{Fe}^{3+})/\text{UV}$	Photo-fenton (photocatalyse homogène)
$\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{O}_2$	Photocatalyse hétérogène
O_3/UV	Oxydation UV
$\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	Photochimie assistée
Nouvelles technologies	Electrochimie, irradiation sous vide et sonochimie

Les procédés de production de radicaux hydroxyles utilisés dans le cadre de ce travail aussi que d'autres techniques sont décrits au-dessous.

1.3.1 Procédés d'ozonation

1.3.1.1 Ozonation simple (O_3)

L'ozone a été découvert en 1839 par C. F. Schombein. C'est un gaz instable dans l'air qui se décompose lentement en oxygène moléculaire [72]; ainsi, son temps de demi-vie dans l'atmosphère est d'environ 12 h [73]. Toutefois, sa décomposition est accélérée lorsque par l'augmentation température, ainsi qu'avec le taux de dilution de l'ozone dans l'air [74].

L'ozone moléculaire est capable d'oxyder de nombreux composés organiques, d'où son utilisation dans le traitement des eaux. Mais, en raison de son instabilité, l'ozone doit être généré sur site, juste avant son utilisation. La réaction globale de formation est la suivante :



Par conséquent, une énergie de 34 kcal est nécessaire pour la production d'une mole d'ozone. La voie la plus courante de génération de l'ozone est celle par décharge électrique dans un plasma froid [75]. Il se produit alors les réactions suivantes :



L'ozone peut être produit, soit à partir d'oxygène pur, soit à partir d'air (éventuellement enrichi en oxygène) avec un rendement d'environ deux fois plus faible. Par ailleurs, l'ozone est relativement instable dans l'eau et subit une décomposition assez rapide. Ainsi, à 20 °C, le temps de demi-vie de l'ozone dans l'eau est d'environ 20-30 min [77]. Peleg [76] a proposé la réaction suivante pour rendre compte de la décomposition de l'ozone en solution aqueuse:



L'oxydation des composés organiques par ozonation peut se faire selon les deux voies suivantes [78-80]:

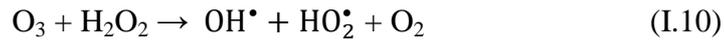
1. une oxydation directe par l'ozone moléculaire dissous en solution aqueuse (attaque électrophile sur les liaisons insaturées des alcènes ou composés aromatiques).
2. une oxydation indirecte par les radicaux hydroxyles, générés lors de la décomposition de l'ozone moléculaire.

Les réactions directes par O_3 sont hautement sélectives et relativement lentes (de l'ordre de la minute), alors que les réactions radicalaires sont extrêmement rapides (quelques microsecondes) et non sélectives. Les sous-produits formés seront éventuellement différents selon qu'ils ont été produits par ozonation directe ou par oxydation radicalaire. Ainsi, en raison du pouvoir oxydant très élevé des radicaux hydroxyles, une oxydation plus avancée est généralement observée par les mécanismes radicalaires.

L'emploi de l'ozone sur les colorants a montré que les effluents chargés réagissent différemment selon leur composition [81- 83]. Les rejets contenant des colorants dispersés et soufrés sont particulièrement difficiles à décolorer, alors que ceux chargés de colorants réactifs, basiques, acides et directs le sont assez rapidement. Malgré son pouvoir oxydant élevé, une minéralisation complète par ozonation est très difficile [84]. Le principal désavantage de l'application d'un système d'ozonation aux bains de teinture, outre les capitaux et coûts opératoires élevés imputables à l'énergie électrique consommée et à l'entretien, réside dans la génération de sous-produits de dégradation récalcitrants et toxiques [81- 83]. De plus, l'ozonation est limitée par la très faible solubilité de O_3 dans l'eau (environ 10^{-4} mol L^{-1} à 20 °C [85]) et par son transfert de masse assez lent.

I.3.1.2 Péroxonation (O_3/H_2O_2)

Les études précédentes ayant montré que la décomposition de l'ozone dans l'eau est accélérée en présence de HO_2^- , (base conjuguée du peroxyde d'hydrogène). En effet la décomposition de O_3 en présence de H_2O_2 conduit à la formation des radicaux réactifs selon l'équation I.10. Pour cette raison, le couplage O_3/H_2O_2 , plus souvent cité sous le nom de procédé peroxone, est très utilisé dans le traitement des eaux.



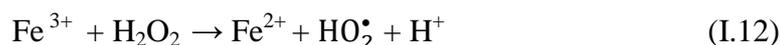
Malgré que ce procédé soit plus efficace que l'ozonation grâce aux radicaux hydroxyles, son efficacité est limitée par la vitesse de réaction entre O_3 et H_2O_2 [5]. Ce système est affecté par les mêmes contraintes que l'ozonation, à savoir la faible solubilité de O_3 , la forte consommation énergétique et la dépendance de nombreuses paramètres tels que le pH, la température, présence des réactions parasites consommant les OH^\bullet et le type de polluant [86]. En revanche, l'ozonation et la peroxonation présentent l'avantage par rapport aux procédés photochimiques, de pouvoir fonctionner dans une eau à forte turbidité, car le système ne dépend pas de la transmission des rayonnements dans l'effluent.

I.3.2 Procédé Fenton (Fe^{2+}/H_2O_2)

L'augmentation du pouvoir oxydant du H_2O_2 en présence de l'ion Fe^{2+} (réactif de fenton) a été observée en 1894 Fenton [87] en reportant l'oxydation de l'acide tartrique par peroxyde d'hydrogène en présence des ions ferreux. Quarante ans plus tard, Haber et Weiss [88] identifiaient le radical hydroxyle comme étant l'espèce oxydante de la réaction présentée ci-dessous et communément appelée réaction de Fenton:

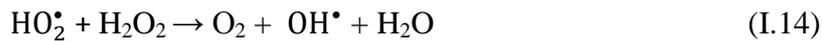


Le fer ferrique formé peut ensuite réagir avec le peroxyde d'hydrogène pour régénérer le fer ferreux:



Cette seconde réaction est cinétiquement nettement moins rapide que la première, et présente un optimum en milieu acide. L'étape limitant est la formation initiale d'un complexe hydroperoxyde du fer(III), $Fe(OOH)^{2+}$, en milieu fortement acide, alors qu'en milieu faiblement acide ou neutre le fer(III) a tendance à s'hydrolyser.

Dans leur étude sur la décomposition du peroxyde d'hydrogène par des sels de fer, Haber et Weiss [88] ont observé qu'en présence d'un excès de H_2O_2 par rapport au fer, le peroxyde d'hydrogène se décomposait, générant davantage, d'oxygène moléculaire que de fer ferrique formé. Pour expliquer cela, ils ont suggéré deux réactions intermédiaires qui contribuent à maintenir la réaction en chaîne, en milieu acide:



Toutefois, il faut noter que certains travaux font état d'un autre intermédiaire réactionnel, l'ion ferryle FeO^{2+} , formé d'après la réaction I-15 [91-92]:



Ces réactions sont plus ou moins prédominantes selon les conditions du milieu. Cependant, la réactivité des radicaux hydroxyles sur les composés organiques n'a été reconnue que dans les années 1930 une fois son mécanisme réactionnel élucidé. De nos jours, le réactif de Fenton (Fe^{2+} , H_2O_2) est utilisé pour traiter des eaux usées de différentes compositions contenant des composés organiques toxiques non biodégradables et réfractaires (effluents agricoles et industriels, phénols, colorants, rejets d'explosifs etc....) mais aussi des sols pollués.

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 [94-96], la concentration de Fe^{2+} [97, 98], la concentration de H_2O_2 [99, 100]. La concentration initiale des polluants [91] et la température [92, 93].

1.3.3 Les procédés d'oxydation photochimiques

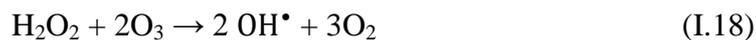
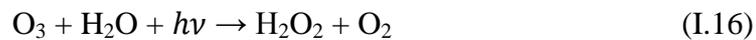
La dégradation des micropolluants organiques est possible à travers divers procédés photochimiques qui nécessite une source artificielle de rayonnement [90] (généralement des lampes à haute pression de mercure ou arc à xénon) ou l'irradiation par des rayonnements solaires [91]. La plupart de ces méthodes requièrent une durée de traitement longue avec une quantité d'énergie importante et désormais c'est rarement qu'on obtient une dégradation complètes des polluants.

Le rendement de dégradation par des POA photochimiques peut être nettement amélioré en utilisant la photocatalyse homogène ou hétérogène [92]. Les procédés

homogènes (photolyse de H_2O_2 , photo-Fenton, etc.) qui se déroulent en milieu homogène, contrairement aux procédés hétérogènes qui emploient des semi-conducteurs tels que TiO_2 , ZnO , etc. Pour la catalyse.

1.3.3.1 Photolyse de l'ozone (O_3/UV)

Le procédé O_3/UV est un procédé d'oxydation avancée utilisé largement dans le traitement des eaux potables pour élimination des polluants organiques toxiques et réfractaires [91]. Le coefficient d'absorption molaire (ϵ) d' O_3 à 254nm est de l'ordre de $3600 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$. Le procédé d'oxydation par O_3/UV est plus complexe, parce que les radicaux OH^\bullet sont produits à travers différents chemins réactionnels :

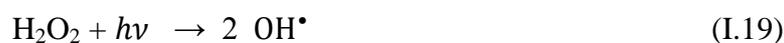


$\text{OH}^\bullet + \text{Polluant organique} \rightarrow \text{produits}$.

L'efficacité de ce procédé dépend de la quantité d'ozone utilisée et des longueurs d'onde d'irradiation appliquées. Aux inconvénients de l'ozonation s'ajoute les limitations de l'irradiation : les caractéristiques spectrales et de transmittivité de la lampe, les types de polluants et la turbidité de la solution qui empêche les rayonnements de pénétrer dans la solution lorsque celle-ci est trop importante .

1.3.3.2 Photolyse de H_2O_2 ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$)

Sous irradiation Ultraviolette, le peroxyde d'hydrogène se photolyse pour conduire à la formation des radicaux hydroxyles selon l'équation (I.19). Ce réactif est extrêmement instable lorsqu'il est concentré et sa décomposition en eau et en oxygène est fortement exothermique (98,6 kJ/mol). La production des radicaux hydroxyles est affectée par les conditions de milieu telles que la température, pH, concentration en H_2O_2 et la présence de consommateurs de radicaux (H_2O_2 lui-même en forte concentration [101]).

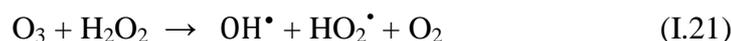


Le procédé $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ présente tout de même quelques inconvénients. En effet, la vitesse d'oxydation des composés organiques est limitée par la vitesse de

formation des radicaux hydroxyles. De plus, le faible coefficient d'absorption de la molécule de H_2O_2 à 254 nm est un désavantage, en particulier lorsque les molécules organiques à traiter agissent comme des filtres. Les vitesses de formation de ces radicaux s'avèrent plus élevées lorsque la radiation est plus énergétique c'est-à-dire pour des longueurs d'onde plus faibles. C'est le cas lorsqu'on utilise des lampes à vapeur de mercure dopées au xénon où l'émission est comprise entre 210 et 240 nm.

1.3.3.3 Photo-péroxonation ($\text{O}_3 / \text{H}_2\text{O}_2 / \text{UV}$)

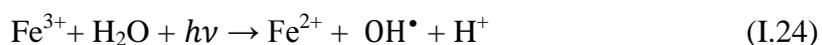
Dans le système $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, l'ozone absorbe les radiations UV et produit du peroxyde d'hydrogène qui forme des radicaux hydroxyles par photolyse de H_2O_2 . L'ajout du peroxyde d'hydrogène accélère la décomposition de O_3 en radicaux HO^\bullet :



Par conséquent, la réaction globale d'oxydation est le résultat d'un effet synergique dû à l'ensemble des réactions: ozonation, photodécomposition directe et décomposition radicalaire [102]. Ce dernier aspect est d'autant plus prononcé que la concentration de H_2O_2 est grande, mais ce procédé reste lui aussi limité par la faible solubilité de O_3 ainsi de sa réactivité lente sur H_2O_2 .

1.3.3.4 Photocatalyse homogène (système $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{Fe}^{2+} / \text{UV}$) procédé Photo-Fenton

Le procédé photo-Fenton s'appuie sur la réaction de Fenton entre H_2O_2 (agent oxydant) et Fe^{2+} (catalyseur) couplée à l'irradiation UV/Visible. L'irradiation UV/Visible augmente considérablement la vitesse de formation des radicaux OH^\bullet par réaction de Fenton d'une part, réduction du fer ferrique et photolyse du peroxyde d'hydrogène d'autre part, mais sa contribution à la méthode photo-Fenton est négligeable car H_2O_2 absorbe peu ces radiations.



L'ensemble des études réalisées sur ce procédé montrent que l'efficacité du traitement photo-Fenton dépend de plusieurs paramètres notamment les concentrations en ions Fe^{3+} et H_2O_2 ainsi que l'intensité lumineuse. La dégradation de certains colorants dépend de la concentration en Fe^{2+} et/ou H_2O_2 présents dans le mélange réactionnel [103]. Le taux de dégradation est relativement élevé jusqu'à ce que H_2O_2 ait complètement réagi.

Le procédé Photo Fenton est plus efficace que le procédé Fenton, mais présente les mêmes inconvénients : génération de boues ferrugineuses et nécessité d'un contrôle strict du pH ($2,8 < \text{pH} < 3$).

La plupart des procédés de photolyse sont tributaires des faibles coefficients d'absorption ($\text{H}_2\text{O}_2 / \text{UV}$, $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{Fe}^{2+} / \text{UV}$) ou des faibles solubilités de leurs réactifs (O_3 / UV , $\text{O}_3 / \text{H}_2\text{O}_2 / \text{UV}$). Lorsque le procédé est essentiellement basé sur les irradiations UV (UV , O_3 / UV , $\text{O}_3 / \text{H}_2\text{O}_2 / \text{UV}$, $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{UV}$), l'application reste limitée aux effluents textiles de faibles turbidités. Ainsi les procédés de photolyse homogène nécessitent de longues périodes de traitement. La dégradation complète de la matière organique est rarement achevée et les sous-produits de dégradation restent non identifiés.

1.3.3.5 La Photocatalyse hétérogène (TiO_2 / UV)

Cette technique compte parmi les procédés étudiés ces dernières années. Son application à grande échelle n'a cessé de se développer. Comme, nous le verrons juste après, l'entité qui absorberait la lumière est un semi-conducteur caractérisé par une Bande interdite relativement faible. Plusieurs photocatalyseurs ont été testés: TiO_2 , ZnO , CeO_2 , BaTiO_3 , CdS , ZnS , etc. [104]. Le TiO_2 est de loin le plus étudié, car il présente une stabilité photochimique et une activité photocatalytique dans un large domaine de pH. Il a permis entre autre de conduire la dégradation d'un certains nombre de molécules les plus diverses et notamment des colorants [105]. Ce solide photo-actif est utilisé soit sous forme de poudre soit en couche mince déposée sur différents matériaux [106-109].

1.3.3.5.1 Le photocatalyseur: TiO_2

Jusqu'à présent, le dioxyde de titane semble représenter le solide photo-actif qui a donné les meilleurs résultats lors de la photodégradation de polluants aussi bien en phase liquide qu'en phase gazeuse. Sa stabilité dans différentes conditions expérimentales, son prix peu élevé et son caractère inoffensif sont les atouts de ce matériau. Il faut noter cependant qu'utilisé sous forme de poudre, il est difficile de l'éliminer à la fin du

traitement, car formation une solution colloïdale. Une génération de nouveaux photocatalyseurs a vu le jour depuis une dizaine d'années. Ils sont commercialisés par plusieurs firmes européennes, américaines et canadiennes. Le dioxyde de titane est déposé sur des supports acier, tissu, papier semble encore donner entière satisfaction. Cette nouvelle préparation permet d'éviter l'étape de la nanofiltration très onéreuse.

De point de vue chimique, le TiO_2 appartient est un oxyde de métaux de transition. C'est un produit utilisé dans différents domaines, notamment dans les peintures, les plastiques et l'industrie du papier comme pigment blanc. Il rentre également dans les produits pharmaceutiques tels que les dentifrices, excipient pour comprimés et gélules ou encore dans l'agroalimentaire comme colorant.

Le TiO_2 existe sous plusieurs formes allotropiques selon la température de prétraitement et dont les principales sont l'anatase, brookite et rutile figure I.3. L'anatase (structure tétragonale) est prédominant lorsque la température est inférieure à 600°C . A mesure que la température augmente, la forme brookite instable (structure orthorhombique) se forme. La forme rutile (structure tétragonale) devient prédominante autour de 900°C . De point de vue activité photocatalytique, l'anatase est celui qui donne les meilleurs résultats. Notons cependant que le dioxyde de titane pris comme modèle DEGUSSA P25 est un mélange de 80 % et 20% respectivement d'anatase et de rutile [110, 111].

Cette différence observée au niveau de l'activité, certains auteurs l'ont attribuée à un degré d'hydroxylation élevé de la surface de l'anatase par rapport au rutile [111, 112].

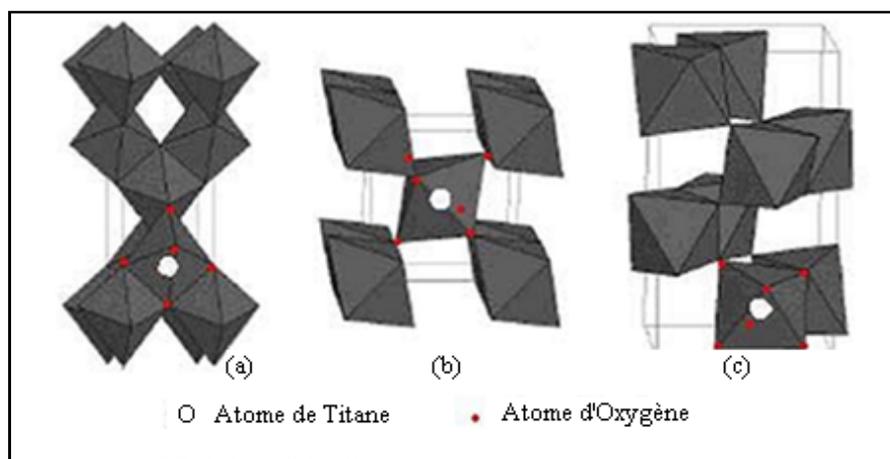


Fig. I.3: Structure cristalline des trois formes allotropiques les plus courantes de TiO_2 : anatase (a), rutile (b) et brookite (c).

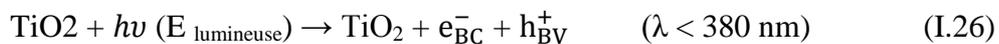
1.3.3.5.2 Principes de la photocatalyse hétérogène

La photocatalyse consiste à irradier un semi-conducteur, généralement du dioxyde de titane (TiO₂), à l'aide d'un rayonnement ultraviolet (UV) produit naturellement via la lumière solaire ou artificiellement à l'aide d'une lampe UV.

Electrochimiquement parlant, la méthode repose sur un processus électronique qui se produit à la surface du catalyseur, le dioxyde de titane (TiO₂). On peut, de manière succincte, schématiser le processus en quatre étapes successives :

a) production de paires électron / trou : le dioxyde de titane est un semi-conducteur qui possède une structure électronique à bande interdite. Le processus photocatalytique repose sur l'excitation du TiO₂ par des photons de toutes longueurs d'onde de la région des UV ($\lambda < 380$ nm).

Ainsi, s'il est soumis à un rayonnement de photons d'énergie au moins égale à celle de la bande interdite, un électron du semi-conducteur peut passer de la bande de valence (BV) à une orbitale vacante de la bande de conduction (BC). Il y a alors création d'un site d'oxydation (trou h⁺) au niveau de la bande de valence, et d'un site de réduction (un électron e⁻) dans la bande de conduction.



b) séparation des électrons et des trous : la durée de vie des paires (e⁻/h⁺) est de quelques nanosecondes et leur recombinaison s'accompagne d'un dégagement de chaleur. Dès lors, en l'absence d'accepteur et de donneur d'électrons appropriés, une réaction de recombinaison trou/électron très rapide a lieu. Pour que l'oxydation photocatalytique soit efficace, il faut bien entendu éviter cette recombinaison. Ceci est rendu possible par le transfert et le piégeage des charges libres vers des niveaux d'énergie intermédiaires grâce à des irrégularités de structure ou via des molécules adsorbées. Ainsi, le piégeage des électrons peut intervenir au niveau de sites défectueux du catalyseur (Ti³⁺ au lieu de Ti⁴⁺) ou des molécules d'oxygène adsorbées. Dans ce dernier cas, les molécules d'oxygène forment des espèces O₂^{•-} très réactives. Le schéma de la figure I.4 résume les différentes réactions au niveau du catalyseur (TiO₂) tout en expliquant la dégradation des polluants.

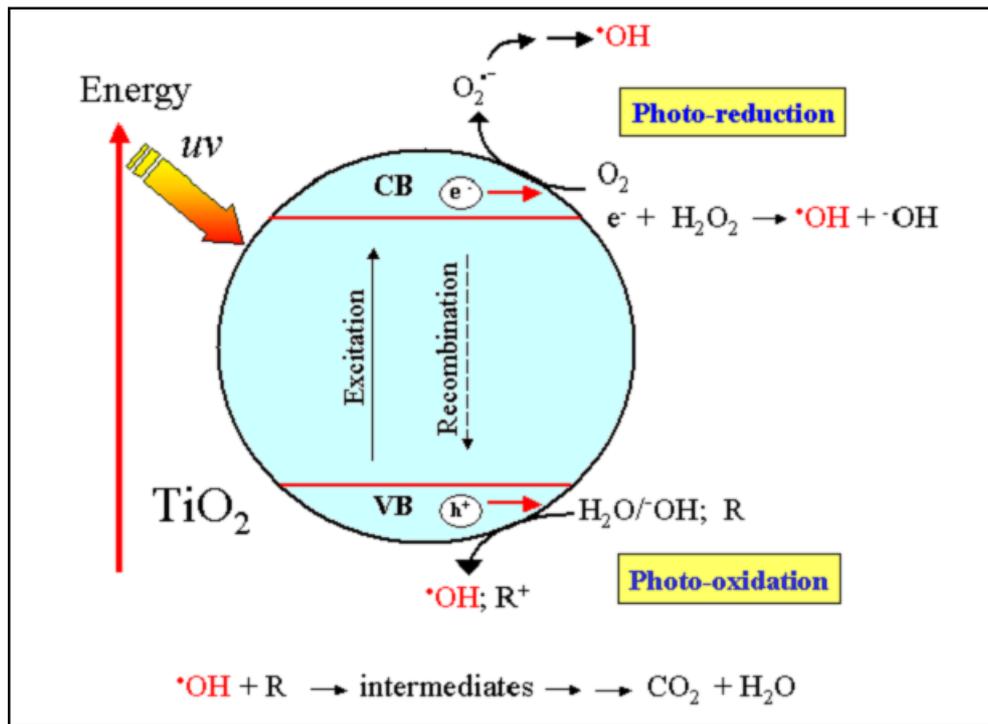
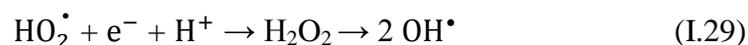


Fig. I.4 : Principe de la photocatalyse hétérogène.

c) réactions d'oxydation et de réduction : les charges créées migrent à la surface du catalyseur et réagissent avec des substances adsorbées susceptibles d'accepter ou de donner des électrons. Ce sont ces réactions d'oxydation ou de réduction qui sont intéressantes pour la dépollution. D'un côté, les électrons réagissent avec des accepteurs d'électrons tels que l'oxygène adsorbé pour former des radicaux superoxydes :

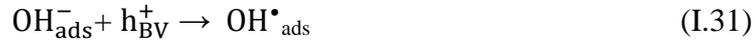
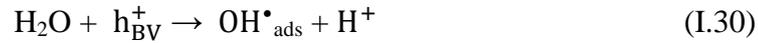


En présence de protons adsorbés, le radical superoxyde peut mener à la formation d'un radical hydroperoxyde puis de peroxyde d'hydrogène décomposé à la surface du catalyseur en radical hydroxyle sous l'action des radiations, ou par réaction avec Ti³⁺ ou O₂^{•-} :



D'autre part, les trous h⁺ réagissent avec certaines espèces susceptibles de donner des électrons. Ainsi, ils forment des radicaux hydroxyles et R[•] en oxydant ces donneurs

d'électrons tels que l'eau, les anions OH^- et les produits organiques R adsorbés à la surface du semi-conducteur :



d) dégradation des molécules organiques : à leur tour, les radicaux générés (OH^{\bullet} , O_2^{\bullet} , R^{\bullet}) sont très oxydants et peuvent décomposer des composés (polluants réfractaires, pesticides, herbicides, colorants, etc.) adsorbés sur la surface du semi-conducteur, jusqu'à les minéraliser. Les produits finaux de ce mécanisme sont principalement de l'eau et du dioxyde de carbone.

Comme signalé plus haut, la réaction de recombinaison trou/électron est un facteur qui limite l'efficacité de cette méthode. C'est pourquoi de nombreuses recherches sont effectuées pour augmenter l'efficacité photocatalytique. Dans cette optique, on peut envisager le dopage du semi-conducteur par d'autres métaux (pour élargir la gamme d'absorption vers le visible) ou encore l'addition au milieu réactionnel d'accepteurs d'électrons (ozone, peroxyde d'hydrogène, Fe^{3+} , ...) limitant la recombinaison des charges et renforçant considérablement la formation de radicaux OH^{\bullet} .



1. 3.3.5.3 Facteurs influençant la photocatalyse hétérogène

a) Influence du pH

Le pH en solution aqueuse affecte énormément la charge de surface du TiO_2 ainsi que la taille des agrégats. Le pH pour lequel la charge de surface de l'oxyde est nulle s'appelle le Point de Zéro Charge (pH_{PZC}). Pour le TiO_2 , il vaut environ $6,0 \pm 0,5$. Pour des valeurs différentes de ce pH, la surface de l'oxyde est chargée. En effet, si le pH est supérieur au pH_{PZC} du TiO_2 , la surface du photocatalyseur est chargée négativement

et l'inverse pour une valeur de pH inférieure à pH_{PZC} , comme le montrent les équilibres



Tableau I.7 : La distribution des espèces chimiques en fonction du pH est la suivante.

pH	Espèce chimique
pH < 3	$\text{TiOH}_2^+ \geq 20 \%$
$3 < \text{pH} < 10$	$\text{TiOH} \geq 80 \%$
pH > 10	$\text{TiO}^- \geq 20 \%$

b) Influence des accepteurs d'électrons

Comme indiqué ci-dessus, la présence d'oxygène dans la solution est un facteur favorable dans la mesure où il limite les risques de recombinaison trou/électron. Des expériences ont montré que lorsque tout l'oxygène a été consommé, le processus s'arrête. Cependant, si on réinjecte de l'oxygène dans le milieu, la réaction redémarre. Une injection d'oxygène dans le réacteur n'est toutefois pas toujours nécessaire. En effet, l'eau peut s'oxygéner par agitation et échange avec l'atmosphère. Dans tous les cas, la différence entre l'air et l'oxygène pur n'est pas drastique. Ceci est très encourageant pour une application industrielle car l'utilisation de l'oxygène pur entraîne un surcoût non négligeable.

L'ajout d'accepteurs d'électrons permet également de réduire le phénomène de recombinaison trou/électron. L'oxygène joue ce rôle et forme des espèces $\text{O}_2^{\bullet-}$ très réactives. Cependant, l'oxydant inorganique le plus étudié pour son effet positif sur la cinétique de photodégradation est le peroxyde d'hydrogène. Celui-ci est en effet meilleur accepteur d'électrons que l'oxygène O_2 . De plus, l'eau oxygénée peut des radicaux hydroxyles OH^\bullet par rupture photolytique dépendant de la longueur d'onde de la radiation incidente. Cependant, il a été montré que l'effet de H_2O_2 , sur la cinétique de dégradation, n'est pas toujours positif en fonction du système étudié.

En résumé, il est donc nécessaire de travailler en présence d'accepteurs d'électrons tels que O_2 ou H_2O_2 afin de diminuer la recombinaison trou/électron et former des radicaux très oxydants. D'une manière générale, les procédés de

photocatalyse hétérogène sont plus performants si la concentration en oxygène dissous est élevée.

Dans ces conditions, la dégradation photocatalytique de composés organiques ionisés est très affectée par le pH. En effet, il peut y avoir des interactions répulsives entre le polluant ionisé et la charge de surface du catalyseur ce qui peut modifier les propriétés d'adsorption/désorption. C'est pourquoi, le pH optimum se situe à proximité du PZC du TiO_2 .

c) Influence de la longueur d'onde

Le domaine de longueur d'onde d'irradiation approprié, pour activer le catalyseur, dépend principalement du spectre d'absorption de ce dernier influencé par la largeur de sa bande interdite E_g . Le TiO_2 Degussa P25, par exemple, composé d'anatase et de rutile, possède une bande interdite d'énergie moyenne égale à 3,06 eV, ce qui correspond à une longueur d'onde seuil, notée λ_s , égale à 405 nm. Au-dessus de cette longueur d'onde, aucune activation ne peut avoir lieu. Cela se vérifie sur la figure 1-5 qui représente l'absorptance du TiO_2 Degussa P25 déposé sur une plaque de verre. Nous pouvons également constater sur la figure, que l'absorptance atteint un maximum pour une longueur d'onde de 360 nm. Dans ce domaine de longueur d'onde inférieur à 360 nm, l'activation du TiO_2 Degussa P25 est maximale amenant à un optimum de la vitesse de dégradation photocatalytique.

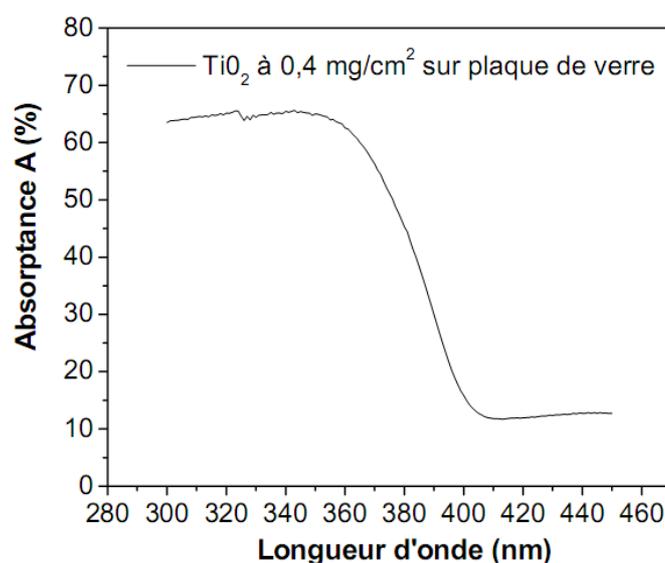


Fig. I.5 : Spectre d'absorption de la lumière d'une plaque de verre sur laquelle a été déposé TiO_2 Degussa P25 avec une densité de charge de $0,4 \text{ mg/cm}^2$.

d) Influence du flux de photons incident sur le rendement quantique

Kim *et al.* [113] ont étudié l'influence du flux de photon incident sur la dégradation en phase gazeuse du trichloroéthylène, de l'acétone, du méthanol et du toluène. Ils ont observé dans tous les cas, que la vitesse de réaction variait d'abord proportionnellement au flux de photons incident ϕ , exprimé en E/s/m, puis proportionnellement à $\phi^{1/2}$ au-delà d'une certaine valeur limite de ϕ , d'où la loi de puissance suivante :

$$r = k\theta_i\phi^\alpha \quad \text{et } 1/2 < \alpha < 1 \quad (\text{I.38})$$

k est une constante de vitesse et θ_i est le taux de recouvrement de l'espèce réactive considérée.

Une dépendance similaire de r vis-à-vis de ϕ a également été remarquée en phase liquide [114].

La dépendance quasi linéaire de r aux flux faibles s'explique par le fait que les paires électrons-lacunes positives e-/h+ créées lors de l'absorption des photons, sont plus rapidement consommées par les réactions chimiques que par les réactions de recombinaison. Elle traduit également le fait que le rendement quantique demeure constant tant que le flux lumineux absorbé reste modéré. Le rendement quantique ϕ est défini comme le rapport du nombre de molécules transformées N_{mol} sur le nombre de photons absorbés N_{ph} : $\phi = N_{\text{mol}}/N_{\text{ph}}$ [115].

Lorsque ϕ devient grand, α diminue car les réactions de recombinaison prennent alors le pas sur la consommation chimique. Le rendement quantique diminue alors en fonction de ϕ .

e) Influence de la température

Le système photocatalytique ne requiert pas de chaleur car il s'agit d'un processus d'activation photonique. L'énergie d'activation est très faible (quelques kJ/mol) pour une gamme de température de 20 à 80°C. Dans cet intervalle, la température n'a qu'un effet minime sur le phénomène électronique de la photocatalyse.

Toutefois, en dehors de cet intervalle, la température a un effet sur les propriétés d'adsorption/désorption et peut de ce fait influencer indirectement les performances du processus.

Enfin, d'autres considérations industrielles peuvent être prises en compte. En effet, si la température de travail était élevée, les matériaux utilisés pour les installations devraient être résistants à la chaleur et la concentration en oxygène dans l'eau diminuerait. En outre, l'absence de production de chaleur au cours de la réaction est très attractive pour le traitement de l'eau car il n'est pas nécessaire de refroidir après le traitement photocatalytique.

En conclusion, la température n'affecte que très peu la cinétique de dégradation ce qui permet de travailler à température ambiante (optimum entre 20°C et 80°C), d'où des économies d'énergie considérables.

f) Influence de la cristallinité du catalyseur

La vitesse de dégradation de certains polluants peut varier en fonction du catalyseur utilisé. En effet, elle dépend fortement du mode de préparation du TiO₂ (support, cristallinité, etc.) Et des conditions expérimentales (poudre, disposition du support, etc.). En particulier, le TiO₂ peut se présenter sous diverses formes cristallographiques dont les principales sont l'anatase et le rutile.

Généralement, on considère que l'anatase est la forme photoactive, alors que le rutile a une faible activité photocatalytique. Sur le marché, la plupart des semi-conducteurs présentent une forme cristalline purement anatase.

Cependant, pour différentes raisons qui ne sont pas encore explicables, un mélange d'anatase et de rutile possède la meilleure photoactivité (e. g. : TiO₂ Degussa-P25, qui est constitué de 80% d'anatase et de 20% de rutile). Cette différence de photoactivité entre l'anatase et le rutile est difficile à expliquer. Il a été montré que les vitesses de recombinaison trou/électron sont significativement différentes entre l'anatase et le rutile. Celles-ci étant beaucoup plus grandes pour du TiO₂ constitué de rutile.

Les facteurs électroniques ne sont pas suffisants pour expliquer la différence de photoréactivité entre les deux phases. Comme le catalyseur peut être utilisé sous différentes formes (poudres, grains, déposé sur des surfaces à base de fibre de

verre, sur des tissus, des plaques métalliques, de la cellulose), plusieurs paramètres physico-chimiques peuvent également être considérés :

- ✓ la surface hydroxylée du catalyseur : les groupements hydroxyles à la surface du TiO_2 favorisent l'adsorption de O_2 .
- ✓ la taille des particules : des petites particules présentent une meilleure dispersion dans la phase aqueuse, favorisent les interactions photons/catalyseur/polluants.
- ✓ la surface spécifique du catalyseur : une grande surface spécifique augmente les interactions catalyseur/polluants.

g) Influence de la concentration de polluant

La cinétique de dégradation photocatalytique des COVs est souvent bien représentée par le modèle de Langmuir-Hinshelwood [116].

Dans ce modèle, la vitesse de réaction est proportionnelle au taux de recouvrement θ_i des

sites catalytiques par le COV :

$$\theta_i = \frac{K C_{\text{surf}i}}{1 + K C_{\text{surf}i} + \sum_j K_j C_{\text{surf}j}} \quad (\text{I.39})$$

K est la constante d'adsorption qui dépend de la température et de l'affinité chimique du polluant avec le catalyseur (TiO_2). C_{surf} est la concentration du COV à la surface du catalyseur. K_j et $C_{\text{surf}j}$ [117] sont respectivement les constantes d'adsorption et les concentrations surfaciques des autres espèces réactives (eau, oxygène et autres COVs). En absence de limitation par le transfert externe, C_{surf} est égale à C qui est la concentration dans le flux gazeux.

L'expression ci-dessus traduit les phénomènes de compétition d'adsorption qui peuvent éventuellement avoir lieu lorsque plusieurs espèces sont engagées dans le processus photocatalytique. Litchin et *al.* (1996) [118] ont étudié la dégradation en phase gazeuse de plusieurs mélanges binaires. Ils ont observé par exemple que le méthanol (CH_3OH) inhibait fortement la vitesse de dégradation du dichlorométhane (CH_2Cl_2) ; la réciproque étant vraie également. Le méthanol inhibe aussi la dégradation de l'acétone mais n'a pas d'effet sur celle de CCl_4 . A l'inverse, le trichloroéthylène améliore la dégradation de l'iso-octane, du chloroforme (CH_3Cl_3) et de CH_2Cl_2 .

Lorsqu'il n'y a pas d'adsorption compétitive, l'expression du taux de recouvrement devient : $\theta_i = \frac{KC_{\text{surfi}}}{1+KC_{\text{surfi}}}$. (I.40)

La vitesse de réaction est d'ordre compris entre zéro et l'unité par rapport à C_{surf} .

Si $KC_{\text{surf}} \ll 1$, la vitesse de réaction r est d'ordre 1.

Si $KC_{\text{surf}} \gg 1$, r est d'ordre 0 (le taux de recouvrement est alors proche de 1).

h) Influence de la turbidité

La turbidité, causée par la présence de particules et matières en suspension, est une mesure de l'aptitude de l'eau à disperser et adsorber la lumière. Cela dépend de nombreux facteurs comme la taille, la quantité, la forme, l'indice de réfraction des particules et la longueur d'onde de la lumière irradiante. La présence de ces matières en suspension peut interférer avec l'intensité du rayonnement UV. C'est pourquoi, il est conseillé de filtrer l'eau à traiter avant le réacteur photocatalytique si celle-ci présente une turbidité excessive.

1.4 COMPARAISON DES POA

Il est indispensable de noter qu'un procédé adapté à tout type de matière organique n'existe pas. L'applicabilité dépend du composé cible, de l'étendue et la gravité de la pollution, de la localisation géographique de la pollution et de l'efficacité d'exécution du POA employé. Néanmoins certains POA semblent plus aptes que d'autres à traiter la matière organique toxique notamment les colorants.

En comparant les principaux avantages et inconvénients des POA, il ressort que la plupart d'entre eux requièrent des investissements souvent lourds pour les industriels et des frais de fonctionnement élevés. De plus, les taux de dépollution ne sont pas toujours à la hauteur des espérances et les effluents peuvent nécessiter un post traitement soit pour éliminer les réactifs, soit pour terminer le traitement du polluant ou encore pour éliminer les boues formées. Aujourd'hui les investisseurs demandent des procédés moins consommateurs en énergie électrique, qui limitent la pollution secondaire et réduisent les quantités de réactifs.

Tableau I.8 : comparaison des procédés d'oxydation avancés.

Technique	Avantages	Inconvénients
O₃/UV	<ul style="list-style-type: none"> - Oxydant puissant - Production relativement simple - Formation de H₂O₂. 	<ul style="list-style-type: none"> - Traitement très onéreux - Réactions limitées par le transfert de masse de O₃ - Dégradation plus lente que par les radicaux HO[•] - Efficacité et durée de vie de la lampe limitée - Faible pénétration des UV dans eaux troubles - Sous produits d'oxydation inconnus - Minéralisation incomplète
Procédé Fenton	<ul style="list-style-type: none"> - Oxydant puissant - Décoloration rapide de la solution - Minéralisation des colorants organiques 	<ul style="list-style-type: none"> - Nécessite apport constant en H₂O₂ - Régénération du catalyseur limitée
H₂O₂/UV, H₂O₂/Fe³⁺/UV	<ul style="list-style-type: none"> - Source directe de radicaux hydroxyles - Activation par UV et/ ou sel de fer (II, III) - Rendement quantique de la photolyse ≈ 1 	<ul style="list-style-type: none"> - Transport, stockage et manipulation de H₂O₂ - Nécessite ajout réactif chimique - Efficacité et durée de vie de la lampe limitée - Coefficient d'absorption H₂O₂ faible - Eaux usées troubles posent des problèmes - Production de sous-produits inconnus
Photocatalyse hétérogène	<ul style="list-style-type: none"> - Installation simple - Dégradation efficace des composés organiques 	<ul style="list-style-type: none"> - Application industrielle problématique à cause du rendement quantique faible - Limitation par le transfert de masse - Récupération nécessaire du photocatalyseur après réaction - Colmatage des filtres - Efficacité et durée de vie de la lampe limitée - Eaux usées troubles posent des problèmes
Électrocoagulation	<ul style="list-style-type: none"> - Faible quantité de produits chimiques - Élimination efficace des composés organiques - Grande efficacité du courant 	<ul style="list-style-type: none"> - Production de H₂ à la cathode empêche la matière de précipiter - Agglomération d'hydroxydes insolubles - Formation de boues - Passivation de l'anode
Electro-Fenton	<ul style="list-style-type: none"> - Pas de réactif chimique excepté un catalyseur métallique (Fe³⁺, Fe²⁺ par exemple) - Simple d'utilisation - Minéralisation efficace des composés aromatiques 	<ul style="list-style-type: none"> - Efficacité de courant diminue au cours du traitement - Évolution de la réaction parasite de production de H₂ pour des courants trop forts - Précipitation de Fe III pour des pH trop élevés

1.5 CONCLUSION

Ce chapitre a démontré que les radicaux hydroxyles pouvaient être efficacement employés en milieu aqueux pour le traitement des composés organiques. Leur pouvoir oxydant élevé en fait des oxydants puissants et très réactifs pour la plupart des espèces chimiques. L'attaque de ces radicaux sur les polluants organiques initie un mécanisme radicalaire conduisant à la minéralisation par trois modes d'action : addition électrophile, abstraction d'atome d'hydrogène et transfert électronique.

Ces radicaux peuvent être générés par le biais de l'ozonation, photochimie, par ultrasons, mais c'est par la réaction de Fenton entre le peroxyde d'hydrogène et le fer ferreux que leur formation est la plus simple et la plus efficace. Cette réaction s'effectue dans des conditions particulières de pH (pH = 3) et de concentrations en réactifs, pour pallier la consommation des radicaux formés par les réactions parasites. Mais le procédé Fenton est limité par le manque de régénération de son catalyseur, le fer, et nécessite l'ajout massif de réactifs (peroxyde d'hydrogène) pendant toute la durée du traitement. De plus, lorsque le pH de la solution augmente une grande partie du fer précipite sous forme d'hydroxydes ferriques.

Des études récentes ont montré que la génération in situ dans le milieu réactionnel de Fe^{2+} par photochimie (photo-Fenton) et électrochimie ou celle simultanée de H_2O_2 + Fe^{2+} (Electro-Fenton) augmentait l'efficacité de la réaction de Fenton en accélérant la production des radicaux hydroxyles et en abaissant les quantités nécessaires de réactifs.

CHAPITRE II

Techniques expérimentales

II.1 produits chimiques

Les produits chimiques utilisés au cours de cette étude (Tableau II–1) sont de qualité analytique. Ils ont été utilisés sans purification préalable. Les solutions ont été préparées avec de l'eau distillée.

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

Produit	Origine
<ul style="list-style-type: none"> • Orange II (certified). • Acide perchlorique (HClO₄) (60%). • Acide sulfurique (H₂SO₄) (95-97%). • Acide chlorhydrique (HCl) (37%). • Bicarbonate de sodium (NaHCO₃). • Bromate de potassium (KBrO₃). • Tungstate de sodium dihydraté (Na₂WO₄.2H₂O). • Décatungstate de sodium (Na₄W₁₀O₃₂.2H₂O). • FeCl₃.6H₂O (98 %). • Hydroxyde de sodium (NaOH) (98 %). • Hydrogénophosphate de sodium (Na₂HPO₄). • Nitrates d'ammonium (NH₄NO₃) (99%). • Peroxyde d'hydrogène (H₂O₂) (30%). • Persulfate de sodium (Na₂S₂O₈) (99%). • Sulfate de sodium (Na₂SO₄). 	<ul style="list-style-type: none"> • Acros Organics. • Merck-proanalysis. • Merck-proanalysis. • Merck-proanalysis. • Merck-proanalysis. • Merck-proanalysis. • • Synthétisé au laboratoire. • Aldrich. • Carlo Erba. • Merck-proanalysis. • Recta pure. • Labosi. • Prolabo. • Rectapure.

Le semi-conducteur utilisé comme catalyseur de référence au cours de ce travail est le dioxyde de titane (TiO₂) commercialisé sous le nom de «Degussa P25». Il se présente sous forme de poudre et utilisé en suspension dans les solutions à traiter. Sa structure cristalline est constituée de 80 % d'anatase et 20 % de rutile. Il présente une surface massique d'environ 55 m².g⁻¹ et une masse volumique $\rho = 3,85 \text{ g.m}^{-3}$.

II.2 PREPARATION DES SOLUTIONS

Les solutions ont été préparées avec l'eau distillée en gardant le même mode opératoire pour toutes les expériences de dégradation, le polluant est dissous dans 500 ml d'eau distillé pour une concentration de $5 \cdot 10^{-4}$ mol/L. Chaque fois on prépare une solution diluée de 10^{-4} mol/L à partir de ce solution mère, les mesures de pH ont été effectués à l'aide d'un pH-mètre de type M 210, MeterLab^R équipé d'une électrode de verre combinée.

Le pH-mètre est préalablement étalonné avec des tampons (pH = 4, pH = 7, et pH = 10).

II.2.1 Solution de photocatalyse hétérogène

Pour les expériences de la photocatalyse hétérogène, le catalyseur (TiO₂ P25) est placé dans le réacteur (en pyrex de capacité 80 ml), puis la solution de colorant est ajoutée, l'irradiation commence après 30 minute d'agitation pour que l'équilibre d'adsorption soit atteint (voir paragraphe III.2.2.1). Un échantillon est prélevé après chaque 5 minutes, le TiO₂ est éliminé par filtration sur filtres millipores (Peel corner 0,45 µm).

II.2.2 Solution de fer(III)

Les solutions de fer(III) sont préparées à partir d'une solution mère de FeCl₃, 6H₂O de concentration 10^{-2} mol/L fraîchement préparée.

II.3 Dispositifs d'irradiation

II.3-1 Irradiation monochromatique à 254 nm

Les irradiations monochromatiques à 254 nm ont été réalisées dans un dispositif constitué d'une enceinte cylindrique à base circulaire. Equipée d'une lampe UV germicide, à vapeur de mercure basse pression (General electric 15W G15TB), placée le long d'un axe du dispositif, l'autre axe est occupé par un réacteur en quartz (figure II.1).

La lumière émise est monochromatique à 253,7 nm (figure II.2).

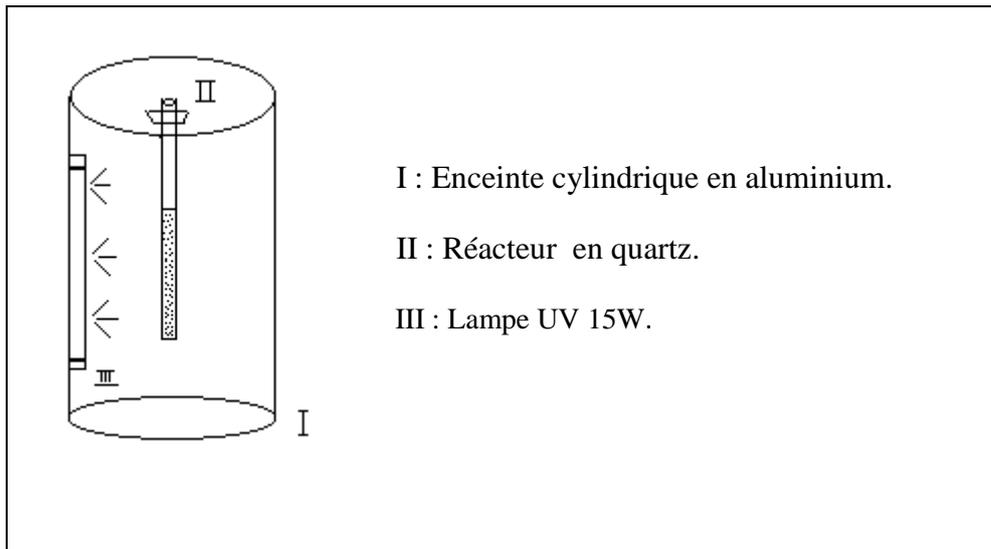


Fig. II.1 : Dispositif d'irradiation monochromatique à 254 nm.

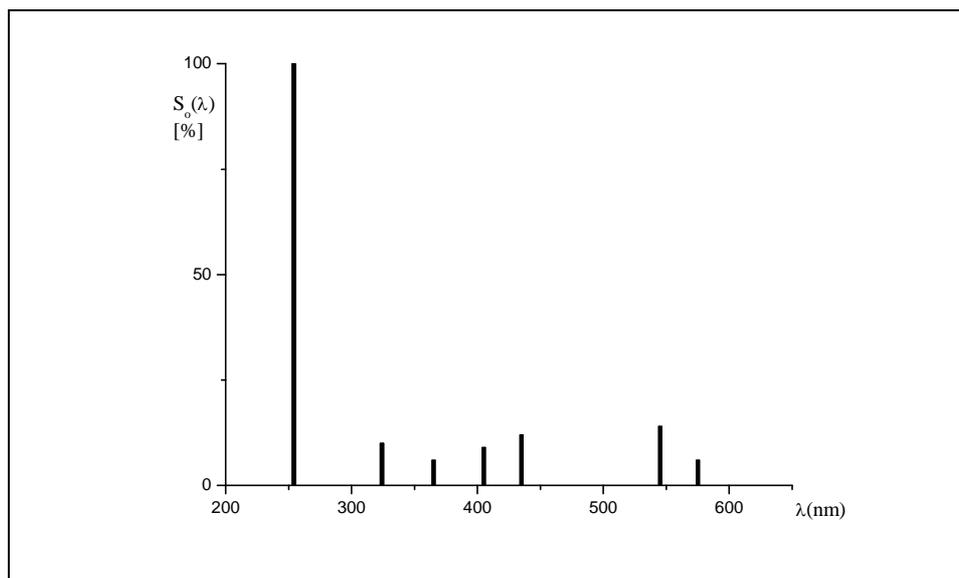


Fig. II.2 : Spectre d'émission de la lampe germicide 15 W.

II.3.2 Irradiation polychromatique entre 300 et 450 nm

Ce système d'irradiation, utilisé en photocatalyse, est constitué d'un tube fluorescent de type (Philips TLD 15 W/05) placé à l'endroit de l'un de deux axes focaux d'un cylindre à base circulaire (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).

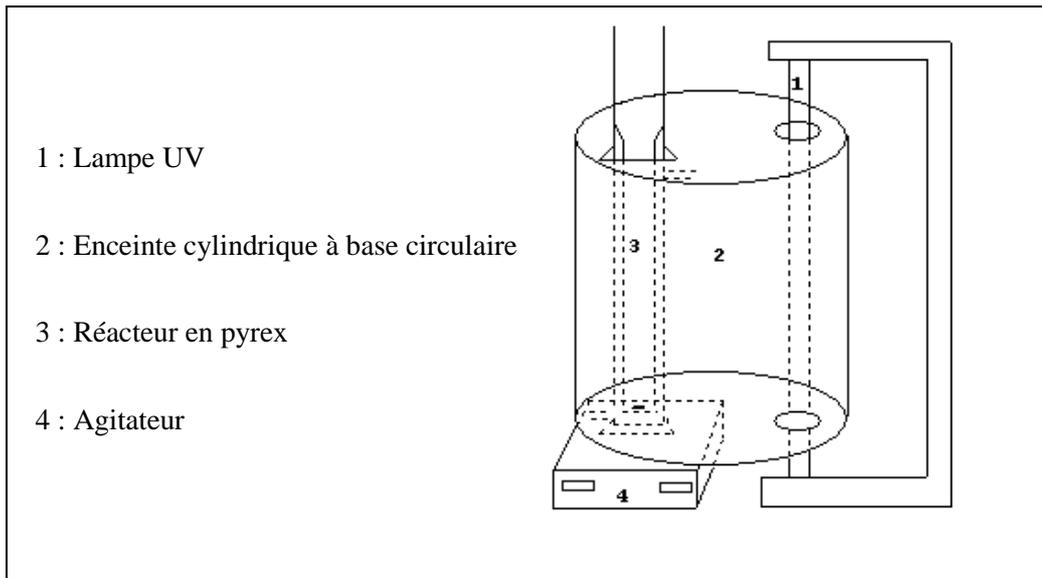


Fig. II.3 : Dispositif d'irradiation polychromatique entre 300 et 450 nm.

Le réacteur en pyrex à double enveloppe permettant une circulation d'eau, est placée selon l'autre axe focal. Ce réacteur doit répondre à deux impératifs : éviter la perte du réactif par évaporation, d'une part, et permettre le renouvellement en oxygène, d'autre part.

L'homogénéité du milieu est assurée par une agitation magnétique.

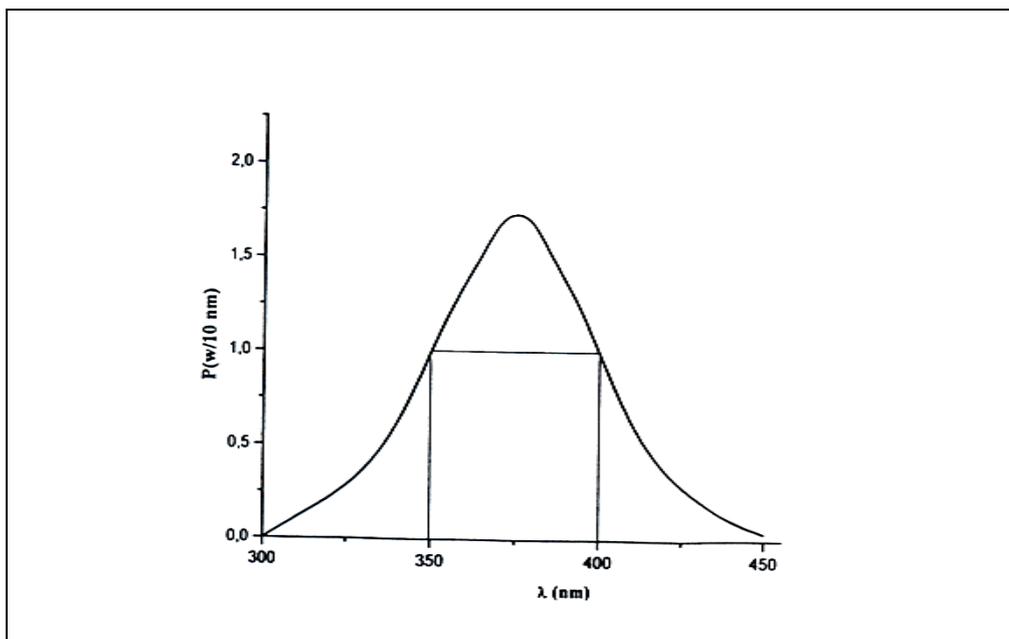


Fig. II.4 : spectre d'émission d'une lampe polychromatique entre 300 et 450 nm.

II.3.3 Irradiation polychromatique entre 275 et 350 nm

Ce système d'irradiation est utilisé principalement dans le procédé $W_{10}O_{32}^{4-}/UV_{310}$ a été réalisé dans un dispositif similaire à celui utilisé en photocatalyse hétérogène.

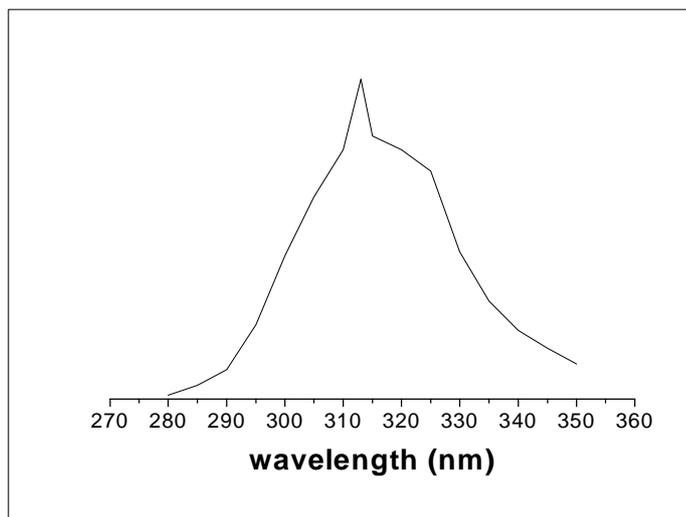


Fig.II.5 : spectre d'émission de la lampe polychromatique entre 275-350 nm.

La lampe utilisée est un tube fluorescent de type DUKE 20 W GL20E, placée le long d'un axe du dispositif, l'autre axe est occupé par un réacteur en quartz (figure II.3).

L'enceinte utilisée est équipée d'une lampe fluorescente type DUKE Sunlamp 20W GL20E émettant entre 275-350 nm avec un maximum d'émission à 310 nm (Figure II.5). En réalité cette lampe présente aussi des raies à 366, 405, 436 et 546 nm. On peut sélectionner la plage de longueurs d'ondes d'irradiations souhaitées en faisant varier la nature de réacteur (pyrex ou quartz).

Dans le réacteur en pyrex l'échantillon est irradié entre 290 et 350 nm seulement, alors dans le réacteur en quartz l'échantillon est irradié dans la plage 275-350 nm.

II.4 Techniques d'analyses

II.4.1 Spectrophotométrie d'absorption UV-Visible

Les différents échantillons de l'Orange II prélevés au cours du traitement ont été analysés par un spectrophotomètre « Optizen 3220 UV » piloté par le logiciel « Optizen view 2005 ». À une longueur d'onde égale à 484 nm correspondante au maximum

d'absorbance du colorant. Informatisé pour la mémorisation et le traitement des spectres. Les mesures ont été réalisées dans des cuves en quartz avec un trajet optique de 1 cm.

La courbe d'étalonnage de différentes concentrations au maximum d'absorption du colorant est donnée par la figure II.6.

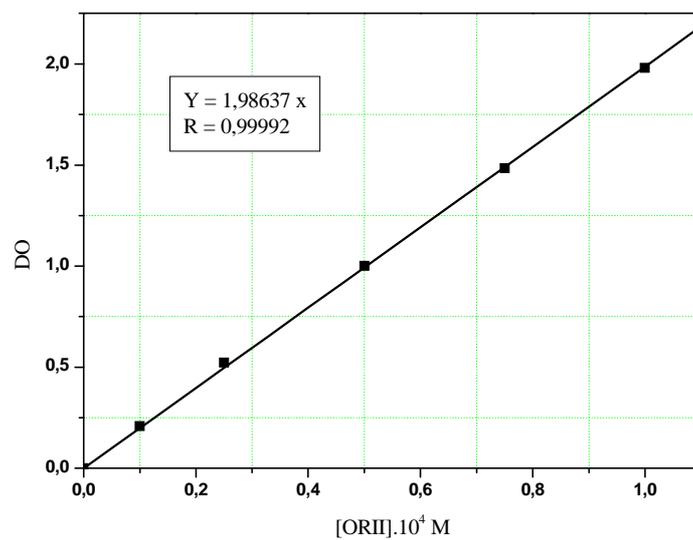


Fig. II.6 : Courbe d'étalonnage de l'Orange II au maximum d'absorption.

CHAPITRE III

Résultats et discussions

III.1 Propriétés physico-chimique de l'orange II

III.1.1 Equilibre tautomérique

L'Orange II, synonyme de l'Acide Orange 7 est un colorant anionique monoazoïque, largement utilisé dans l'industrie de textile [119]. Il a été choisi car il est un bon exemple d'une famille large de colorants phénylazonaphtol.

Le groupement hydroxyazoïque présente un tautomérisme azo-hydrazone. La forme hydrazone est bathochromique comparée à la forme azo et possède une force tinctoriale supérieure. En phase aqueuse, les deux formes tautomériques sont en équilibre (figure. III.1).

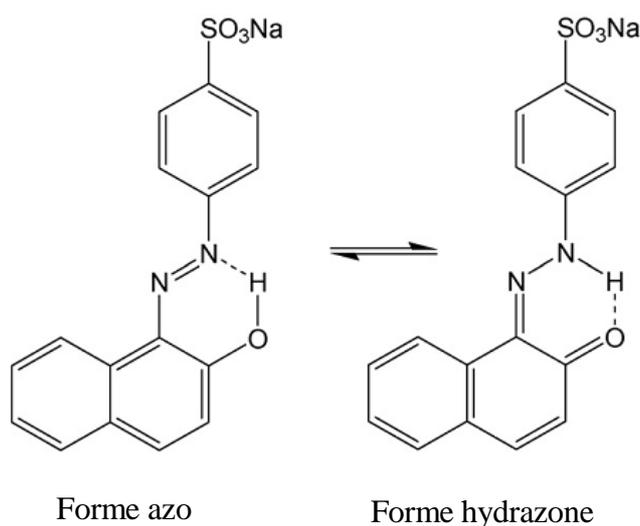


Fig.III.1 : Tautomérie azo-hydrazone de l'ORII.

III.1.2 Spectre d'absorption UV-Visible

Le spectre d'absorption UV-Visible d'une solution aqueuse 0,1 mM d'Orange II à pH naturel = 6.6 montre 4 bandes d'absorbances. Deux bandes sont situées dans le visible et les deux autres appartiennent au domaine ultraviolet.

Le spectre UV-Visible de l'ORII est représenté sur de la figure III.2.

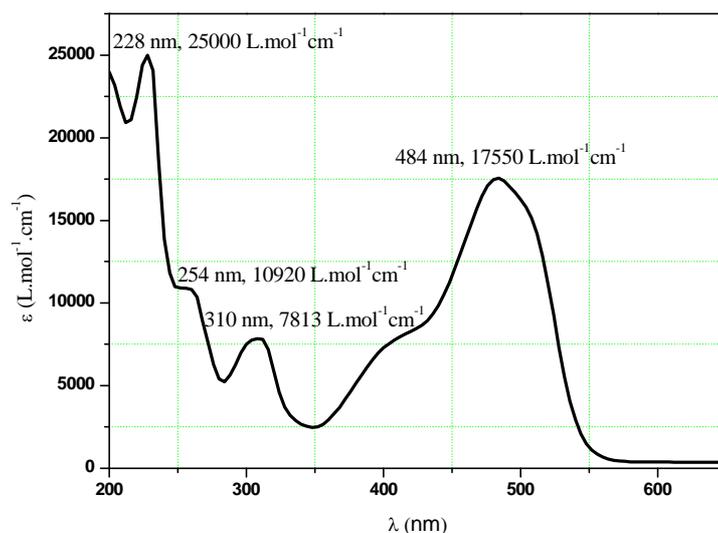


Fig. III.2 : Spectre d'absorption UV-Visible d'une solution aqueuse 10^{-4} mol/L d'ORII.

Dans la région du visible, une bande majeure est localisée à 484 nm ($\epsilon = 17550 \text{ L.mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) avec un épaulement vers 430 nm ($\epsilon = 8230 \text{ L.mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), sont attribuées respectivement à la forme hydrazone et la forme azo.

Les autres bandes à 228 nm et 310 nm ($\epsilon = 25000 \text{ L.mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ et $\epsilon = 7813 \text{ L.mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ respectivement) situées dans la région ultraviolette sont attribuées respectivement au cycle benzénique et naphthalénique du colorant [120-122].

L'absorbance non négligeable à $\lambda = 254 \text{ nm}$ explique le fait que l'ORII soit directement photolysable à cette longueur d'onde.

Les coefficients d'absorption molaires (ϵ) et les énergies (E) aux longueurs d'onde d'intérêt sont rassemblés dans le tableau III.1.

Tableau III.1 : Coefficients d'absorption molaire d'ORII à différentes longueur d'onde choisie.

λ (nm)	228	254	310	365	430	484
ϵ ($\text{L.mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)	25000	10920	7813	3613	8230	17550
E (joule). 10^{+19}	8,71	7,88	6,4	5,44	4,6	4,1

III.1.3 Détermination du pKa

Pour déterminer le pKa de l'ORII, nous avons enregistré les spectres d'une solution 10^{-4} mol/L à plusieurs valeurs de pH comprises entre 1 et 12 (figure III.3).

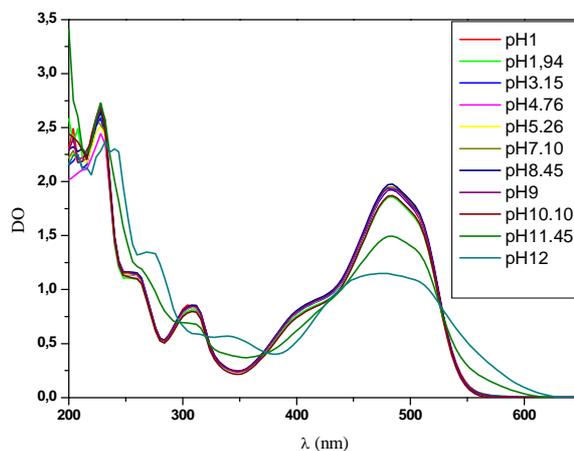


Fig.III.3 : Evolution des spectres UV-Visible de l'ORII (10^{-4} mol/L) à différentes valeurs de pH.

Par la suite, nous avons tracé la densité optique (DO) en fonction du pH. D'après les résultats représentés dans la figure III.4, la valeur du pKa est estimée à 11,80. Cette valeur est en bon accord avec celle obtenue par Hihara et *al.* (pKa = 11,40) [120].

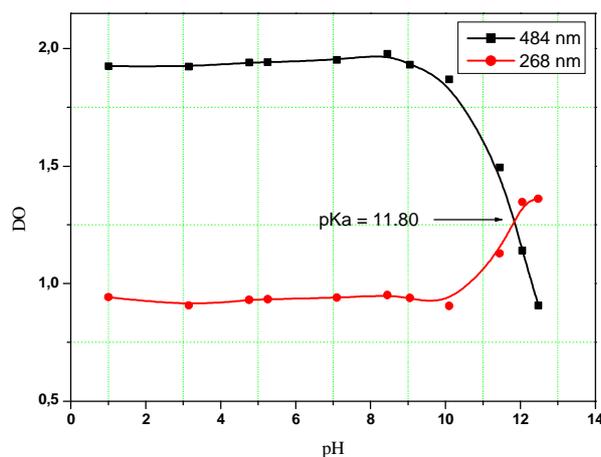


Fig. III.4 : Evolution de la DO d'une solution aqueuse de l'ORII (10^{-4} mol/L) en fonction de pH.

On observe qu'en milieu basique (pH = 12), la couleur de la solution a changé virant du rouge vers le rouge foncé, indiquant un changement de structure.

En effet, nous avons constaté un élargissement de la bande la plus intense ($\lambda = 484$ nm) et l'apparition d'une nouvelle bande vers 340 nm. Ces modifications du spectre correspondent à la forme anionique de l'ORII.

En fin, d'autres caractéristiques de l'ORII sont consignées dans le tableau III.2.

Tableau III.2 : Caractéristiques physico-chimiques de l'Orange II.

<i>Nom chimique</i>	Sel 4-[(2-Hydroxy-1naphthalenyl)-azo]-benzensulfonate de sodium.
<i>Formule moléculaire</i>	C ₁₄ H ₁₁ N ₂ O ₄ SNa
<i>Classe chimique</i>	monoazoïque
λ_{max}	484 nm
<i>Masse molaire</i>	350, 33 g/mol
<i>Solubilité dans l'eau</i>	116 g/L à 30 C°
<i>Point de fusion</i>	164 C°

III.2 DEGRADATION DE L'ORANGE II PAR LES DIFFERENTS POA

L'Orange II est un polluant organique qui constitue une source de contamination de l'environnement aquatique. Il est très peu décomposé par la lumière solaire et difficilement éliminé par les méthodes conventionnelles de traitement de l'eau.

L'Orange II possède une fonction azotée qui est très courante dans les colorants azoïques. Ces colorants sont toxiques et inhibent le traitement biologique.

Donc il est important de trouver des méthodes plus efficaces pour traiter les eaux polluées par l'Orange II. Les procédés d'oxydation avancée sont des bons alternatives/compléments des procédés de traitement conventionnels et ils seront dignes pour être étudiées [123].

Dans ce travail, nous allons étudier les cinétiques de la photodégradation de l'ORII par différents procédés d'oxydation avancés.

Faute du manque des moyens mis à notre disposition, nous nous sommes uniquement intéressés à la dégradation de l'ORII dans divers conditions sans tenir compte des photoproduits intermédiaires formés avant d'aboutir à la minéralisation du substrat.

III.2.1 Photolyse directe

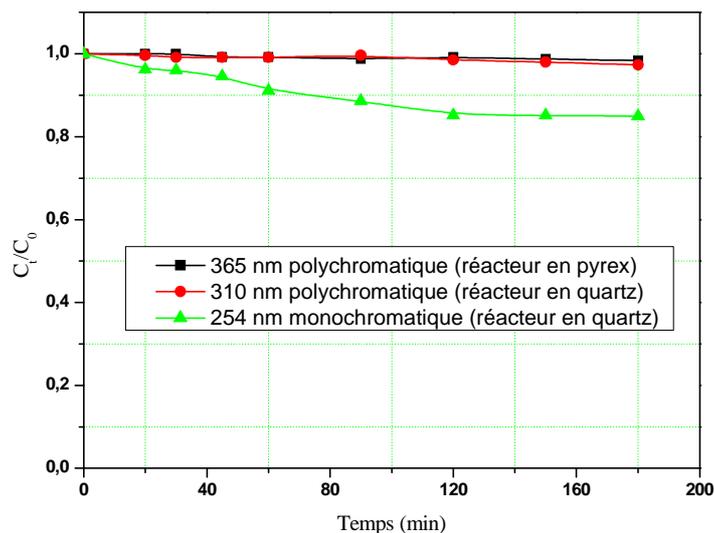


Fig. III.5 : Cinétique de disparition de l'ORII ($C_0 = 10^{-4}$ mol/L) irradié à différentes longueurs d'ondes à $pH_{libre} = 6,6$.

La figure III.5 montre que le substrat ne se photolyse pratiquement pas lors d'une irradiation dans le proche UV. Le taux de disparition ne dépasse pas les 2 % après 3 heures d'irradiation, tandis qu'il atteint les 15 % à 254 nm.

Cet effet de la longueur d'onde d'irradiation sur le comportement photochimique de polluant pourrait être expliqué d'une part par les différences relatives des coefficients d'extinction molaire à ces longueurs d'ondes, et d'autre part par la différence d'énergie portée par les irradiations (Tableau III.1).

Nous constatons ainsi que l'ORII ne s'élimine pas efficacement par la photolyse directe. Il est donc indispensable de tester d'autres systèmes de photo-oxydation telles que : la photocatalyse hétérogène (TiO_2/UV_{365}), photolyse de H_2O_2 (H_2O_2/UV_{254}), photolyse de $S_2O_8^{2-}$ ($S_2O_8^{2-}/UV_{254}$), Fenton (Fe^{3+}/H_2O_2), photo-Fenton ($Fe^{3+}/H_2O_2/UV_{254}$) et la photolyse de $W_{10}O_{32}^{4-}$ ($W_{10}O_{32}^{4-}/UV_{310}$) pour une élimination plus efficace de ce colorant.

III.2.2 Photocatalyse hétérogène de l'Orange II

Dans cette partie d'étude, nous allons présenter l'oxydation photocatalytique de l'ORII (10^{-4} mol/L) en présence d'un photocatalyseur : TiO_2 degussa P25 (1 g/L) à pH libre et à température ambiante, irradiées par une lampe polychromatique présentant un maximum d'absorption à 365 nm.

Cette étude a pour but, d'examiner la cinétique de dégradation de l'ORII en fonction de temps d'irradiation et aussi, d'examiner l'influence de quelques paramètres sur la dégradation photocatalytique de ce colorant en présence de TiO_2 .

III.2.2.1 Equilibre d'adsorption

Avant de procéder à l'étude photocatalytique de la dégradation de l'ORII par le système TiO_2/UV , nous avons d'abord commencé par l'étude de son adsorption sur le TiO_2 P25.

L'intérêt de cette étude est de vérifier la capacité d'adsorption du TiO_2 vis-à-vis du substrat, et de déterminer le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre d'adsorption.

Pour ce faire, nous avons suivi l'évolution de ce processus à l'obscurité pendant 60 min dans une solution du colorant de concentration égale à 10^{-4} mol/L contenant du TiO_2 P25 (1 g/L) à pH initial égal 6,5 dans un photoréacteur en pyrex. On effectue des prélèvements à des intervalles de temps réguliers. Une fois filtré, l'échantillon est passé au spectrophotomètre UV/Visible et la concentration est déterminée à partir de la loi de Beer-Lambert (fig. III.6).

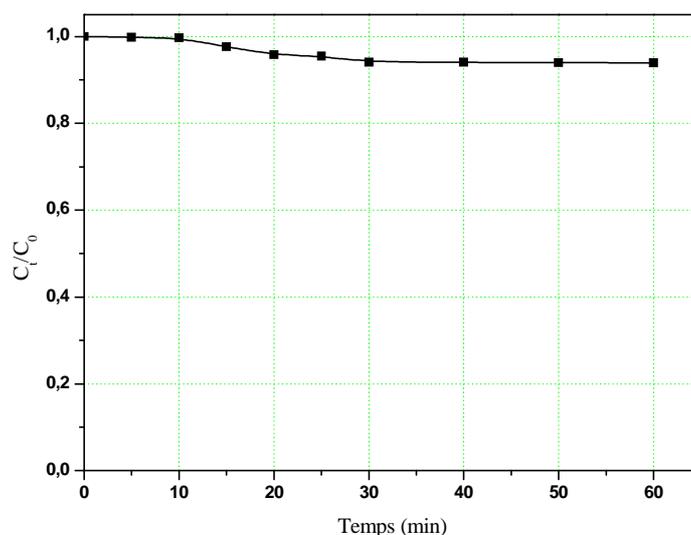


Fig.III.6 : Adsorption de l'ORII (10^{-4} mol/L) sur le TiO_2 (1 g/L) à l'obscurité et à $\text{pH}_{\text{libre}} = 6,5$

Cette figure montre que l'adsorption de l'ORII sur le TiO_2 P25 est très faible. Il a été estimé à environ 3 % de la concentration initiale soit $3 \cdot 10^{-6}$ mol/L. Le temps d'équilibre est alors estimé à 30 min d'agitation.

De ce fait, toutes les solutions utilisées en photocatalyse hétérogène seront laissées à l'obscurité sous agitation pendant au moins 30 min avant de procéder à leur irradiation.

Le taux de recouvrement de la surface de catalyseur peut être estimé par la relation suivante :

$$\text{Taux de recouvrement} = \frac{\text{surface recouverte}}{\text{Aire totale}} \times 100 \quad (\text{III.1})$$

Avec une masse moléculaire de 320,5 g/mol, le bleu de méthylène occupe une surface de 120 \AA^2 [127]. La surface correspondant à une molécule d'ORII est donc égale à $131,2 \text{ \AA}^2$.

Dans nos conditions expérimentales : $[\text{ORII}] = 10^{-4}$ mol/L et $[\text{TiO}_2] = 1$ g/L.

La surface de TiO_2 recouverte est égale à : $3 \cdot 10^{-6} \times 6,023 \cdot 10^{23} \times 131,2 \cdot 10^{-20} = 2,37 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

Donc : Taux de recouvrement = $\frac{2,37}{55} \times 100 = 4,30 \%$.

III.2.2.2 Facteurs influençant la photocatalyse hétérogène de l'Orange II

III.2.2.2.1 Influence de la concentration initiale en substrat

L'influence de la concentration initiale de l'ORII a été étudiée à $\text{pH}_{\text{libre}} = 6,6$ et à température ambiante, pour une concentration fixe en TiO_2 (1g/L), et pour des concentrations en ORII comprises entre 10^{-5} mol/L et 10^{-4} mol/L (figure III.7).

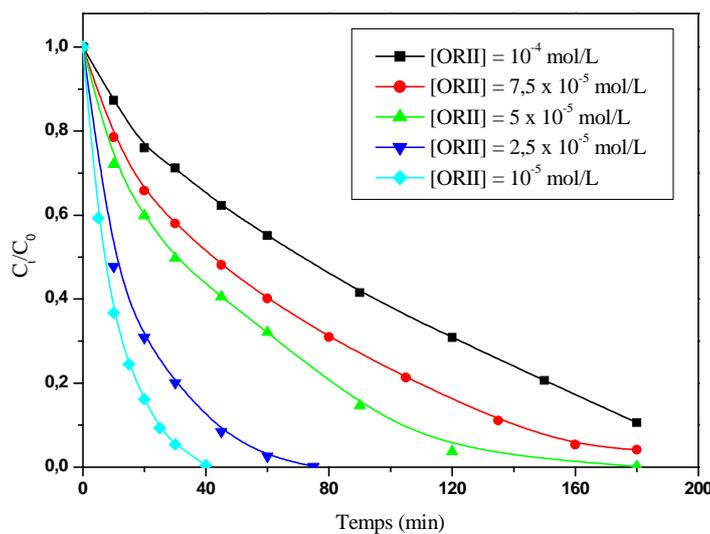


Fig. III.7 : Influence de la concentration initiale sur la dégradation photocatalytique de l'ORII (10^{-4} mol/L).

La figure III.7 montre bien que la dégradation de l'ORII est fortement influencée par la concentration initiale. On constate, que la dégradation de l'ORII est plus rapide pour des concentrations plus faibles, l'augmentation de la concentration de l'ORII de 10^{-5} mol/L à 10^{-4} mol/L diminue la dégradation de 100 % à 35 % dans une durée de 40 min.

Ce phénomène peut être expliqué par le fait que l'augmentation de la concentration initiale de colorant fait diminuer la probabilité des réactions entre les molécules du colorant et les radicaux hydroxyles. Ceci peut être attribué à une diminution des sites actifs sur la surface de photocatalyseur due au recouvrement de la surface par les molécules du colorant ce qui est directement proportionnel avec la concentration initiale d'ORII, [128, 129].

Dans le tableau III.3 nous représentons les constantes de vitesses, les vitesses initiales et les temps correspondants : $t_{50\%}$, et $t_{80\%}$.

Tableau III.3 : constantes de vitesses, vitesses initiales et temps de 50 % et 80 % de dégradation.

$[ORII] \text{ (mol/L)}$	$k_{app} \text{ (min}^{-1}\text{)}$	$t_{1/2} \text{ (min)}$	$t_{80\%} \text{ (min)}$	$V_0 \text{ (mol/L. min}^{-1}\text{)}$
10^{-5}	0,06649	10,42	17	$6,649.10^{-7}$
$2,5.10^{-5}$	0,03718	18,64	30,53	$9,295.10^{-7}$
5.10^{-5}	0,01843	37,60	80	$9,215.10^{-7}$
$7,5.10^{-5}$	0,01661	41,73	107,65	$1,245.10^{-6}$
10^{-4}	0,01055	65,70	152	$1,055.10^{-6}$

Nous remarquons que la vitesse de dégradation augmente lorsque la concentration initiale du colorant augmente. Ce qui indique que l'efficacité du processus augmente pour des concentrations plus élevée du colorant.

La figure suivante représente la variation de la constante de vitesse en fonction de la concentration initiale du colorant.

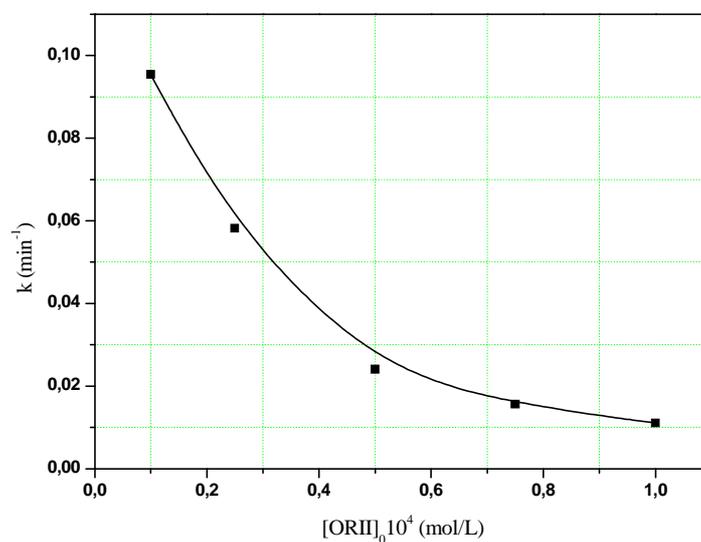


Fig.III.8 : Effet de la concentration initiale sur la constante de dégradation photocatalytique de l'ORII.

a) Etude cinétique :

Les expériences de la photodégradation de l'ORII par le procédé UV/TiO₂ sont montrées une cinétique de pseudo premier ordre, et la cinétique suit l'expression suivante :

$$\ln(C_0/C_t) = k_{app}t \quad \text{soit} \quad C = C_0 \exp(-k_{app}t) \quad (\text{III.2})$$

Où : C_0 est la concentration initiale du polluant.

C_t est la concentration après un temps t d'irradiation.

k_{app} est la constante de vitesse apparente pour une cinétique du premier ordre.

La figure III.9 illustre les tracés de $\ln(C_0/C_t)$ en fonction du temps d'irradiation à différentes concentration initiale du colorant.

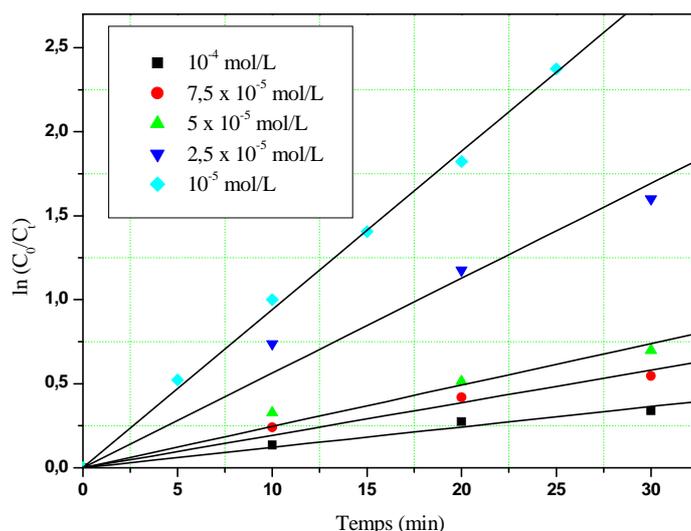


Fig.III.9 : Etude cinétique du processus de dégradation photocatalytique de l'ORII (10^{-4} mol/L).

Ces résultats montrent que la dégradation photocatalytique de l'ORII suit effectivement une cinétique du premier ordre.

La relation entre la vitesse initiale de dégradation (V_0) et la concentration initiale du polluant organique est décrite par le modèle de Langmuir-hinshelwood (L-H) [122-128], (figure III.10).

$$V = -\frac{dC}{dt} = k_c \cdot \frac{K_{LH}C}{1+K_{LH}C} \quad (\text{III.3})$$

$$V_0 = -\frac{dC_0}{dt} = k_c \cdot \frac{K_{LH}C_0}{1+K_{LH}C_0} \quad (\text{III.4})$$

$$-\frac{dC}{dt} = k_c K_{LH} \cdot \frac{C}{1+K_{LH}C} \Rightarrow -\frac{dC}{C} (1 + K_{LH}C) = (k_c K_{LH})dt \quad (\text{III.5})$$

$$-\left(\frac{1+K_{LH}C}{C}\right) dC = (k_c K_{LH})dt \Rightarrow \left(\frac{1}{C} + K_{LH}\right) dC = (k_c K_{LH})dt \quad (\text{III.6})$$

L'intégration de l'équation (III.6) donne :

$$\ln \frac{C_0}{C_t} + k_{LH} (C_0 - C) = k_c K_{LH} t \quad (\text{III.7})$$

$$\text{Si : } C_0 < 10^{-3} \text{ mol/L} \Rightarrow 1^{\text{ier}} \text{ ordre} \Rightarrow \ln \frac{C_0}{C_t} = k_c K_{LH} t \quad (\text{III.8})$$

$$\text{Si : } C_0 > 10^{-3} \text{ mol/L} \Rightarrow \text{ordre zéro} \Rightarrow k_{LH} (C_0 - C) = k_c K_{LH} t \quad (\text{III.9})$$

$$\text{Donc : } V_0 = k_{\text{app}} C_0 = \frac{k_c K_{LH} C_0}{1+K_{LH} C_0} \quad (\text{III.10})$$

Où V_0 : la vitesse initiale de dégradation ($\text{mol/L}\cdot\text{min}^{-1}$).

k_c : La constante de vitesse de la réaction photocatalytique ($\text{mol/L}\cdot\text{min}^{-1}$).

K_{LH} : La constante d'adsorption de l'ORII sur le dioxyde de titane ($\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}$).

La transformation linéaire de la relation (III.10) peut s'écrire:

$$\frac{1}{k_{\text{app}}} = \frac{1}{k_c K_{LH}} + \frac{C_0}{k_c} \quad (\text{III.11})$$

La représentation de $1/k_{\text{app}}$ en fonction de la concentration initiale C_0 est une droite confirme le modèle de Langmuir-hinshelwood (figure III.10) :

La pente de cette droite est donnée par $1/k_c$ et l'ordonné à l'origine est égale à l'inverse de $k_c K_{LH}$ d'où les valeurs de k_c et K_{LH} suit bien le model de L-H, k_c et K_{LH} sont calculé :

$$k_c = 1,1929 \cdot 10^{-6} \text{ (mol/L}\cdot\text{min}^{-1}) \quad K_{LH} = 1,26 \cdot 10^5 \text{ (L}\cdot\text{mol}^{-1})$$

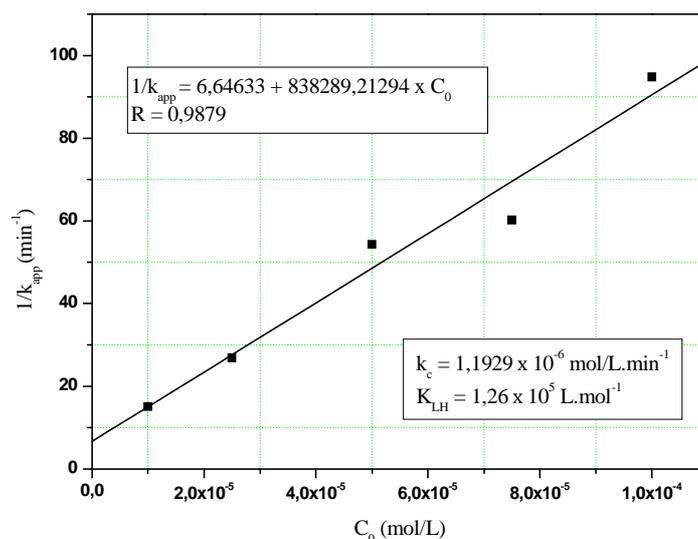


Fig.III.10 : Application du modèle L-H sur la cinétique de dégradation photocatalytique de l'ORII.

b) Taux de recouvrement

Le taux de recouvrement (θ) de la surface peut être calculé par la relation suivante [130] :

$$\theta = \frac{KC_0}{1+KC_0} \quad (\text{III.12})$$

Où K est la constante d'adsorption. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau III.4.

Tableau III.4 : Taux de recouvrement de la surface de TiO_2 en fonction de la concentration initiale d'Orange II.

[ORII] (M)	10^{-5}	$2,5 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$7,5 \cdot 10^{-5}$	10^{-4}
θ (%)	55	75	86	90	92

c) Temps de demi-réaction

L'un des indicateurs les plus utile pour évaluer la vitesse d'une cinétique de premier ordre est le calcul de $t_{1/2}$.

$$\ln \frac{C_0}{C} + (C_0 - C) k_{LH} = k_c K_{LH} t \Rightarrow t = \frac{1}{k_c K_{LH}} \ln \frac{C_0}{C} + \frac{1}{k_c} (C_0 - C) \quad (\text{III.13})$$

$$A \quad t_{1/2} \quad , \quad C = \frac{C_0}{2} \quad , \quad t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_c K_{LH}} + \frac{C_0}{2k_c} \quad (\text{Temps estimé}) \quad (\text{III.14})$$

Par substitué de k_c et K_{LH} dans l'équation (III.14) on obtient les $t_{1/2}$ estimé.

En plus, pour une réaction de pseudo premier ordre, les temps de demi-vie sont calculés par la relation suivante :

$$t'_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_{app}} \quad (t'_{1/2} : \text{Temps apparent calculé}) \quad (\text{III.15})$$

Les différents valeurs de $t_{1/2}$ et $t'_{1/2}$ sont consignés dans le tableau III.5.

Tableau III.5 : les valeurs des temps de demi-vies calculés et estimés ($t_{1/2}$, $t'_{1/2}$) pour différents concentrations en Orange II.

C_0 (mol/L)	$t'_{1/2}$ (calculé)	$t_{1/2}$ (estimé)	$\Delta t_{1/2}$
10^{-5}	10,42	14,62	4,2
$2,5 \cdot 10^{-5}$	18,64	29,14	10,5
$5 \cdot 10^{-5}$	37,60	58,60	21
$7,5 \cdot 10^{-5}$	41,73	73,24	31,51
10^{-4}	65,70	107,71	42

La figure (III.11) donne la représentation graphique de $t_{1/2}$ en fonction de C_0 .

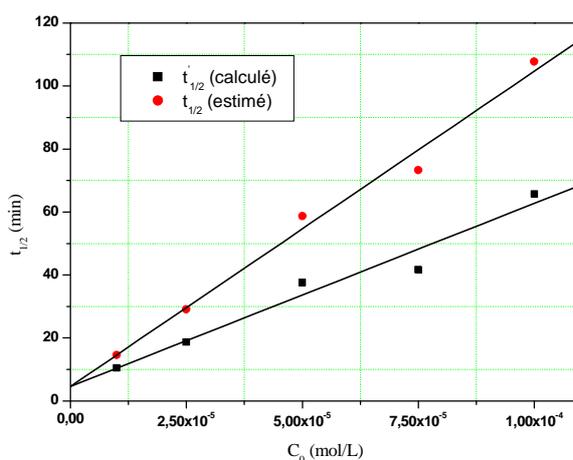


Fig. III.11 : Variation des $t_{1/2}$ en fonction des différents concentrations initiale d'ORII.

L'examen de ce graphe montre une différence entre $t_{1/2}$ et $t'_{1/2}$ qui devient importante avec l'augmentation de la concentration initiale, ce comportement pourrait être expliqué par le fait que la photodécomposition de l'ORII donne lieu à l'apparition des intermédiaires, qui peuvent aussi être adsorbé compétitivement sur la surface de TiO_2 , induisant ainsi un retardement de demi-vies.

Les concentrations des produits finaux varient durant la réaction jusqu'à la minéralisation et l'équation (III. 3) peut être modifié comme suit :

$$V = - \frac{dc}{dt} = \frac{k_c \cdot k_{LH} \cdot C}{1 + k_{LH} \cdot C + \sum_{i=1}^n k_{iLH} \cdot C_i} \quad (\text{III.16})$$

k_i et C_i sont respectivement le constante d'équilibre d'adsorption et la concentration du produit i . Par intégration de cette équation, les temps de demi-vies de la décomposition de l'ORII à $C = 0,5C_0$ sont :

$$t''_{1/2} = \frac{0,5 C_0}{k_c} + \frac{\ln 2}{k_c k_{LH}} + \frac{\ln 2 \sum_{i=1}^n k_i C_i}{k_c \cdot k_{LH}} \quad (\text{III.17})$$

Cependant, à suite de cette analyse, on peut suggérer que la vitesse de formation des intermédiaires soit directement proportionnelle à la concentration initiale du composé parent, la déviation observé sur la figure (III.11) est attribuable au terme $\ln 2 \sum \frac{k_i C_i}{k_c k_{LH}}$ qui devient plus important à des concentrations élevée en substrat [131].

Il peut donc être recommandé que lors de l'étude de modèle cinétique, que la compétition des produits intermédiaires formés durant le processus photocatalytique soit prise en considération.

III.2.2.2 Influence de la concentration initiale en catalyseur

L'effet de la concentration initiale de TiO_2 sur l'efficacité de dégradation photocatalytique de l'ORII (10^{-4} mol/L) a été étudié pour des concentrations en TiO_2 comprise entre 0.2 g/L et 3.5 g/L (figure III.12).

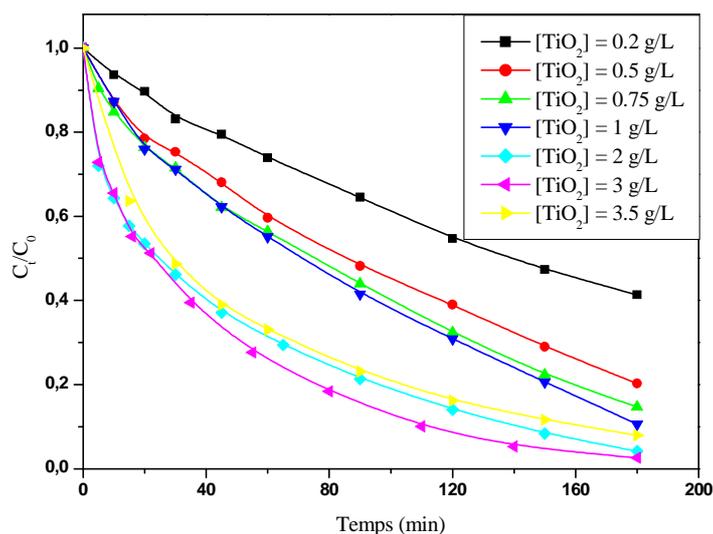


Fig. III.12 : Influence de la concentration initiale en catalyseur sur la photocatalyse hétérogène de l'ORII (10^{-4} mol/L).

Les résultats obtenus montrent que l'efficacité de la dégradation de l'ORII augmente avec l'augmentation de la concentration en TiO_2 de 0.2 g/L jusqu'à 3 g/L puis diminue. Cette observation peut être expliquée par la disponibilité des sites actifs sur la surface de TiO_2 et la possibilité de la pénétration de la lumière UV dans toute la surface du catalyseur dans la solution causant une augmentation du nombre des radicaux OH^\bullet qui peuvent participer à la dégradation de l'ORII. [129-132].

En revanche, au-delà de 3 g/L de TiO_2 (figure III.13), la solution devient trouble et un effet d'écran se produit et empêche ainsi la diffusion de la lumière UV dans la solution provoquant une diminution de l'efficacité de processus de dégradation photocatalytique de l'ORII. [129-132].

La valeur optimale ainsi obtenue est de 3 g/L. Cette valeur permet d'atteindre un taux de dégradation de l'ordre 97,6 % après 3 heures d'irradiation.

La figure III.13 montre l'évolution de la constante de vitesse en fonction de la concentration en catalyseur.

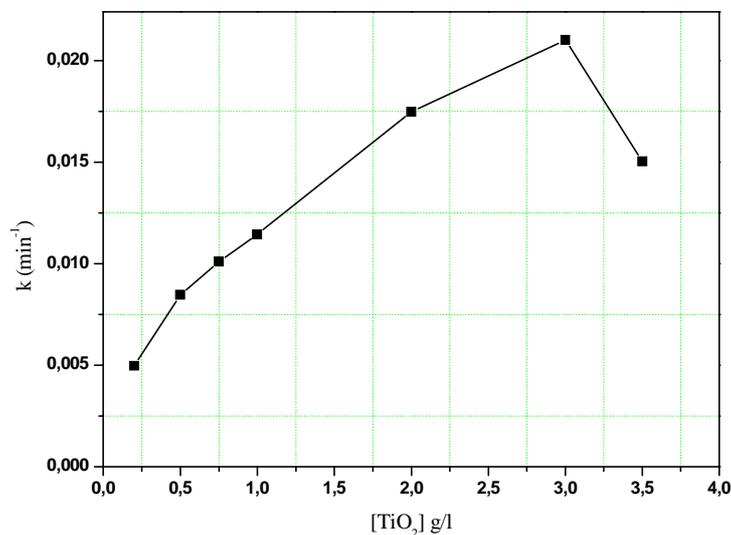


Fig.III.13 : Effet de la concentration initiale en TiO_2 sur la constante de dégradation photocatalytique de l'ORII.

Il faut noter qu'une expression modifiée de Langmuir-Hinshelwood est utilisée pour évaluer l'influence de la masse de TiO_2 . [132] :

$$V_0 = - \frac{dC}{dt} = \frac{k.K.m_{TiO_2}}{1+K.m_{TiO_2}} \quad \text{avec } m_{TiO_2} : \text{masse de } TiO_2 \quad (III.18)$$

Où : k et K sont respectivement la constante de diffusion et la constante d'adsorption apparente à la surface du catalyseur.

Les valeurs de k et K sont obtenues par la linéarisation de cette expression (Figure III.14)

$$\frac{1}{V_0} = \frac{1}{k K m_{TiO_2}} + \frac{1}{k} \quad (III.19)$$

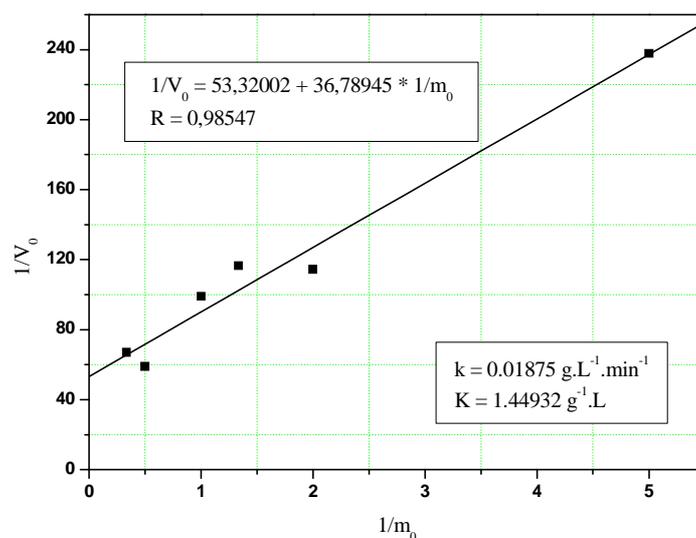


Fig.III.14 : Linéarisation de la cinétique de disparition de l'ORII (10^{-4} mol/L).

III.2.2.2.3 Influence de la nature de photocatalyseur

Dans cette étude nous avons essayé de comparer l'efficacité de certains semi-conducteurs de type TiO_2 Millenium PC50, PC105 et PC500 avec le TiO_2 degussa P25 sur la photocatalyse hétérogène de l'ORII, une série d'expériences ont été réalisées avec une concentration constante d'ORII (10^{-4} mol/L) en présence de 1 g/L de chaque catalyseur. Les caractéristiques principales de ces semi-conducteurs sont résumées dans le tableau III.6.

Tableau III.6 : quelques propriétés physico-chimiques des semi-conducteurs utilisés.

Type	Origine	Composition	Taille des particules (nm)	Surface spécifique (m^2g^{-1})
P25	Degussa	Anatase/rutile 80/20	30	55 ± 15
PC50	Millenium	Anatase	20–30	45 ± 5
PC105	Millenium	Anatase	15–25	75-95
PC500	Millenium	Anatase	5–10	> 250

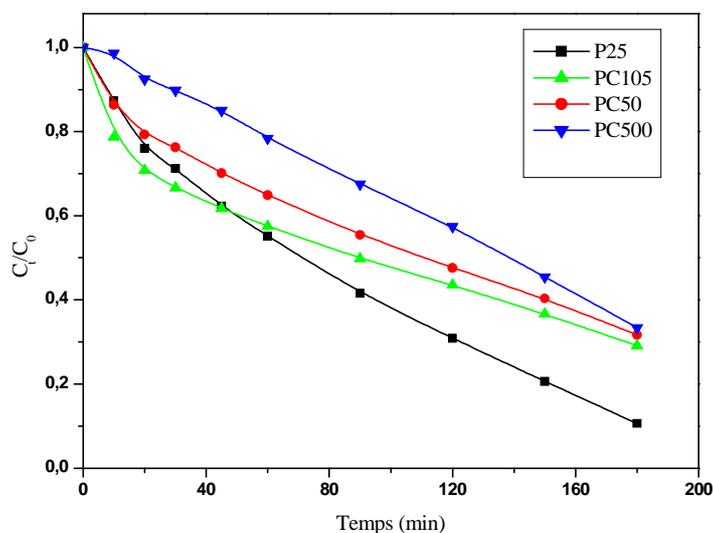


Fig. III.15 : Influence de différents types de photocatalyseur sur la dégradation photocatalytique de l'ORII (10^{-4} mol/L).

Dans le tableau III.7 on résume les constantes cinétiques apparentes.

Tableau III.7 : Les valeurs de k_{app} et $t_{1/2}$ pour différents semi-conducteurs utilisés.

<i>catalyseur</i>	k_{app} (min^{-1})	$t_{1/2}$ (<i>min</i>)
P25	0.01107	62,61
PC105	0.00725	95,60
PC50	0.00641	108,13
PC500	0.00526	131,77

Les résultats de la figure III.15 et le tableau III.7 montrent que le TiO_2 degussa P25 est le plus efficace pour la dégradation de l'ORII. En effet on constate que ce dernier possède la constante de vitesse la plus importante.

Ce résultat confirme que l'efficacité de la dégradation ne dépend pas uniquement de la surface spécifique de semi-conducteurs.

L'efficacité de TiO_2 P25 peut être due à une recombinaison plus lente des paires (e^-/h^+) que celle de Millenium PC50, PC105 et PC500.

La faible activité photocatalytique des semi-conducteurs Millenium est généralement attribuée au fait que les molécules du colorant sont fortement adsorbées sur la surface de catalyseur et bloque ainsi les sites actifs menant à la saturation et par suite à la diminution de l'efficacité de dégradation [122].

L'ordre de l'efficacité relative donc est le suivant : $\text{TiO}_2 \text{ P25} > \text{PC105} > \text{PC50} > \text{PC500}$.

À partir de ces résultats, nous avons décidé de continuer nos expériences uniquement avec le TiO_2 DEGUSSA P25 comme catalyseur de référence.

Détermination de l'efficacité photonique relative

Pour comparer l'efficacité des différents semi-conducteurs, Serpon *et al.* [133] Ont défini l'efficacité photonique relative ζ_r en prenant la vitesse de transformation du phénol comme référence:

$$\zeta_r = \frac{\text{la vitesse initiale de transformation du substrat sur TiO}_2}{\text{la vitesse initiale de transformation du phénol sur TiO}_2 \text{ P25}} \quad (\text{III.20})$$

Dans le présent travail, et pour évaluer les valeurs de ζ_r , nous avons préparé une solution du phénol de même concentration de l'ORII (10^{-4} mol/L), et on l'irradie en présence de 1 g/L de TiO_2 P25 dans les mêmes conditions de travaille qu'auparavant. Les valeurs de ζ_r sont calculées et représentés dans le tableau (III.8).

On observe que tous les valeurs de ζ_r sont inférieure à 1, et la valeur la plus élevée de ζ_r correspond le catalyseur TiO_2 P25 ce qui confirme que ce dernier est le plus efficace pour la dégradation de l'ORII.

Tableau III.8 : les valeurs du facteur photonique d'efficacité pour la dégradation de l'ORII par différents catalyseurs.

Photocatalyseur	$V_{[\text{ORII}]} (\text{mol/L.min}^{-1})$	ζ_r	$\zeta_r \text{ phénol}$
P25	$0,0192.10^{-4}$	0,41122	1
PC105	$0,0165.10^{-4}$	0,3519	–
PC50	$0,0133.10^{-4}$	0,28382	–
PC500	$0,0078.10^{-4}$	0,16752	–

La figure suivante représente l'effet de différentes concentrations des semi-conducteurs utilisés sur la dégradation photocatalytique de l'ORII.

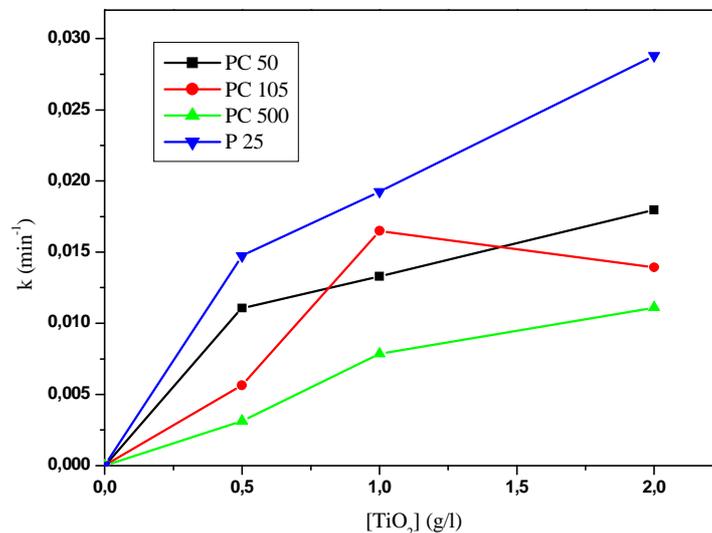


Fig. III.16 : Effet de concentration de différents semi-conducteurs sur la dégradation photocatalytique de l'ORII.

Nous avons trouvé précédemment que la valeur optimale pour TiO₂ P25 est de 3 g/L. On constate par ailleurs que la dose optimale de PC105 est de 1 g/L. pour les deux autres semi-conducteurs l'amélioration n'est pas significative pour des doses supérieures à 2 g/L.

III.2.2.2.4 Influence du pH initial

Le pH initial de la solution est un paramètre très important qui affecte d'une manière considérable l'efficacité de la photodégradation des colorants. Il peut changer la structure du colorant et affecter la réactivité du photocatalyseur [119].

L'effet du pH sur la dégradation photocatalytique d'une solution (10^{-4} mol/L) d'ORII a été étudié en présence de 1 g/L TiO₂ P25 pour des valeurs de pH : 1, 3, 9, 10 et 11 par ajout, soit d'acide perchlorique (HClO₄) pour le milieu acide, soit de l'hydroxyde de sodium (NaOH) pour le milieu basique. Les résultats sont représentés sur les figures III.17 et III.18 respectivement.

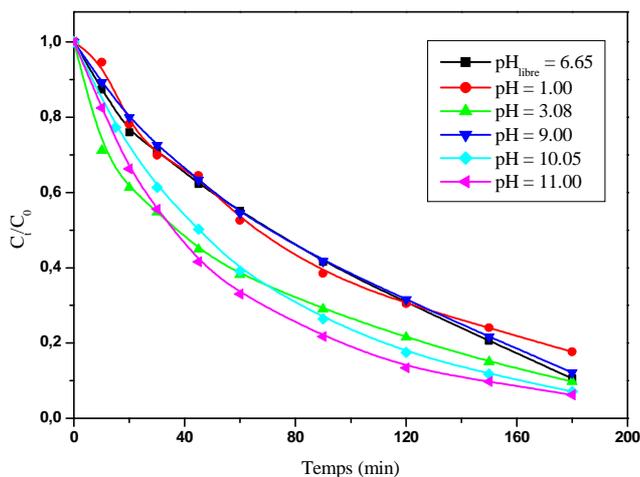


Fig. III.17 : Influence du pH sur la dégradation photocatalytique de l'ORII.

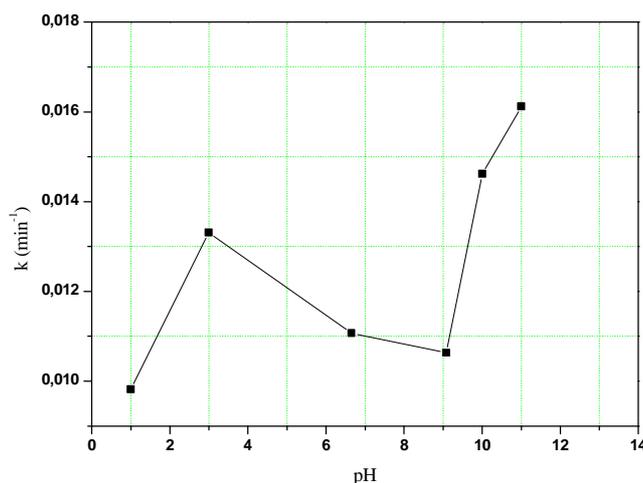


Fig.III.18 : Variation de constante de vitesse en fonction de pH initial.

En effet, La surface du photocatalyseur devient positivement chargée dans le milieu acide, négativement chargée dans le milieu basique et neutre à $\text{pH} \approx 6,5$. Pour Ce dernier cas, ce point s'appelle le point de zéro charge.



Ce phénomène peut avoir un effet sur l'adsorption et par conséquent sur la dégradation photocatalytique.

Pour notre colorant (ORII) qui est un colorant anionique, les molécules sont chargées négativement dans toute la gamme du pH étudiée, on observe une forte adsorption dans le milieu acide à cause des forces électrostatiques attractrices entre le colorant et la charge positif de la surface de TiO_2 selon l'équation III.21. [122].

En revanche, en milieu basique, on n'observe aucune adsorption sur la surface de TiO_2 à cause des forces électrostatique répulsives entre $\varphi - \text{SO}_3^-$ et TiO^- , lesquels sont prédominants dans cette gamme de pH.

Cependant, après l'irradiation de colorant et dans l'intervalle de pH entre 1 et 9 (figure III.18), on observe que la dégradation est maximale à $\text{pH} = 3$. Au dessous de cette valeur, à pH très acide ($\text{pH} = 1$) la dégradation diminue significativement et le taux de dégradation diminue de 90 % à 82 % ce qui indique que l'adsorption importante de l'ORII dans le milieu très acide est défavorable en raison de la faible migration des molécules du colorant adsorbées sur la surface de TiO_2 et ainsi blocs la migration des molécules de colorant adsorbé à la surface, ce qui diminue la pénétration de la lumière UV au sein de catalyseur. [134].

Au dessus du $\text{pH} = 3$ et lorsque le pH approche du pH_{PZC} , nous remarquons une baisse de la réactivité photocatalytique de TiO_2 , ce phénomène a été expliqué selon Xi W et *al* [135] par le fait que la charge de surface de l'oxyde disparaît, il ya donc beaucoup moins d'interaction entre les particules, ce qui favorise le phénomène d'agrégation et de formation de clusters de TiO_2 . Car les clusters limitent la transmission et l'absorption de la lumière.

En milieu basique et à partir de $\text{pH} = 9$, le taux de dégradation augmente à son maximum à $\text{pH} = 11$. Quatre vingt dix pourcent (90 %) de dégradation est achevée pendant 180 min, ce qui indique que le TiO_2 possède la meilleure activité photocatalytique à des valeurs de pH élevées, et que la forme anionique de l'ORII se dégrade plus rapidement que la forme moléculaire. Ce phénomène pourrait être attribué aussi à l'augmentation des radicaux OH^\bullet selon la réaction suivante :



Ce résultat est similaire à celui obtenu par Jing Li et *al*. [136].

III.2.2.2.5 Influence du flux lumineux

Bien que nous n'ayons pas pu mesurer l'intensité lumineuse, nous avons pris comme indicateur le nombre de lampes utilisées.

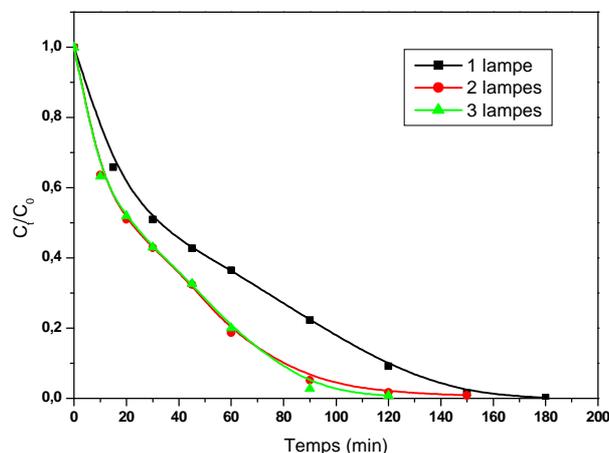


Fig. III.19 : Influence de flux lumineux sur la dégradation photocatalytique de l'ORII (10^{-4} mol/L).

Les résultats obtenus (Figure III.19) montrent que la vitesse de dégradation augmente lorsque l'intensité d'émission augmente d'une lampe à deux lampes ($V = K * \text{Intensité lumineuse}$). La vitesse de la réaction est alors directement proportionnelle au flux lumineux. L'utilisation d'une troisième lampe n'affecte plus la vitesse de la réaction ($V = K$). A ce moment la réaction photocatalytique n'est plus dépendante de la radiation incidente, mais essentiellement du transfert de masse [137].

Cet effet peut être causé par le manque d'électrons pour O_2 par exemple, par des molécules organiques à proximité de la surface du TiO_2 et/ou par un excès de produit occupant les sites actifs du catalyseur.

Tableau III.9 : Influence de flux lumineux, calcul des vitesses initiales et des temps correspondant à $t_{50\%}$ et $t_{80\%}$ de dégradation.

Sources lumineuse	$t_{50\%}$ (min)	$t_{80\%}$ (min)	V_0 (mol/L.min ⁻¹)
1 lampe	29,5	92,64	$2.748.10^{-6}$
2 lampes	19,6	59	$3.203.10^{-6}$
3 lampes	19,24	60	$3.743.10^{-6}$

III.2.2.2.6 Influence des ions inorganiques

La dégradation photocatalytique des colorants est également effectuée en présence des anions inorganiques tels que Cl^- , NO_3^- , HCO_3^- , HPO_4^{2-} , SO_4^{2-} ... Ces anions sont généralement présent dissous dans les rejets industriels avec des teneurs dépendant de la nature de l'effluent, ainsi que du site où sont effectués les prélèvements.

Il est donc intéressant d'étudier l'effet des ces anions sur la dégradation de composés organiques.

En effet, l'effet de ces anions sur la dégradation photocatalytique dépend de chaque ion, de la nature des molécules à traiter et du milieu du traitement.

Pour évaluer l'importance de l'effet de ces anions inorganiques sur la dégradation photocatalytique de l'ORII, des solutions du colorant contenant un sel de l'anion à étudier pour des concentrations 10^{-1} , 10^{-2} et 10^{-3} mol/L ont été irradiées dans des conditions opératoires analogues à celle précédemment décrites.

a) Effet d'ions chlorure

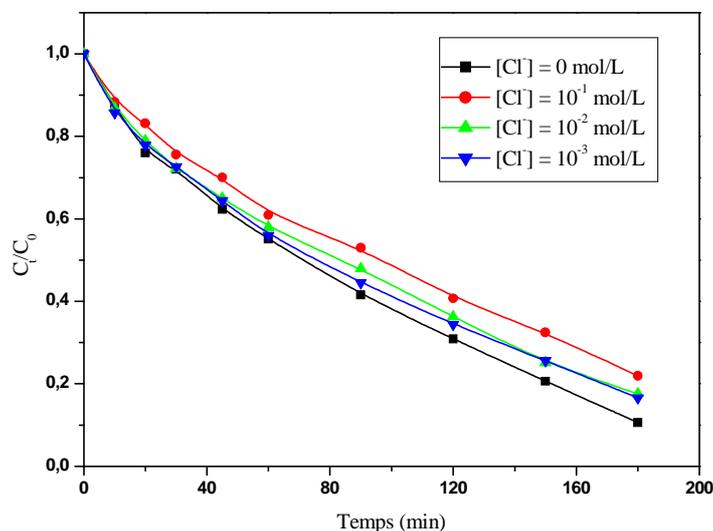
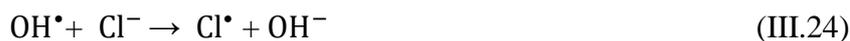


Fig. III.20 : Influence d'ions chlorure sur la dégradation photocatalytique de l'ORII.

Cette figure montre que les ions chlorure ont un effet inhibiteur sur la cinétique de dégradation de l'ORII. On peut remarquer que cet effet est important pour une

concentration de 10^{-1} mol/L. Les taux d'inhibition après 3 h d'irradiation sont de 11 %, 7 % et 6 % pour des concentrations de 10^{-1} , 10^{-2} et 10^{-3} mol/L respectivement.

L'effet d'inhibition est souvent expliqué par une compétition d'adsorption d'une part, et d'autre part, par le fait que les ions chlorure agissent en tant que des piègeurs des radicaux OH^\bullet conduisant à la formation des espèces oxydantes beaucoup moins performantes que les radicaux OH^\bullet comme le montre la réaction suivante :



b) Effet d'ions nitrate

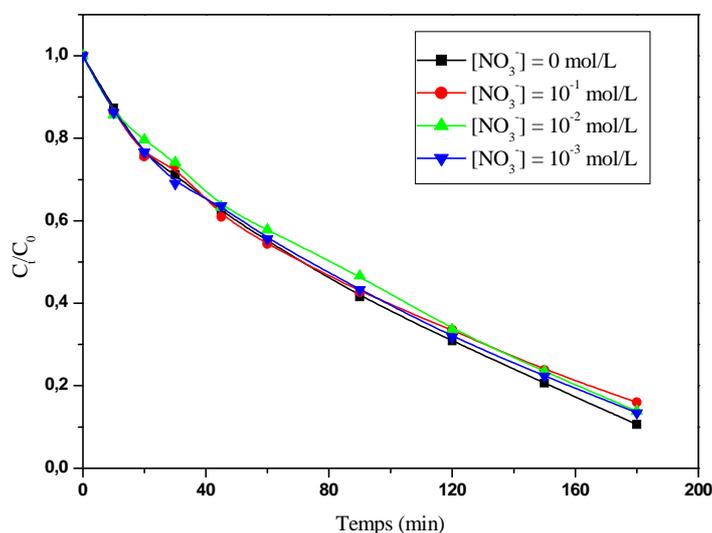


Fig. III.21 : Influence d'ions nitrate sur la dégradation photocatalytique de l'ORII.

La figure III.21 montre que l'addition des ions nitrate à la solution pour des concentrations variant de 10^{-3} à 10^{-1} mol/L n'a aucun effet significatif sur la cinétique de photodégradation de l'ORII.

Abdullah et *al.* [138] ont également signalé que la présence de NaNO_3 a eu un effet négligeable sur la photodégradation de l'éthanol et le 2-propanol sous l'effet d'irradiation UV.

c) *Effet d'ions bicarbonate*

L'effet de différentes concentrations en ions bicarbonate sur la photodégradation de l'ORII est illustré dans la figure III.22.

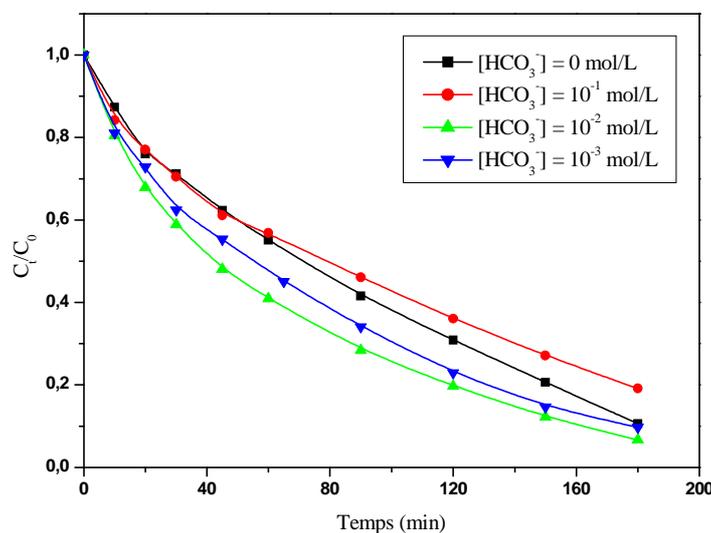


Fig. III. 22 : Influence des ions bicarbonate sur la phototransformation de l'ORII (10^{-4} mol/L) en présence de TiO_2 .

Les résultats obtenus montrent que la photodégradation de l'ORII est accélérée par la présence des ions bicarbonate pour des concentrations inférieures à 10^{-1} mol/L. Au-delà, l'inhibition de la dégradation est dominante.

L'effet inhibiteur à des fortes concentrations en ions HCO_3^- , peut être expliqué par :

- Une compétition d'adsorption avec le colorant à la surface de TiO_2 .
- Capture des radicaux OH^\bullet pour produire des radicaux $\text{CO}_3^{\bullet-}$ moins réactifs.



Certains auteurs expliquent cet effet par un blocage des sites actifs du catalyseur [139].

d) Effet d'ions hydrogèno phosphate

L'effet des ions hydrogèno phosphate (HPO_4^{2-}) sur la photodégradation de l'ORII a été étudié par l'addition de Na_2HPO_4 à la solution.

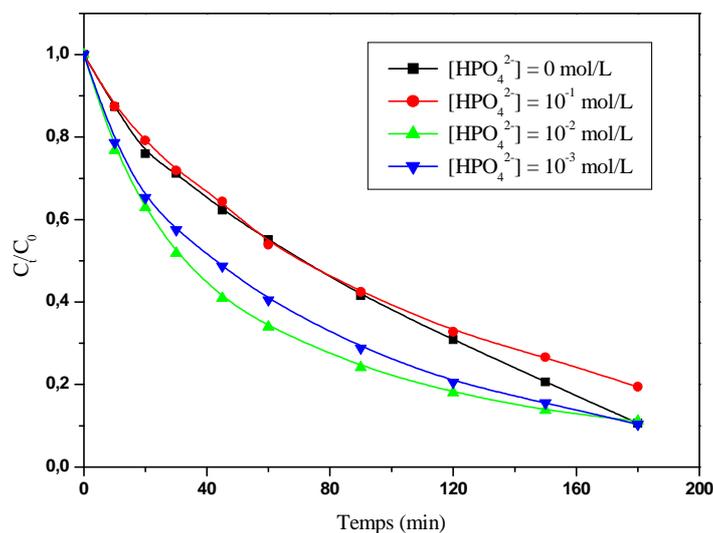


Fig. III.23 : Influence d'ions hydrogèno phosphate sur la dégradation photocatalytique de l'ORII.

Comme le montre la figure III.23, les ions hydrogèno phosphate ont le même comportement que les ions bicarbonate. On peut observer que ces ions ont un double effet sur la dégradation photocatalytique de l'ORII :

- Un effet inhibiteur pour une concentration égale à 10^{-1} mol/L, généralement attribué, soit à une compétition d'adsorption, soit à la réaction des ions hydrogèno phosphate avec les espèces réactives photoproduites, notamment OH^\bullet et h^+ .
- Un effet accélérateur pour des concentrations relativement faibles (10^{-3} et 10^{-2} mol/L). Ce résultat est en désaccord avec les affirmations de plusieurs auteurs que les ions phosphate exercent un effet inhibiteur de la dégradation photocatalytique des polluants.

e) Effet d'ions sulfate

L'effet des ions sulfate sur la photodégradation de l'ORII a été étudié en présence de Na_2SO_4 .

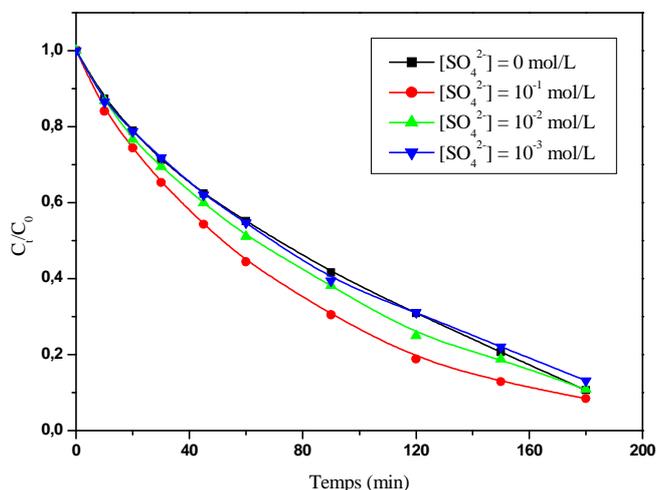
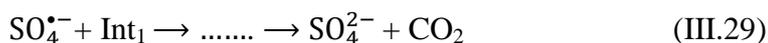
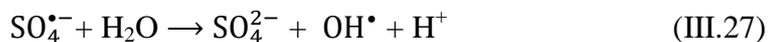


Fig. III.24 : Influence d'ions sulfate sur la dégradation photocatalytique de l'ORII.

On peut noter sur cette figure que la présence des ions SO_4^{2-} en concentration élevée (10^{-1} mol/L) accélère la vitesse de réaction photocatalytique de l'ORII. Les ions sulfate sont adsorbés à la surface du TiO_2 et par conséquent réagissent avec les trous positifs photo-induits (h^+) [140].



L'anion radical sulfate ($\text{SO}_4^{\bullet-}$) formé est un oxydant fort ($E_0 = 2.6$ V). Ce dernier, peut participer au processus de dégradation photocatalytique par les réactions suivantes [141].



Où Int_1 symbolise le premier intermédiaire formé et qui évolue vers la minéralisation totale. La réaction III.27 contribue à l'accélération de la réaction photocatalytique par formation des radicaux OH^\bullet .

f) Effet d'ions persulfate

Nous avons étudié la transformation photocatalytique de l'ORII (10^{-4} mol/L) en solution hétérogène en présence de persulfate de sodium à des concentrations variant de 10^{-4} à 10^{-3} mol/L.

Les résultats sont représentés dans la figure III.25.

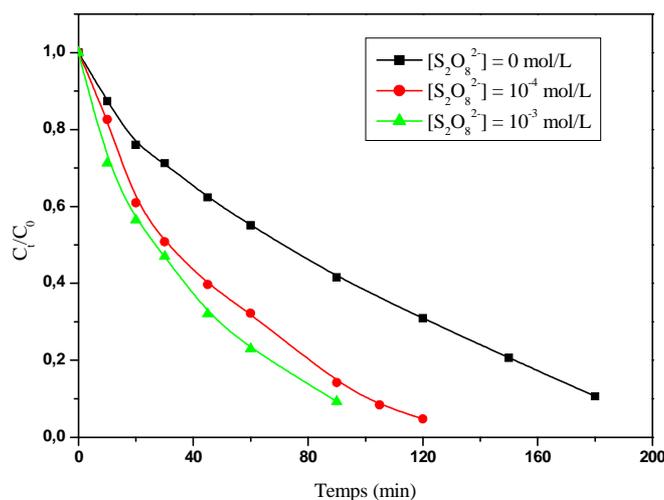


Fig. III.25 : Influence d'ions $S_2O_8^{2-}$ sur la dégradation photocatalytique de l'ORII.

D'après les résultats, nous avons constaté une dégradation significative de l'ORII en présence des ions persulfate. On remarque que le taux de dégradation de ce colorant est de l'ordre de 67,81 % et 77 % après une heure d'irradiation pour des concentrations de 10^{-4} mol/L et 10^{-3} mol/L respectivement. En absence d'ions persulfate le taux de dégradation ne dépasse pas les 44,90 % pour le même temps d'irradiation.

Cette accélération de la vitesse de dégradation photocatalytique de l'ORII est le résultat d'une réduction du phénomène de recombinaison trou/électron par capture les électrons de la bande de conduction en produisant d'autres espèces oxydantes selon la réaction suivante :



A travers ces résultats, il apparait clairement que les radicaux $SO_4^{\bullet-}$ et OH^{\bullet} participent à la dégradation du substrat.

g) Effet d'ions bromate

Les ions bromate n'absorbent pratiquement pas à longueur d'onde d'excitation ($\lambda > 300$ nm).

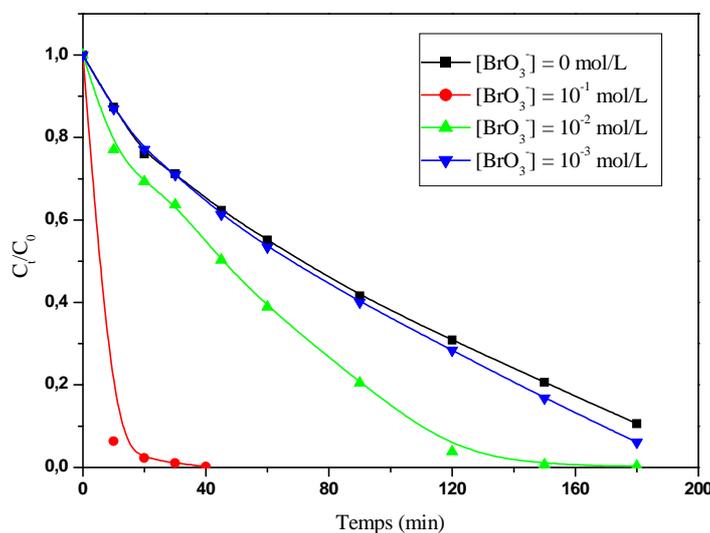


Fig. III.26 : Influence d'ions bromate sur la dégradation photocatalytique de l'ORII.

Les bromates sont parmi les oxydants très forts qui accélèrent la photodégradation des polluants organiques par capture des électrons de la bande de valence, chose qui réduit le phénomène de recombinaison trou/électron.

La réduction des ions bromate par les électrons de la bande de conduction conduit à la formation des espèces oxydantes très réactives telles que les radicaux BrO_2^\bullet et l'agent oxydant HOBr selon les deux réactions suivantes :



On observe qu'après seulement 10 minutes de réaction, le taux de dégradation de l'ORII passe de 12,65 % en absence de BrO_3^- à 22,96 % et 93,64 % pour des doses appliquées en BrO_3^- de 10^{-2} et 10^{-1} mol/L respectivement. L'introduction de cet oxydant à une concentration de 10^{-3} mol/L conduit à une très faible amélioration de dégradation de l'ORII (Figure III.26).

III.2.2.2.7 Influence de H₂O₂

L'influence du peroxyde d'hydrogène sur la dégradation photocatalytique de l'ORII (10⁻⁴ mol/L) a été étudiée en faisant varier la concentration du H₂O₂ de 10⁻³ à 10⁻¹ mol/L avec une concentration constante de TiO₂ (1 g/L).

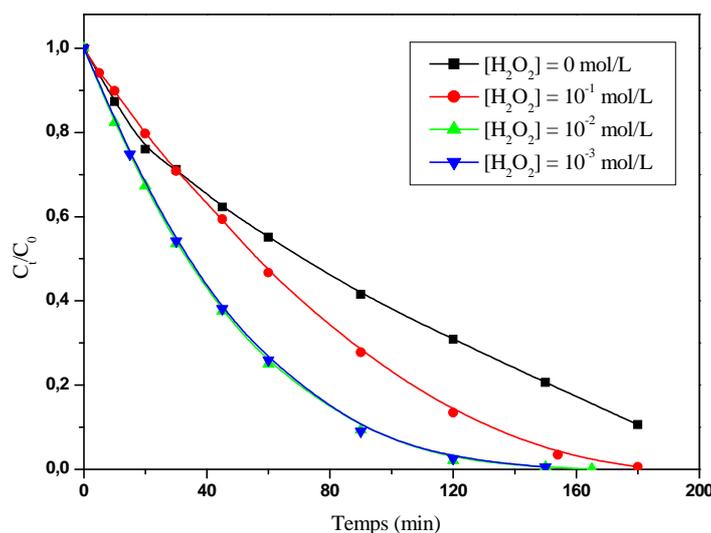


Fig. III.27 : Influence de H₂O₂ sur la dégradation photocatalytique de l'ORII.

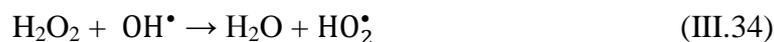
La Figure III.27 montre que l'ajout de H₂O₂ accélère la vitesse initiale de disparition de l'ORII, qui atteint un maximum à 10⁻³ mol/L ($k = 0,02819 \text{ min}^{-1}$), puis se stabilise à 10⁻² mol/L ($k = 0,02748 \text{ min}^{-1}$), pour diminuer avec l'augmentation de concentration de H₂O₂.

Cet accroissement de vitesse peut être attribué à une augmentation de la concentration des radicaux OH• à la surface de TiO₂, par la capture d'électrons de la bande de conduction selon la réaction suivant :



La stabilisation de la vitesse de dégradation de l'ORII, se traduit par la superposition des courbes des concentrations 10⁻³ et 10⁻² mol/L, peut être expliquée par le fait que la surface de semi-conducteur soit saturée par la concentration d'ORII et H₂O₂.

Pour des concentrations élevées en H_2O_2 (10^{-1} mol/L), les réactions suivantes se produisent :



A partir de ces deux réactions, on voit bien qu'une forte concentration en H_2O_2 exerce un effet négatif sur la cinétique de photodégradation. En effet, ces deux réactions consomment les radicaux hydroxyles OH^\bullet et hydroperoxydes HO_2^\bullet nécessaires à la photodégradation de l'ORII.

Donc la concentration optimale de H_2O_2 pour une dégradation efficace de l'ORII est 10^{-3} mol/L.

Les cinétiques obtenues dans cette étude sont du premier ordre. Les constantes cinétiques apparentes et les coefficients de corrélations sont résumés dans le tableau suivant :

Tableau III.10 : Constante de vitesse et coefficients de corrélation de dégradation de l'ORII à différentes concentrations en H_2O_2 .

$[\text{H}_2\text{O}_2]_0$ (mol/L)	k (min^{-1})	R
0	0.0102	0.997
10^{-3}	0.0282	0.989
10^{-2}	0.0275	0.986
10^{-1}	0.0149	0.988

III.2.3 Procédé H_2O_2/UV_{254}

Dans cette partie nous allons étudier l'efficacité du procédé H_2O_2/UV_{254} sur la dégradation d'une solution aqueuse (10^{-4} mol/L) d'Orange II à pH libre et à température ambiante, dans un réacteur en quartz. Nous avons étudié la variation des différents paramètres affectant la production des radicaux OH^\bullet tels que le pH initial, la concentration initiale de peroxyde d'hydrogène et du colorant, et en fin l'influence de l'intensité lumineuse.

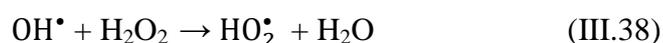
Plusieurs chercheurs ont rapportés une décoloration et minéralisation des colorants par le procédé H_2O_2/UV_{254} et ont prouvé que l'efficacité de décoloration des colorants dépend de paramètres opérationnels.

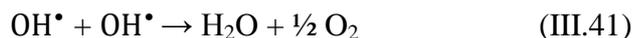
Galindo et Kalt [142] ont démontré également que le processus H_2O_2/UV_{254} peut détruire totalement le chromophore des colorants azoïques. Le taux de dégradation dépend de la structure de la molécule et de la nature des groupes auxiliaires attachés aux noyaux aromatiques.

Le procédé H_2O_2/UV_{254} est basé sur la production des radicaux OH^\bullet par la photo décomposition du peroxyde d'hydrogène. Ces radicaux sont des oxydants puissants de potentiel d'oxydation égal à 2,8 eV peuvent détruire complètement les polluants organiques présents dans les eaux usées. En outre, le procédé H_2O_2/UV_{254} a plusieurs avantages par rapport aux autres POA [143]:

- Il n'y a aucune formation de boue pendant le traitement.
- Il peut être effectué dans les conditions ambiantes.
- L'oxygène formé dans ce processus est également utile pour le processus du traitement biologique en aérobie.

Le mécanisme de dégradation suit les étapes suivantes :





La réaction (III.37) représente l'initiation, les réactions (III.38) et (III.39) la propagation, et en fin les réactions (III.40) et (III.41) la terminaison. Nous constatons, également, que les réactions (III.42) et (III.43) sont les réactions ultimes caractérisant l'oxydation du substrat et des sous produits par les radicaux OH^\bullet .

III.2.3.1 Spectre d'absorption UV-Visible de H_2O_2

Le spectre UV-Visible montre que H_2O_2 absorbe très peu aux longueurs d'ondes supérieures à 300 nm, bien qu'il absorbe fortement aux longueurs d'ondes plus courtes comprise entre 200 et 300 nm, et en particulière à 254 nm.

Son coefficient d'absorption molaire à cette longueur d'onde est seulement de $24,7 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$.

Pour cette raison une lampe monochromatique à vapeur de mercure basse pression émettant à 254 nm est nécessaire pour la photo décomposition de H_2O_2 .

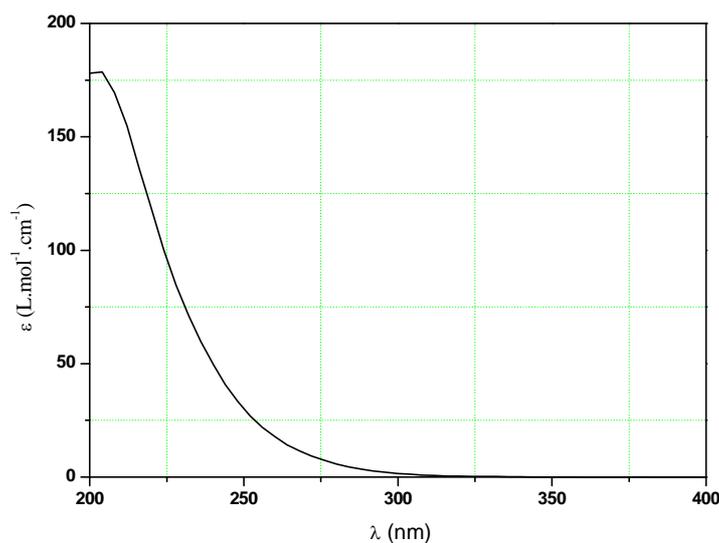


Fig.III.28 : Spectre d'absorption UV-Visible d'une solution aqueuse (10^{-2} mol/L) du peroxyde d'hydrogène.

III.2.3.2 Effet thermique du mélange (ORII – H₂O₂)

Avant de commencer l'étude photochimique de l'ORII par le procédé H₂O₂/UV₂₅₄, il a fallu tout d'abord vérifier la part de la transformation thermique de la réaction entre le colorant et le peroxyde d'hydrogène à l'obscurité.

Pour cette raison, nous avons préparé un mélange d'ORII (10⁻⁴ mol/L) et de H₂O₂ (10⁻¹ mol/L). L'évolution thermique du mélange a été suivie au cours du temps.

Le résultat représenté sur la figure III.29 montre un effet thermique négligeable.

Ce résultat nous permet de suivre l'étude photochimique de la dégradation de l'ORII.

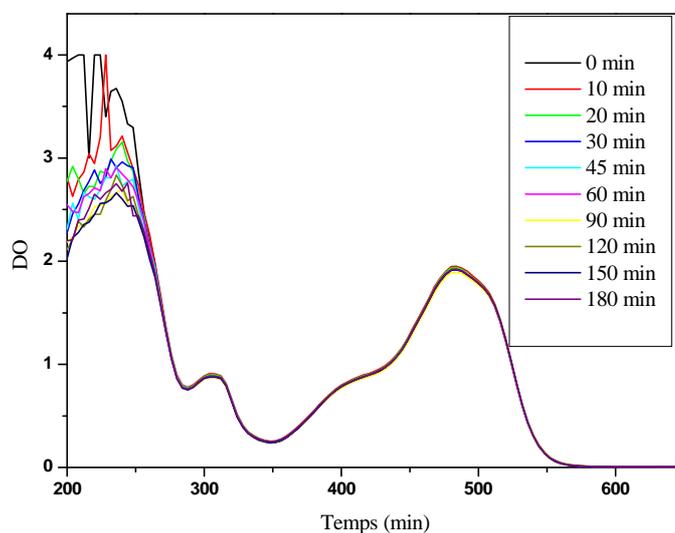


Fig.III.29 : Evolution thermique du mélange ORII (10⁻⁴ mol/L) + H₂O₂ (10⁻¹ mol/L).

III.2.3.2 Etude préliminaire (effet de : ORII/UV, ORII/ H₂O₂ et ORII+UV+H₂O₂)

L'étude préliminaire a été effectuée dans les conditions suivantes :

- photolyse directe du colorant en absence de H₂O₂.
- La transformation du colorant en présence de H₂O₂ à l'obscurité.

- La phototransformation du colorant en présence de H₂O₂ et la lumière UV.

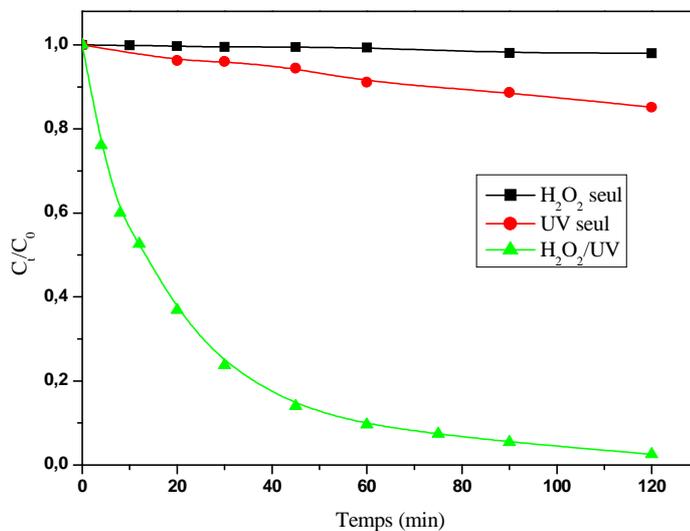


Fig. III.30 : Evaluation des performances du procédé H₂O₂/UV₂₅₄ sur la dégradation de l'ORII.

La figure III.30 montre que, le taux de dégradation de l'ORII en présence de H₂O₂ à l'obscurité est négligeable malgré la forte concentration en H₂O₂ (10⁻¹ mol/L) (égale à 1,5 % au bout de 120 min).

L'ORII résiste encore à la photolyse directe à 254 nm. Le taux de dégradation ne dépasse pas 9 % pendant 2 heures d'irradiation.

Cependant, le couplage H₂O₂/UV₂₅₄ améliore d'une manière significative la dégradation de l'ORII, grâce aux radicaux OH[•] formés sous l'effet de la lumière (équation III.44). On note une disparition de 90 % du colorant pendant 60 min.



Ce résultat montre que le couplage H₂O₂/UV₂₅₄ est bénéfique pour une dégradation efficace de l'ORII.

III.2.3.3 Influence de la concentration initiale en H_2O_2

La concentration initiale du peroxyde d'hydrogène est un paramètre important pour la dégradation de l'ORII par le procédé H_2O_2/UV_{254} .

Pour évaluer l'effet de ce paramètre, des expériences ont été effectuées en faisant varier la concentration en H_2O_2 de 10^{-4} à 10^{-2} mol/L contre une concentration fixe en ORII (10^{-4} mol/L).

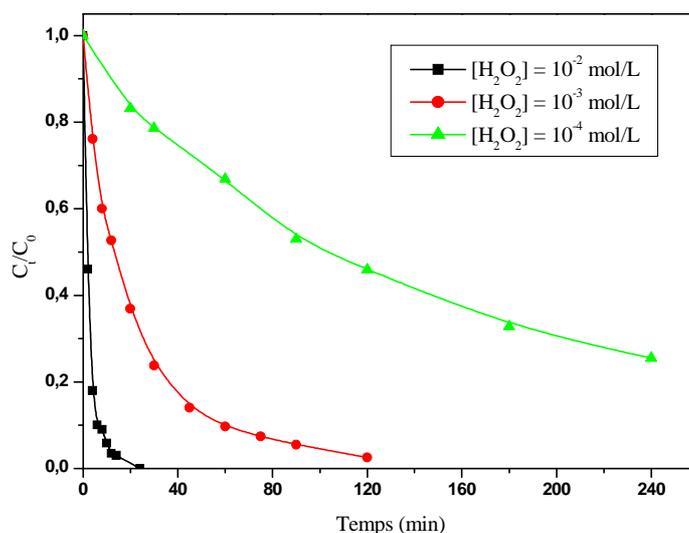


Fig. III.31 : Influence de la concentration initiale en H_2O_2 sur le processus de dégradation de l'ORII (10^{-4} mol/L) par le procédé H_2O_2/UV_{254} .

D'après ces résultats on peut constater que l'efficacité du procédé augmente avec l'augmentation de la concentration en H_2O_2 .

Le taux de dégradation augmente de 16 % à 54 % et à 97 % dans une période de 15 min pour des concentrations 10^{-4} , 10^{-3} et 10^{-2} mol/L respectivement.

Cette amélioration du procédé est due à la formation des radicaux hydroxyles supplémentaires pour des concentrations élevées en peroxyde d'hydrogène.

Pour des faibles concentrations, H_2O_2 ne produit pas assez des radicaux OH^\bullet et par conséquent le taux de dégradation sera faible.

Tableau.III.11 : Constantes cinétiques apparentes et temps de demi-vie pour différents concentrations en H_2O_2 .

$[H_2O_2]$ (mol/L)	$t_{50\%}$	k (min^{-1})	R
10^{-4}	113.81	0.00609	0.99582
10^{-3}	16.26	0.04261	0.99261
10^{-2}	2.41	0.28697	0.99768

III.2.3.4 Influence de la concentration initiale du colorant

L'influence de la concentration initiale du colorant sur l'efficacité du procédé H_2O_2/UV , a été étudiée en variant la concentration en ORII de 10^{-4} à $2,5 \cdot 10^{-5}$ mol/L, contre une concentration fixe en H_2O_2 (10^{-3} mol/L).

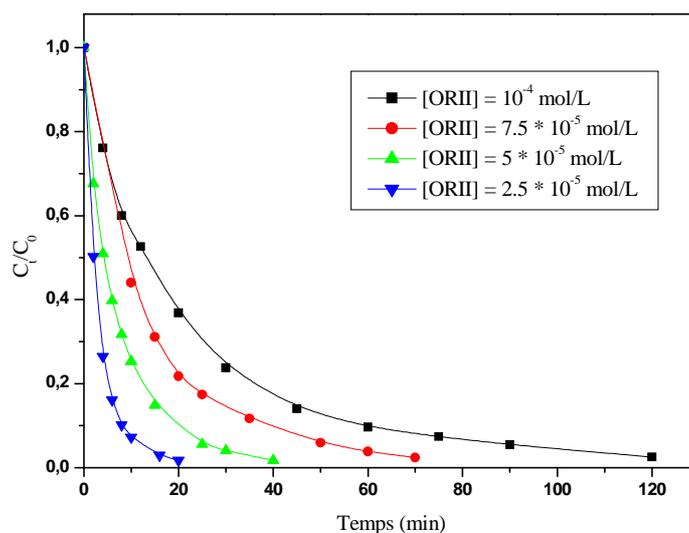


Fig. III.32 : Influence de la concentration initiale d'ORII sur le processus de dégradation de l'ORII (10^{-4} mol/L) par le procédé H_2O_2/UV_{254} .

Les résultats obtenus montrent que l'augmentation de la concentration initiale de l'ORII de $2,5 \cdot 10^{-5}$ à 10^{-4} mol/L diminue le taux de dégradation de 98 % à 63 % pendant 20 min de réaction. Ceci peut être expliqué par le fait que la solution devient de plus en plus imperméable au rayonnement UV. Ce qui conduit à une baisse de production des radicaux OH^\bullet et par voie de conséquence une baisse de taux de dégradation [143].

La dégradation de l'ORII est bien décrite par une loi cinétique apparente d'ordre 1 (figure III.33).

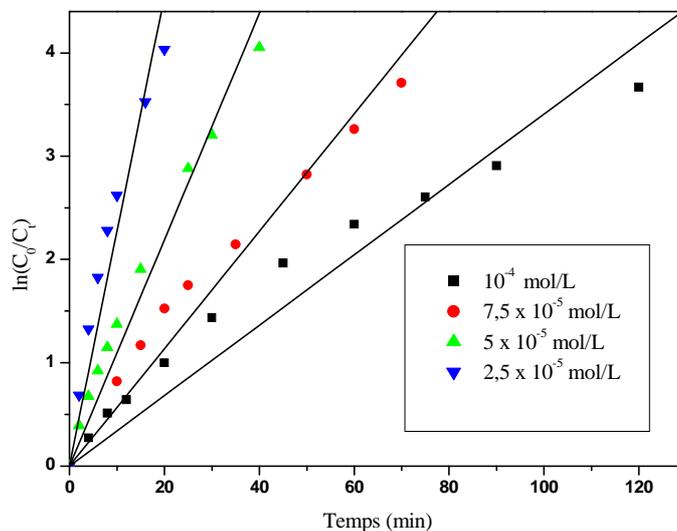


Fig.III.33 : Etude cinétique de dégradation de l'ORII (10^{-4} mol/L) par H_2O_2/UV à 254 nm.

Les résultats représentés dans le tableau III.12 montrent que l'augmentation de la concentration initiale du colorant diminue les constantes de vitesse apparentes de réaction.

Tableau.III.12 : Constantes cinétiques apparentes pour différentes concentrations en colorant.

$[ORII]$ (mol/L)	$t_{50\%}$	k (min^{-1})	R
$2,5 \cdot 10^{-5}$	3	0.22739	0.98085
$5 \cdot 10^{-5}$	6,33	0.10946	0.99442
$7,5 \cdot 10^{-5}$	12,19	0.05682	0.991
10^{-4}	20,34	0.03407	0.98619

Les résultats résumés dans le tableau III.12 et le tracé de $\ln(C_0/C_t)$ indiquent que la cinétique est bien d'ordre 1 apparent.

III.2.3.5 Influence du pH initial

La réactivité du peroxyde d'hydrogène dépend du pH de milieu réactionnel. Pour cela nous avons étudié l'effet de ce paramètre à 3 valeurs de pH différentes : $\text{pH}_{\text{acide}} = 3$, $\text{pH}_{\text{libre}} = 6,4$ et $\text{pH}_{\text{basique}} = 9,5$.

Les solutions sont ajustées par l'ajout de H_2SO_4 ou NaOH .

Les résultats sont représentés sur la figure III.34.

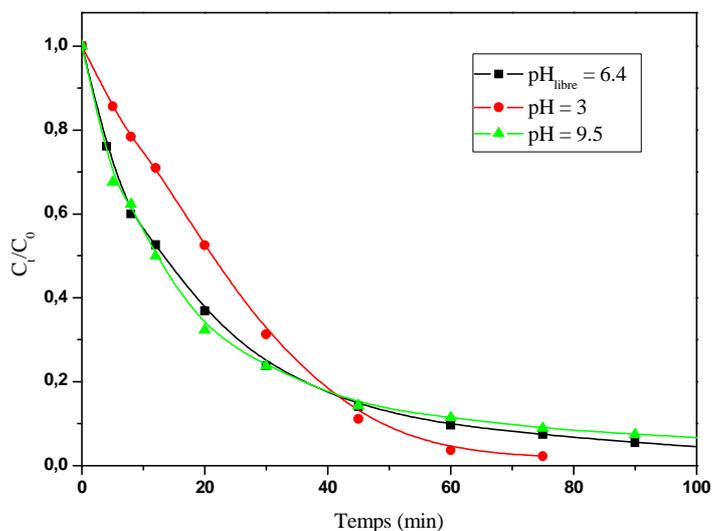
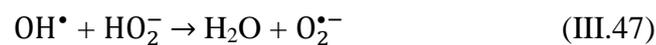


Fig.III.34 : Effet du pH sur la cinétique de dégradation de l'ORII par $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}_{254}$.

La figure III.34 montre que l'effet de $\text{pH}_{\text{basique}} = 9,5$ est presque le même de pH_{libre} avec une inhibition très faible attribuée à la dissociation du peroxyde d'hydrogène en anion hydroperoxyde (HO_2^-) qui consomme les radicaux OH^\bullet selon les réactions suivantes :



A $\text{pH}_{\text{acide}} = 3$ la dégradation de l'ORII est achevée au bout de 75 min avec un taux de 98 %. Cette accélération du procédé est due à la réactivité de H_2O_2 dans le milieu acide.

III.2.3.6 Influence de la longueur d'onde

L'influence de la longueur d'onde sur la dégradation de l'ORII a été étudiée en utilisant une lampe polychromatique à 365 nm, et l'autre est monochromatique émettant principalement à 254 nm.

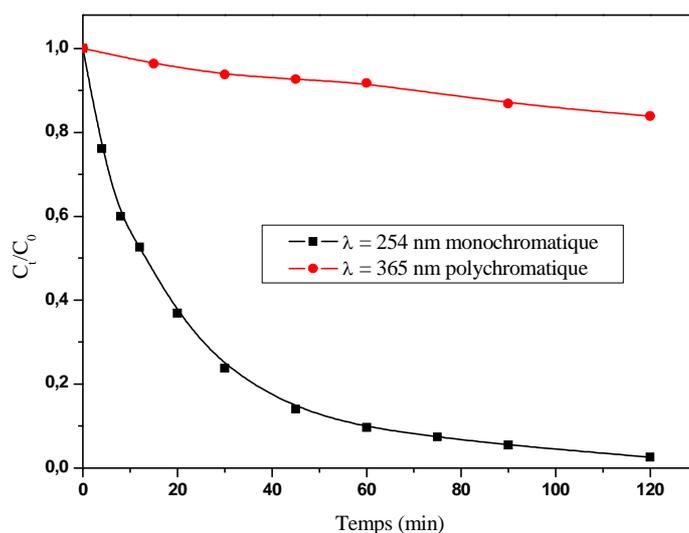


Fig.III.35 : Effet de la longueur d'onde sur la cinétique de dégradation de l'ORII par le procédé H_2O_2/UV .

La figure (III.35) montre que le taux de dégradation ne dépasse pas 16 % pour la lampe polychromatique de longueur d'onde 365 nm pendant 2 heures d'irradiation, tandis qu'il atteint à 97 % pour la lampe monochromatique de longueur d'onde 254 nm pour le même temps d'irradiation. Cette observation est expliquée par le fait que le peroxyde d'hydrogène n'absorbe pas aux longueurs d'ondes supérieures à 300 nm, donc il ne peut pas produire des radicaux OH^\bullet dans le milieu réactionnel.

III.2.4 Procédé $S_2O_8^{2-}/UV_{254}$

Nous nous sommes intéressés dans cette partie à l'examen de l'efficacité du procédé $S_2O_8^{2-}/UV$ pour dégrader l'ORII (10^{-4} mol/L) en solution aqueuse.

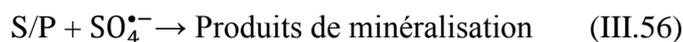
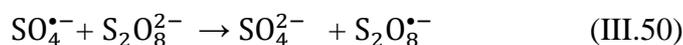
Le persulfate ($S_2O_8^{2-}$) se comporte comme un agent oxydant extrêmement puissant capable de détruire pratiquement la plupart des polluants organiques, avec un potentiel standard de 2,01 V plus élevé que celui de H_2O_2 ($E_0 = 1,77$ V).

La photolyse de persulfate en phase aqueuse à 254 nm conduit à la formation du radical-anion $SO_4^{\bullet-}$ selon la réaction :



Ce radical-anion est aussi un oxydant puissant. Son potentiel d'oxydation est de 2,6 V, et présente une très large bande d'absorption entre 300 et 600 nm avec un maximum à 454 nm.

Le processus de photooxydation peut s'expliquer par le mécanisme radicalaire suivant :



A travers de ce mécanisme, il apparaît clairement que les radicaux $SO_4^{\bullet-}$ et OH^{\bullet} participent à l'oxydation du substrat.

III.2.4.1 Spectre d'absorption UV-Visible de $S_2O_8^{2-}$

D'une manière similaire à celui du peroxyde d'hydrogène, le spectre d'absorption UV-Visible du persulfate ($S_2O_8^{2-}$) montre une absorption dans un domaine de longueur d'onde compris entre 200 et 300 nm et en particulier à 254 nm.

A cette longueur d'onde le coefficient d'absorption molaire du persulfate est de $19,6 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$.

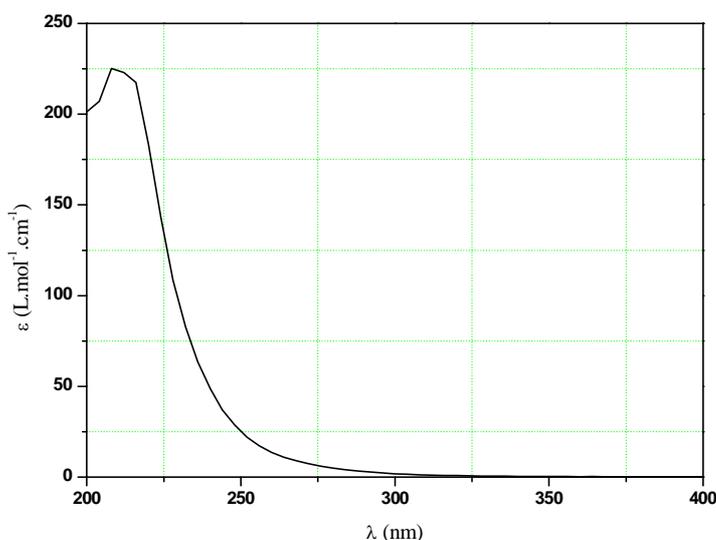


Fig.III.36 : Spectre d'absorption UV-Visible d'une solution aqueuse (10^{-2} mol/L) de $S_2O_8^{2-}$.

III.2.4.2 Etude préliminaire (effet de : $ORII/UV$, $ORII/S_2O_8^{2-}$, et $ORII+UV+ S_2O_8^{2-}$)

Cette étude avait pour but de montrer l'efficacité du procédé $S_2O_8^{2-}/UV$ à dégrader l' $ORII$. Les 3 expériences suivantes ont été réalisées dans l'ordre :

- $ORII (10^{-4} \text{ M}) + S_2O_8^{2-} (10^{-2} \text{ mol/L})$ à l'obscurité.
- $ORII (10^{-4} \text{ M}) + UV$ en absence de $S_2O_8^{2-}$.
- $ORII (10^{-4} \text{ M}) + S_2O_8^{2-} (10^{-4} \text{ mol/L}) + UV$.

La figure III.37 montre l'évolution de l'absorbance du substrat en présence de persulfate à l'obscurité.

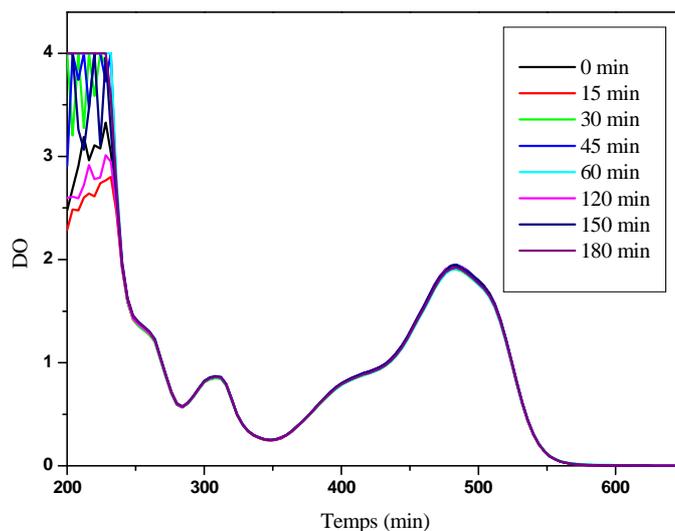


Fig.III.37 : Evolution de l'absorbance du substrat en présence de persulfate à l'obscurité.

Les résultats présentés sur la figure III.38 montrent qu'à l'obscurité l'action de persulfate sur le substrat est négligeable. Par ailleurs l'apport de la photolyse directe de polluant est très modéré. Cependant, il s'est avéré que le couplage (ORII+ UV + $S_2O_8^{2-}$) accélère d'une manière significative le processus de dégradation. Le taux de dégradation était de 52 % pour une heure d'irradiation.

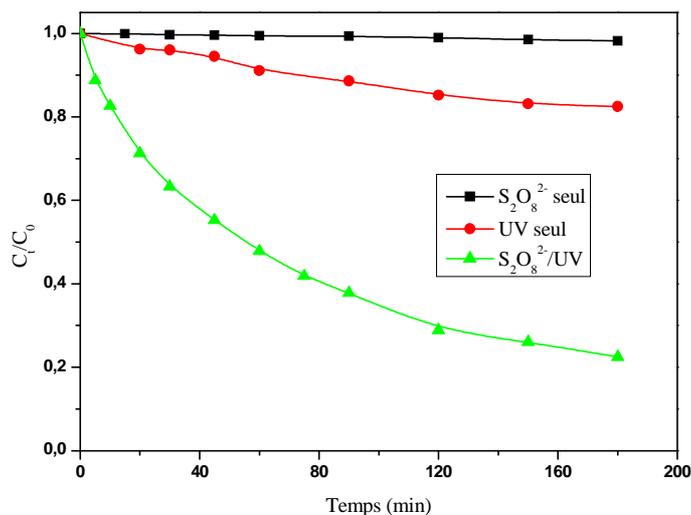


Fig.III.38 : Evaluation des performances du procédé $S_2O_8^{2-}/UV$ sur la dégradation de l'ORII.

III.2.4.3 Influence de la concentration initiale en $S_2O_8^{2-}$

L'effet de la concentration initiale en $S_2O_8^{2-}$ a été étudié en fixant la concentration de l'ORII à 10^{-4} mol/L. Les concentrations en $S_2O_8^{2-}$ ont été variées de 10^{-3} à 10^{-4} mol/L.

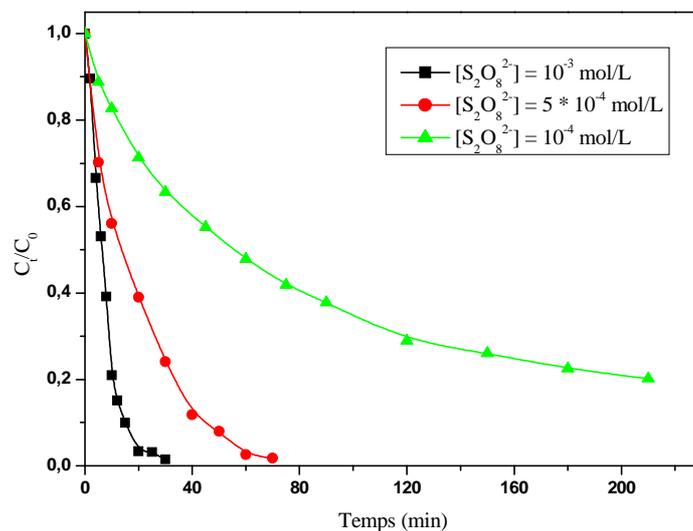


Fig. III.39 : Influence de la concentration initiale en $S_2O_8^{2-}$ sur le processus de dégradation de l'ORII (10^{-4} mol/L) par $S_2O_8^{2-}/UV$.

Les résultats obtenus (figure III.39 et tableau III.13) montrent que la vitesse de dégradation augmente proportionnellement avec la dose appliquée en $S_2O_8^{2-}$. La dégradation est quasi totale pour une concentration de 10^{-3} mol/L après 30 min d'irradiation. Cette observation est attribuable à la participation des radicaux $SO_4^{\bullet-}$.

Tableau.III.13 : constantes cinétiques apparentes pour différents concentration en $S_2O_8^{2-}$.

$[S_2O_8^{2-}]$ (mol/L)	k (min^{-1})	$t_{50\%}$	R
10^{-4}	0.00896	77,36	0.9787
$5 \cdot 10^{-4}$	0.0558	12,42	0.9921
10^{-3}	0.14569	4,75	0.9887

III.2.4.4 Influence de la concentration initiale du colorant

Cet effet a été étudié en fixant la concentration en $S_2O_8^{2-}$ à 10^{-4} mol/L contre la variation de la concentration du colorant de 10^{-4} mol/L à $2,5 \cdot 10^{-5}$ mol/L.

Les résultats sont représentés sur la figure III.40.

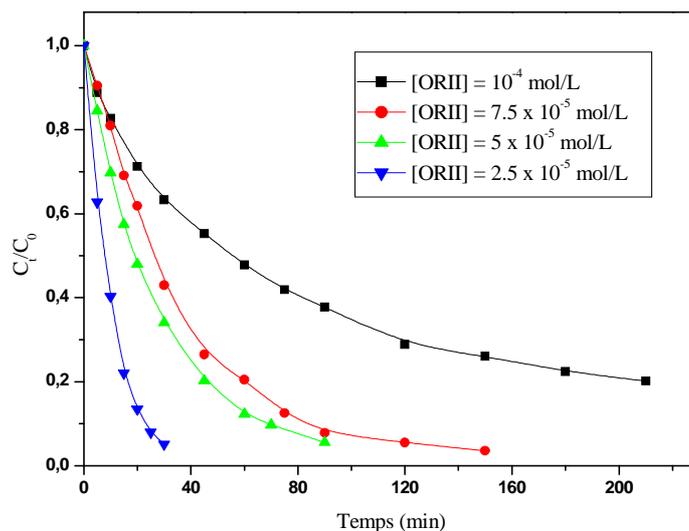


Fig. III.40 : Influence de la concentration initiale de l'ORII sur le processus de dégradation de l'ORII (10^{-4} mol/L) par $S_2O_8^{2-}/UV$.

D'après ces résultats, on peut conclure que la cinétique de dégradation est inversement proportionnelle à la concentration initiale du colorant. Les $t_{1/2}$ et les constantes apparentes de vitesse confirment bien ce résultat (Tableau.III.14).

Tableau.III.14 : constantes cinétiques apparentes pour différentes concentrations en colorant.

$[ORII]$ (mol/L)	$t_{50\%}$	k (min^{-1})	R
$2,5 \cdot 10^{-5}$	6,96	0.09953	0.9998
$5 \cdot 10^{-5}$	20,66	0.03354	0.9982
$7,5 \cdot 10^{-5}$	28,04	0.02469	0.9888
10^{-4}	77,36	0.00896	0.9787

III.2.5 Comparaison des procédés H_2O_2/UV_{254} et $S_2O_8^{2-}/UV_{254}$

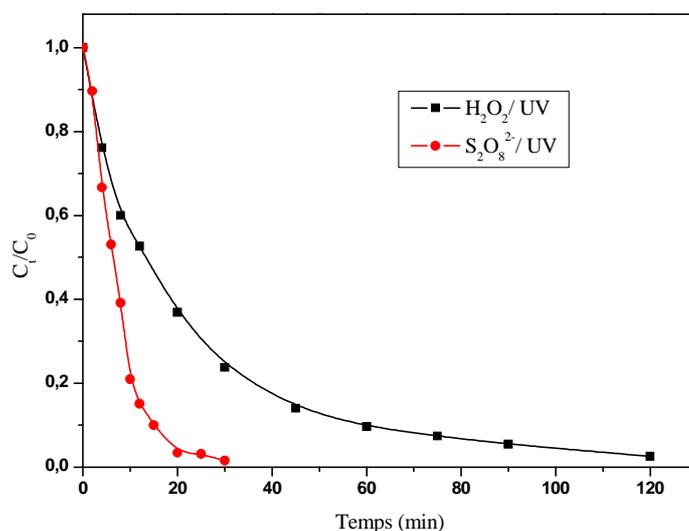


Fig.III.41 : Etude comparative des procédés H_2O_2/UV et $S_2O_8^{2-}/UV$.

L'étude comparative de deux procédés sur la dégradation de l'ORII (10^{-4} mol/L) montre que le procédé $S_2O_8^{2-}/UV_{254}$ est plus performant et plus efficace que le procédé H_2O_2/UV_{254} . La disparition totale de l'ORII (10^{-4} mol/L) a été observée après 30 min d'irradiation en présence d'une concentration relativement faible en persulfate (10^{-3} mol/L) alors que le même résultat est obtenu après 120 min d'irradiation pour la même concentration en peroxyde d'hydrogène.

En effet la constante apparente de vitesse est 4 fois plus faible dans ce dernier cas (tableau III.15). Cette efficacité du procédé $S_2O_8^{2-}/UV$ peut être attribuée à la participation des radicaux $SO_4^{\bullet-}$ et OH^{\bullet} dans la dégradation du colorant, la différence de pouvoir oxydant de deux entités ($E_{0 S_2O_8^{2-}} = 2,01$ V, $E_{0 H_2O_2} = 1,77$ V) ne semble jouer aucun rôle dans l'efficacité du processus (l'oxydation thermique est quasi nulle).

Tableau.III.15 : comparaison des paramètres k , R et V_0 de deux procédés H_2O_2/UV_{254} et $S_2O_8^{2-}/UV_{254}$.

$S_2O_8^{2-}/UV_{254}$			H_2O_2/UV_{254}		
k (min^{-1})	V_0 ($M min^{-1}$)	R	k (min^{-1})	V_0 ($M min^{-1}$)	R
0.14569	$1.45 \cdot 10^{-4}$	0.9887	0.03407	$3.4 \cdot 10^{-5}$	0.98619

III.2.6 Procédé de Fenton (Fe^{3+}/H_2O_2)

Dans cette partie, nous avons étudié la dégradation de l'ORII par le procédé Fenton (Fe^{3+}/H_2O_2) à température ambiante et à un pH au alentour de 3 pour éviter la précipitation de fer ferrique. Les réactifs mis en œuvre au cours de la réaction de Fenton sont le fer ferrique (Fe^{3+}), préparé à partir du produit ($FeCl_3, 6H_2O$) et le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2). Le mécanisme réactionnel avancé par de nombreux chercheurs implique la formation des radicaux hydroxyles et hydroperoxydes [144 - 146] (Tableau III.16).

Tableau.III.16 : Mécanismes de décomposition de H_2O_2 par Fe^{3+} [144].

réaction	constante	Equation
$Fe^{3+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{2+} + HO_2^{\bullet} + H^+$	$3,1 \times 10^{-3}$	(III.59)
$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + OH^{\bullet} + OH^-$	63	(III.60)
$Fe^{2+} + OH^{\bullet} \rightarrow Fe^{3+} + OH^-$	$3,2 \times 10^8$	(III.61)
$OH^{\bullet} + H_2O_2 \rightarrow HO_2^{\bullet} + H_2O$	$2,7 \times 10^7$	(III.62)
$Fe^{3+} + HO_2^{\bullet} \rightarrow Fe^{2+} + H^+ + O_2$	$2,0 \times 10^4$	(III.63)
$Fe^{2+} + HO_2^{\bullet} + H^+ \rightarrow Fe^{3+} + H_2O_2$	$1,2 \times 10^6$	(III.64)

En outre, les réactions entre les radicaux formés doivent être prises en compte :



III.2.6.1 Effet du rapport $[H_2O_2]_0/[Fe^{3+}]_0$

Dans ce paragraphe, on s'est proposé de montrer l'influence du rapport R ($[H_2O_2]_0/[Fe^{3+}]_0$) sur la cinétique de dégradation de l'ORII (10^{-4} mol/L). Nous avons fixé la concentration du Fe^{3+} à $5 \cdot 10^{-4}$ mol/L et nous avons fait varier celles du H_2O_2 de 10^{-4} à $2,5 \cdot 10^{-3}$ mol/L (R= 0,2. 0,5. 1. 2. et 5).

Les résultats obtenus sont regroupé dans la figure III.42.

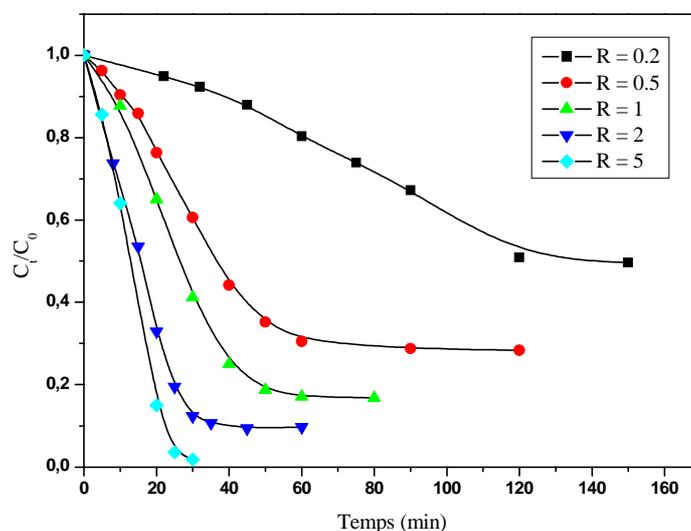


Fig. III.42 : Influence du rapport $[H_2O_2]_0/[Fe^{3+}]_0$ sur la dégradation d'ORII par le réactif de Fenton.

Sur cette figure on constate que l'augmentation du rapport R engendre un accroissement de l'efficacité du procédé Fenton. La dégradation complète est obtenue pour un rapport de $R = 5$ après 30 min de réaction.

En plus, on constate que les courbes ont la même allure. La vitesse de réaction est rapide au début du traitement puis atteint un palier correspondant un taux d'abattement de 50 %, 64 %, 81 % et 86 % pour les rapports 0,2, 0,5, 1 et 2 respectivement. Ce phénomène peut être expliqué par le fait que le peroxyde d'hydrogène est totalement consommé avant l'oxydation totale de l'ORII par le réactif de Fenton (Tableau III.17).

Tableau III.17 : Constantes cinétiques apparentes pour différents rapport R.

$[Fe^{3+}]_0 (M)$	$[H_2O_2]_0 (M)$	Rapport (R)	$k (min^{-1})$	% de disparition (30 min)
$5 \cdot 10^{-4}$	10^{-4}	0,2	0.0046	7.68
$5 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	0,5	0.01925	39
$5 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	1	0.03194	58
$5 \cdot 10^{-4}$	10^{-3}	2	0.06221	86
$5 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-3}$	5	0.12012	98

III.2.6.2 Effet de la concentration initiale en ORII

Pour étudier l'effet de la concentration de l'ORII sur l'efficacité du procédé de Fenton, nous avons choisi le rapport $R=1$ (c'est-à-dire une concentration de peroxyde d'hydrogène de $5 \cdot 10^{-4}$ mol/L) et nous avons varié la concentration du colorant de $2,5 \cdot 10^{-5}$ à 10^{-4} mol/L.

Les résultats obtenus sont consignés dans la figure III.43.

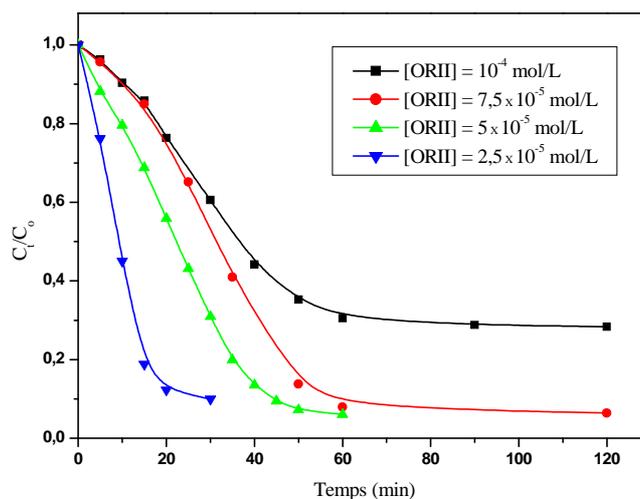


Fig. III.43 : Influence de la concentration initiale en polluant sur la dégradation de l'ORII par le réactif de Fenton à $\text{pH} = 3$.

On observe sur cette figure que le taux de dégradation diminue de 90 % à 39,5 % lorsque la concentration du colorant augmente de $2,5 \cdot 10^{-5}$ à 10^{-4} mol/L (Tableau III.18). Ce résultat est prévisible du moment où un grand nombre de molécules d'ORII sont à oxyder par le même nombre d'espèces oxydantes.

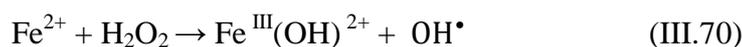
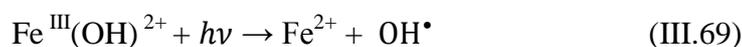
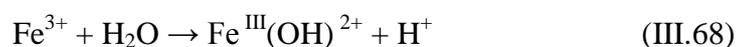
Tableau III.18 : Constantes cinétiques apparentes pour différentes concentrations en colorant.

[ORII] (mol/L)	K (min^{-1})	% de disparition (30 min)
$2,5 \cdot 10^{-5}$	0.1065	90
$5 \cdot 10^{-5}$	0.04175	69
$7,5 \cdot 10^{-5}$	0.03606	58,9
10^{-4}	0.01925	39,5

III.2.7 Procédé photo-Fenton ($Fe^{3+}/H_2O_2/UV_{254}$)

L'oxydation de l'ORII par le procédé photo-Fenton ($UV/H_2O_2/Fe^{3+}$) a été étudiée pour juger la performance apportée à la dégradation de la matière organique en solution aqueuse.

Pour un $pH \approx 3$, l'ion fer(III) se trouve en grande partie sous forme de l'espèce $Fe(OH)^{2+}$. Cette espèce absorbe la lumière UV dans la région $250 < \lambda < 400$ nm nettement mieux que l'ion Fe^{3+} . La réduction photochimique de $Fe(OH)^{2+}$ en solution aqueuse permet d'une part de produire des radicaux OH^\bullet supplémentaires, et d'autre part, de catalyser la réaction de Fenton par la régénération de l'ion Fe^{2+} :



Les principales voies de production des radicaux OH^\bullet dans ce procédé seront donc :

- La photoréduction directe du Fe(III).
- La photolyse de H_2O_2 (cette voie joue un rôle mineur en raison d'une part de l'absorption de la majorité des photons par le fer ferrique et d'autre part de sa faible vitesse de dissociation).
- La réaction de Fenton : réaction entre H_2O_2 avec les ions Fe(II) formés par photoréduction du Fe(III).

Nous avons essayé, d'étudier l'influence du rapport $R = [H_2O_2]_0/[Fe^{3+}]_0$ sur la cinétique de dégradation de l'ORII. Notre étude a porté essentiellement sur l'influence de la concentration initiale du peroxyde d'hydrogène pour différents rapports R, et l'influence de la concentration initiale du colorant.

III.2.7.1 Effet du rapport $[H_2O_2]_0/[Fe^{3+}]_0$

Dans le but de montrer l'influence du rapport $R = [H_2O_2]_0/[Fe^{3+}]_0$ sur le taux de dégradation de l'ORII par le procédé photo-Fenton, nous avons fait varier la concentration du peroxyde d'hydrogène de 10^{-4} à $2,5 \cdot 10^{-3}$ mol/L pour une concentration constante des ions ferriques égale à $5 \cdot 10^{-4}$ mol/L. Les résultats obtenus sont regroupés dans la figure III-44.

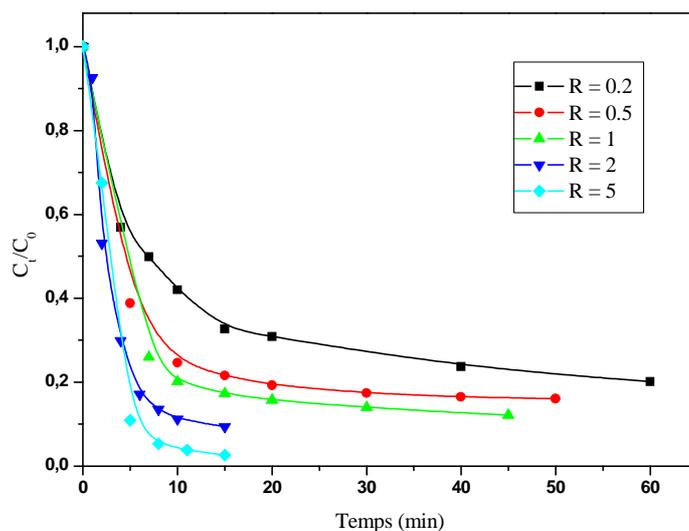


Fig. III.44 : Influence du rapport $[H_2O_2]_0/[Fe^{3+}]_0$ sur la dégradation d'ORII par le procédé photo-Fenton.

On constate que la dégradation de polluant peut atteindre un taux de 97 % pour un rapport égal à 5 après 15 min d'irradiation.

Ce taux d'abattement élevé peut être expliqué par le fait que l'addition de H_2O_2 dans le milieu conduit d'une part à une augmentation importante des radicaux hydroxyles générés au début de traitement, et d'autre part que les ions ferriques contribuent à la dégradation non seulement par la production de radicaux OH^\bullet à 254 nm mais aussi en catalysant directement la réaction de Fenton.

III.2.7.2 Effet de la concentration initiale du colorant

Pour étudier l'effet de la concentration initiale du colorant, nous avons varié la concentration de l'ORII de $2,5 \cdot 10^{-5}$ à 10^{-4} mol/L pour un rapport égale à 1.

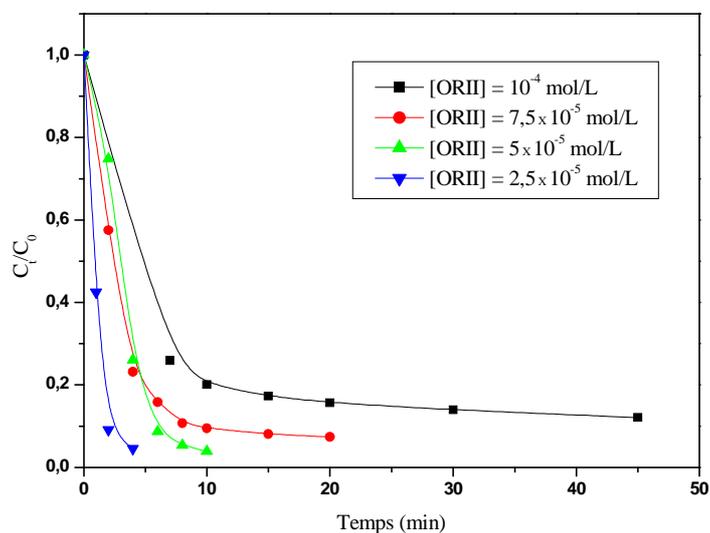


Fig. III.45 : Influence de la concentration initiale d'ORII sur la dégradation de l'ORII par le procédé photo-Fenton à $pH = 3$.

La Fig. III.45 montre la similitude entre le procédé de Fenton et le procédé photo-Fenton. En effet, la dégradation de l'ORII est beaucoup plus importante pour de faibles concentrations. Elle est de l'ordre de 95 % après 4 min d'irradiation pour une concentration de $2,5 \cdot 10^{-5}$ mol/L en polluant. Cette accélération de la dégradation de l'ORII par le procédé photo-Fenton peut être attribuée à la production supplémentaire des radicaux OH^\bullet pour la même quantité de matière organique à oxyder.

III.2.8 Comparaison des procédés Fenton et photo-Fenton

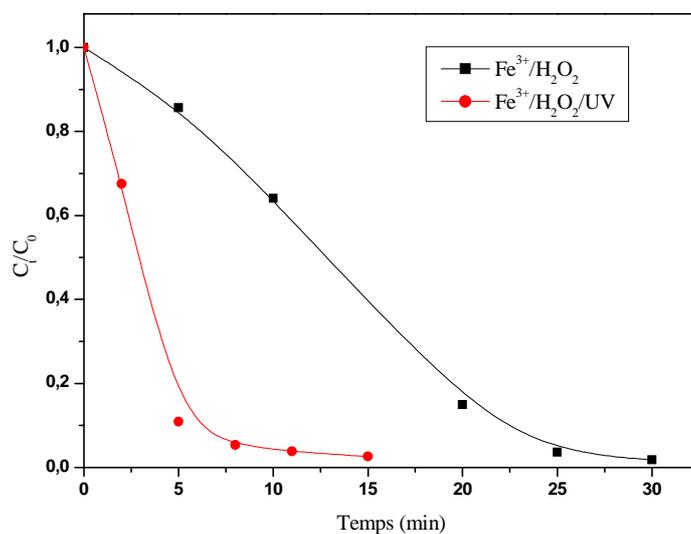


Fig. III.46 : Comparaison des performances des procédés Fenton et photo-Fenton à 254 nm.

L'étude comparative des deux procédés montre que la cinétique de l'oxydation de l'ORII par les radicaux hydroxyles est beaucoup plus rapide avec le procédé photo-Fenton. La disparition totale de l'ORII est accompli au bout de 15 min d'irradiation pour le premier procédé pour un rapport R ($[H_2O_2]_0/[Fe^{3+}]_0$) = 1 contre 30 min pour le second dans les mêmes conditions.

Le procédé photo-Fenton permet une réduction du temps d'irradiation de 50 % environ.

Cet effet positif de l'irradiation sur le taux de dégradation implique la photoréduction des ions Fe^{3+} aux ions Fe^{2+} qui produisent de nouveaux radicaux OH^\bullet avec une vitesse importante en plus de la photolyse de H_2O_2 .

Le système photo-Fenton qui produit des ions ferreux par voie photocatalytique permet donc d'obtenir une vitesse de dégradation plus importante.

III.2.7 Procédé $W_{10}O_{32}^{4-}/UV_{310}$

III.2.7.1 synthèse de decatungstate de sodium dihydraté ($Na_4W_{10}O_{32} \cdot 2H_2O$)

Le decatungstate de sodium n'étant pas un produit commercial, nous l'avons synthétisé en s'accordant à la littérature [147].

1) Protocole expérimental : Le decatungstate de sodium ($5 \cdot 10^{-3}$ mol/L) a été préparée par la dissolution de 33 g de tungstate de sodium deux fois hydraté dans 200 ml d'eau distillée et la solution obtenue est portée à l'ébullition dans un ballon à reflux. Cette solution sera ajoutée à un volume équivalent d'acide chlorhydrique 1 molaire lui aussi sous reflux à ébullition. Le mélange obtenu sera laissé sous chauffage pendant 10 secondes supplémentaires puis on le refroidit rapidement à $30^\circ C$ dans un bain de glace/méthanol sous agitation. A cette température on ajoute 117 g du NaCl solide (valeur proche de la saturation) et on continue à refroidir jusqu'à $0^\circ C$.

Le ballon contenant le précipité formé sera laissé au congélateur pendant une nuit, puis filtré et séché sur verre fritté (taille 4). Le précipité obtenu sera suspendu à chaud dans l'acétonitrile puis filtré sur verre fritté de nouveau. Le filtrat est placé au congélateur jusqu'au début de formation des cristaux pâles jaunâtres. La cristallisation est favorisée par évaporation de solvant par chauffage doux. Après plusieurs recristallisations, le produit obtenu sera laissé sécher sous l'air libre.

2) Caractérisation

a) Spectre d'absorption UV-Visible

Le spectre UV-Visible de decatungstate de sodium ($5 \cdot 10^{-5}$ mol/L) dans l'acétonitrile montre une bande caractéristique principale avec un maximum d'absorption situé à 324 nm, l'absorbance à cette longueur d'onde est attribué au transfert de charge $O \rightarrow W$ de $W_{10}O_{32}^{4-}$, [148-150]. À cette longueur d'onde nous pouvons déduire le coefficient d'absorption molaire de DT qui est $\epsilon = 14121 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ (figure III.47).

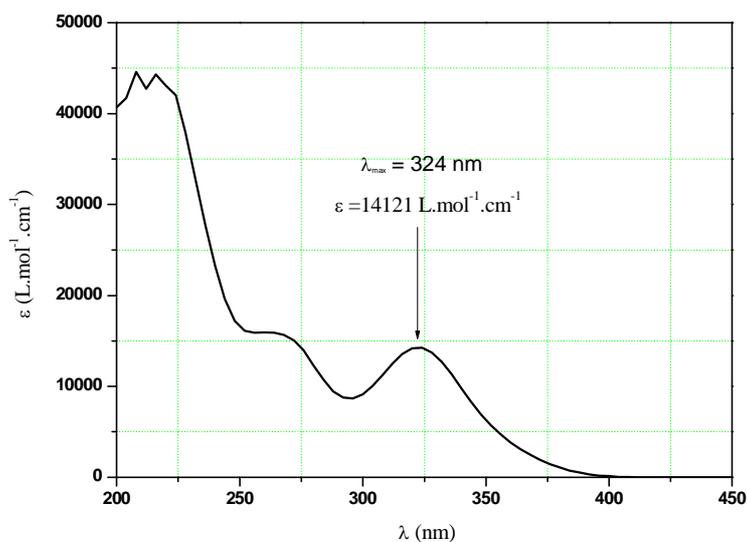


Fig.III.47 : Spectre d'absorption UV-Visible de $W_{10}O_{32}^{4-}$ ($5 \cdot 10^{-5}$ mol/L) à 310 nm.

b) Spectre IR

Le spectre IR obtenu contient plusieurs bandes à divers positions et intensités. On note en particulière la bande intense vers $958-968\text{ cm}^{-1}$ caractéristique de la bande vibrationnelle d'élongation de la liaison $W=O$ et les bandes vibrationnelles de déformation dans et hors plan (symétrique ou antisymétrique) de liaison $W-O_b-W$ vers $895-802\text{ cm}^{-1}$.

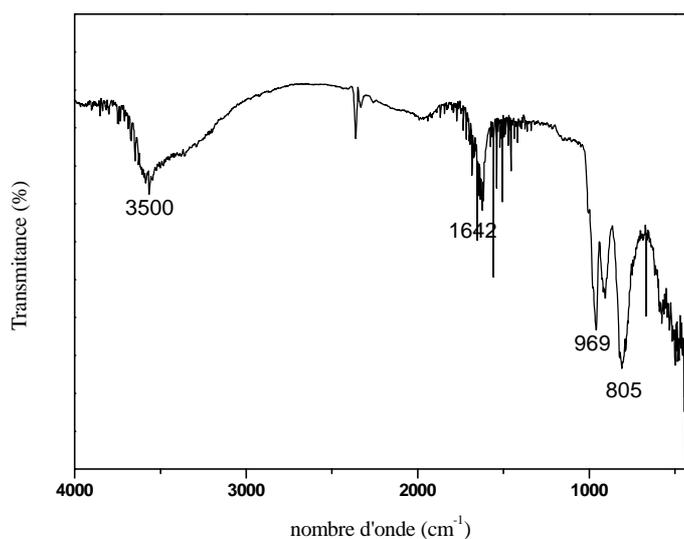


Fig.III.48 : Spectre IR de DT synthétisé.

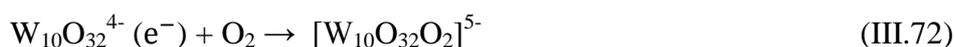
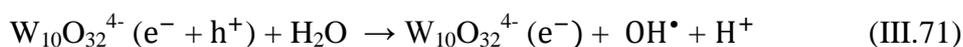
c) Autre caractérisations

La formation de l'anion decatungstate a été confirmée par la mise d'une goutte de la solution du réactif préparé sur une spatule métallique ou sur papier aluminium. On observe alors une coloration bleu intense qui se développe sur la spatule caractéristique de l'anion $W_{10}O_{32}^{5-}$ forme réduite de l'anion decatungstate. L'anion $W_{10}O_{32}^{4-}$ se régénère par oxygénation de la solution et la coloration bleue disparaît.

III.2.7.3 Mécanisme

Les polyoxométalates tel que le decatungstate de sodium $Na_4W_{10}O_{32}$ ont des propriétés catalytiques intéressantes, l'irradiation de ce matériau au proche UV conduit à la formation d'un état excité extrêmement puissant $[W_{10}O_{32}^{4-}]^*$ de potentiel d'oxydation ($E_0 = 2,5-2,6$ V) qui peuvent pratiquement dégrader n'importe quel polluant organique, et de bande de gaps de 3,6-3,8 V similaire à celui de TiO_2 (3,2 V). [148, 149].

En effet, Jusqu'à présent, la voie photocatalytique primaire des POMs n'est pas claire, Yamase, Papaconstantinou, et Hu [150,151] ont signalé que la photo-oxydation des produits organiques avec les POMs a également effectué par l'intermédiaire des radicaux OH^\bullet .

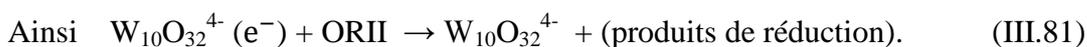
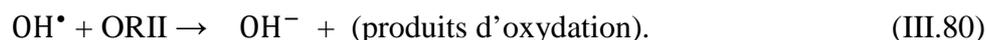
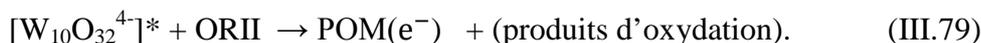
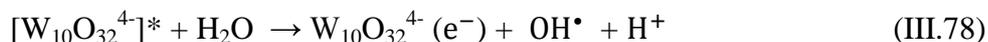


En outre, l'espèce $O_2^{\bullet-}/HO_2^\bullet$ formée ainsi pourrait jouer un rôle importante dans la dégradation et la minéralisation finale des intermédiaires. [150].

Hill et al. [151] ont postulé que les polyoxotungstates solubles oxydent les substrats organiques par l'intermédiaire de l'état excité $[W_{10}O_{32}^{4-}]^*$.



Alors que, A. troupis et *al.* [152] a signalé que la dégradation de l'ORII peuvent être effectuée par l'intermédiaire des radicaux OH^\bullet et l'état excité $[\text{W}_{10}\text{O}_{32}^{4-}]^*$ selon le mécanisme suivant :



Cependant, l'objectif de cette étude est de montrer l'efficacité de ce procédé pour dégrader l'ORII et de mettre en évidence l'influence de différents paramètres expérimentaux affectant la cinétique de dégradation.

III.2.7.4 Efficacité de système $\text{W}_{10}\text{O}_{32}^{4-}/\text{UV}_{310}$

L'objectif de ce paragraphe est de montrer l'efficacité du système $\text{W}_{10}\text{O}_{32}^{4-}/\text{UV}_{310}$ à dégrader l'ORII.

En effet, nous avons procédé à tester d'abord la transformation thermique de l'ORII en présence de DT à l'obscurité, puis nous avons irradié une solution de l'ORII par UV (310 nm) en absence de photocatalyseur. La figure III.49 montre que la disparition du substrat est quasiment nulle dans les deux cas et ne dépassant pas les 2 % après 4 heures de contact.

Le couplage DT/UV a amélioré nettement le processus de dégradation. En effet le taux de dégradation atteint les 60 % pour une irradiation de 4 heures. Les constantes apparentes ont été évaluées respectivement à $1,16 \cdot 10^{-4}$, $3,94 \cdot 10^{-5}$, $0,00392 \text{ min}^{-1}$. Les temps de demi-vies calculés sont respectivement 84.59, 293.20, 2.94 heures.

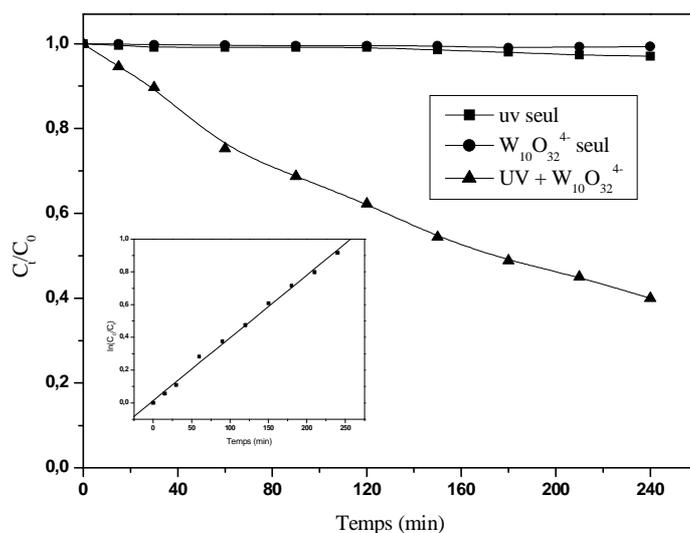


Fig.III.49 : Evaluation des performances du procédé $W_{10}O_{32}^{4-}/UV_{310}$ sur la dégradation de l'ORII.

Nous avons constaté par ailleurs que le pH de la solution diminue progressivement au cours de l'irradiation ce qui pourrait être un indicateur sur la formation des espèces acides à bas poids moléculaire (acide oxalique, acide acétique, acide formique...) avant la minéralisation totale de polluant [147].

III.2.7.5 Influence du rapport $R = [DTA]_0/[ORII]_0$

Nous élucidons dans ce paragraphe l'effet du rapport en concentration entre le photocatalyseur et l'ORII.

La concentration en substrat étant fixé à 10^{-4} mol/L, nous avons procédé à faire varier la concentration en DT de 10^{-4} mol/L à $7 \cdot 10^{-4}$ mol/L. R varié alors de 1 à 7.

Le résultat consigné dans les figures III.50, III.51 montre clairement que l'efficacité augmente avec le rapport pour atteindre un optimum pour $R = 4$, au-delà de ce rapport la dégradation diminue pour se stabiliser à partir de $R = 5$.

La concentration de DT devient alors un facteur limitant.

Les constantes cinétiques ($t_{50\%}$ et k_{app}) sont donnés dans le tableau III.17).

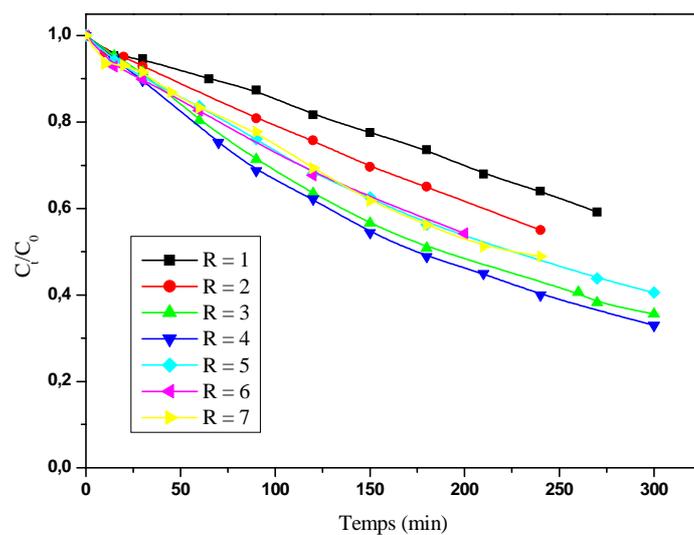


Fig.III.50 : Influence du rapport $[DTA]_0/[ORII]_0$ sur la dégradation de l'ORII par le procédé $W_{10}O_{32}^{4-}/UV$ à 310 nm.

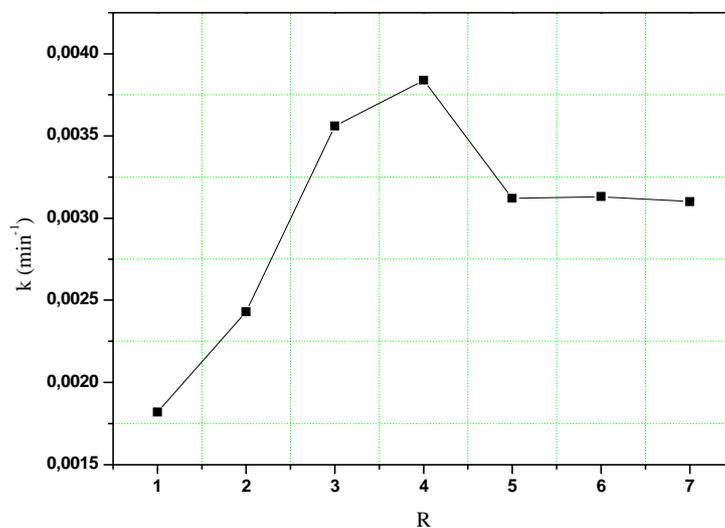


Fig.III.51 : variation des constantes de vitesse en fonction du rapport R.

Tableau.III.17 : constantes de vitesse pour différents rapport R.

$R = [DTA]_0/[ORII]_0$	$t_{50\%}$	$k \text{ (min}^{-1}\text{)}$	Coefficient de corrélation
1	380.85	0.00182	0.99450
2	285.24	0.00243	0.99893
3	189.90	0.00356	0.99814
4	180.50	0.00384	0.99854
5	222.16	0.00312	0.99936
6	221.45	0.00313	0.99874
7	223.59	0.00310	0.99719

III.2.7.6 Influence de la concentration initiale du colorant

Après l'optimisation du rapport R (optimisation de la concentration en $W_{10}O_{32}^{4-}$), nous avons étudié l'effet de la concentration du colorant sur l'efficacité du procédé. Pour cela, nous avons varié la concentration de l'ORII de 10^{-4} à $2,5 \cdot 10^{-5}$ mol/L pour une concentration fixe de $W_{10}O_{32}^{4-}$ égale $4 \cdot 10^{-4}$ mol/L. Les résultats sont présentés sur la figure III-52.

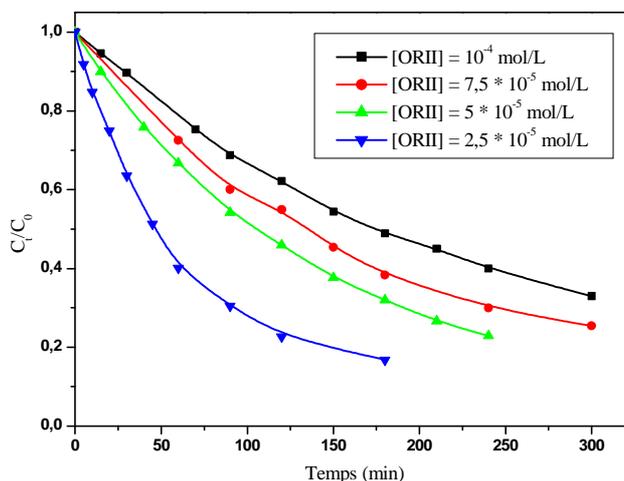


Fig.III.52 : Influence de la concentration initiale du colorant sur la dégradation de l'ORII par le procédé $W_{10}O_{32}^{4-}/UV_{310}$.

La figure III.52 montre que la diminution de la concentration initiale du colorant améliore significativement la dégradation.

III.2.7.7 Influence du pH initial

Le pH de la solution joue un rôle important dans le processus de dégradation par le decatungstate, sa valeur est déterminante pour garder les ions $W_{10}O_{32}^{4-}$ en solution comme espèces majeures. En effet, la stabilité et la spéciation de polytungstates en solution aqueuse est très dépendante du pH. Il a été montré que pour des valeurs de pH variant entre 6,9 et 4,3, la photoréactivité des ions decatungstate a été préservée mais pas pour des valeurs plus élevées du pH. Ce comportement a été attribué à la formation des espèces type-Keggin ($H_2W_{12}O_{46}^{6-}$) avec une absorption à une longueur d'onde plus basse ($\lambda = 260-265$ nm) [153, 154].

Les résultats présentés sur la figure III.53 sont en bon accord avec les données de la littérature pour d'autres substrats.

En effet, le milieu basique a atténué considérablement l'efficacité de système (disparition de l'ordre de 3 % seulement après deux heures d'irradiation à pH10).

Cependant, le taux de dégradation est de 40 % et 24 % en milieu acide à des pH 4,3 et 2,5 respectivement pour 2 heures d'irradiation.

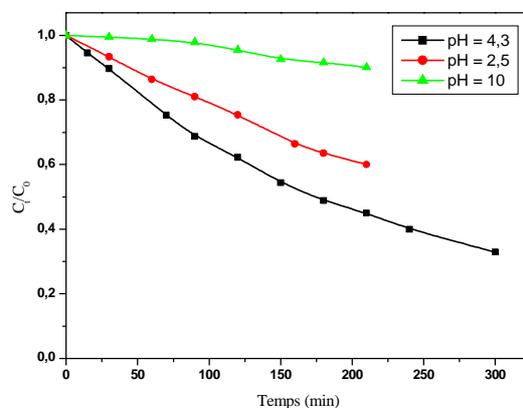


Fig.III.53 : Influence du pH initial sur la dégradation de l'ORII par le procédé $W_{10}O_{32}^{4-}/UV_{310}$.

En conclusion pour une concentration du substrat de 10^{-4} mol/L, les conditions optimales pour une meilleure dégradation de substrat ont été obtenue pour $[DT] = 4 \cdot 10^{-4}$ mol/L et pH : 4,3 alors que le processus de dégradation est défavorisé pour des solutions très acides ou d'alcalinité importante. Ce résultat est en bon accord avec celui rapportés dans la littérature indiquant la bonne réactivité de l'ion decatungstate dans une fourche de pH allant de 4,3 à 6,9 [154].

III.2.7.8 Influence des ions inorganiques

La présence des ions inorganiques dans le milieu réactionnel affecte significativement la cinétique de dégradation de l'ORII par le decatungstate de sodium. Cependant, leur effet dépend de chaque ion.

Dans ce travail, nous avons étudié l'effet de trois ions inorganiques sur la dégradation de l'ORII ($5 \cdot 10^{-5}$ mol/L), qui sont : les ions bicarbonate (HCO_3^-), les ions hydrogèno phosphate (HPO_4^-) et les ions chlorure (Cl^-) avec une concentration de 10^{-2} mol/L pour chaque ion.

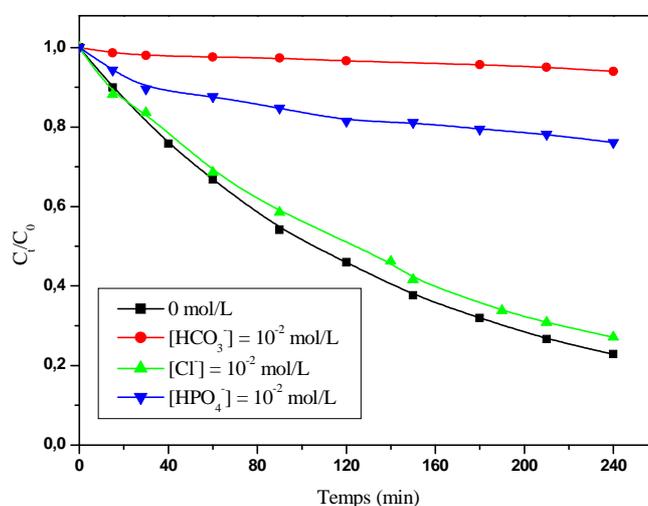


Fig. III.54 : Influence d'ions inorganiques sur la dégradation de l'ORII par le procédé $W_{10}O_{32}^{4-}/UV_{310}$.

Les résultats obtenus ont montré que tous ces ions ont un effet inhibiteur sur le taux de dégradation de l'ORII. La plus forte inhibition a été observée pour les ions bicarbonate qui ont ralenti la dégradation de 72 % puis les ions phosphate de 53 %. On constate par ailleurs que l'effet inhibiteur des ions chlorure n'est pas appréciable relativement aux deux autres ions. Elles ne dépassés pas les 4 % pendant 5 heures d'irradiation.

L'effet des ions bicarbonate pourrait être expliqué par l'affirmation des plusieurs auteurs que la dégradation par les ions decatungstate passe par la formation des radicaux OH^\bullet qui seront dans ce cas captés par les ions bicarbonate.

La même explication peut être avancée pour justifier l'inhibition par ajout des ions chlorure et des ions hydrogèno phosphate qui sont des piègeurs des radicaux OH^\bullet .

Conclusion générale

CONCLUSION GENERALE

Le Travail réalisé au cours de cette étude s'inscrit dans le cadre général de la dépollution des eaux usées. Il a eu pour objectif d'étudier et de comparer les performances de différents procédés d'oxydation avancée, sur la dégradation en milieu aqueux d'un colorant azoïque de textile (Orange II). Nos objectifs étaient de démontrer l'efficacité de ces procédés pour l'élimination de ce colorant et d'optimiser les paramètres expérimentaux affectant la vitesse de dégradation.

Les résultats obtenus indiquent que :

- ❖ La dégradation de l'ORII par photolyse directe à différentes longueurs d'ondes ($\lambda = 254, 310$ et 365 nm) est lente et partielle. Le temps nécessaire à l'élimination de 2 % d'une solution est d'environ 3 heures à 310 et 365 nm. Deux heures de temps ont été nécessaires pour l'élimination de 15 % à 254 nm. L'apport de la photolyse directe est donc négligeable.
- ❖ En revanche, la photocatalyse hétérogène de l'ORII par le procédé UV/TiO₂ a permis de réduire le temps de dégradation. Un taux d'abattement de 90 % a été constaté pendant 2 heures d'irradiation.

La dégradation photocatalytique de l'Orange II a été étudiée en présence de TiO₂ Degussa P25. L'ORII s'adsorbe très faiblement sur la surface de TiO₂.

L'étude de l'influence de différents paramètres affectant la photocatalyse hétérogène de l'ORII, a montré que:

- La photodégradation dépend de la concentration initiale en colorant. La vitesse initiale de dégradation augmente avec l'augmentation de la concentration initiale du colorant.
- Le processus de dégradation suit une cinétique apparente d'ordre 1, et il est bien décrit par le modèle de Langmuir-Hinshelwood.
- Le TiO₂ Degussa P25 a montré la meilleure réactivité photocatalytique par rapport aux autres TiO₂ Millenium PC50, PC105 et PC500. La valeur optimale en photocatalyseur était de 3 g/l.

- La dégradation de l'Orange II est étroitement liée à la valeur de pH initial de la solution. Une meilleure disparition est observée pour un pH basique (pH = 11). Cependant, la forme anionique disparaît plus rapidement que la forme moléculaire.
 - Les ions inorganiques couramment présents dans les eaux usées, n'ont pas eu la même ampleur sur la dégradation photocatalytique de l'ORII. En effet, les ions chlorure ont un effet inhibiteur alors que les ions nitrate n'ont aucun effet significatif sur la dégradation. Les ions phosphate et bicarbonate inhibent la dégradation pour des fortes concentrations, alors que les ions sulfate, persulfate et bicarbonate accélèrent d'une manière significative la cinétique de dégradation
 - L'ajout de H_2O_2 accélère la dégradation photocatalytique de ce colorant. L'optimum de l'amélioration du processus a été obtenu pour une concentration de 10^{-3} M en peroxyde d'hydrogène.
- ❖ Par comparaison le procédé $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{UV}_{254}$ se montre beaucoup plus performant que le procédé $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}_{254}$. Une dégradation complète du substrat a été obtenue après 30 min d'irradiation pour le premier système contre 120 min pour le second avec une concentration initiale de 10^{-3} M en réactif.
- ❖ Dans le cas des procédés Fenton ($\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$) et photo-Fenton ($\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}_{254}$) la dégradation de l'Orange II dépend du rapport $[\text{H}_2\text{O}_2]_0/[\text{Fe}^{3+}]_0$ et de la valeur du pH. L'efficacité maximale de dégradation a été constatée pour les deux systèmes pour un $\text{pH} \approx 3$ et un rapport $[\text{H}_2\text{O}_2]_0/[\text{Fe}^{3+}]_0 = 5$. Il est à noter que le procédé de photo-Fenton a permis de réduire à 50 % le temps nécessaire pour la dégradation.
- ❖ Le procédé $\text{W}_{10}\text{O}_{32}^{4-}/\text{UV}_{310}$ est relativement plus lent par rapport à ceux cités plus haut. Le temps nécessaire pour l'élimination de 67 % du colorant était de 5 h.
- La vitesse initiale est directement proportionnelle à la concentration initiale de l'ORII. La dégradation de l'ORII est favorisée pour un $\text{pH} = 4,3$.
 - La présence des anions inorganiques ralentit considérablement la dégradation de l'Orange II.
- ❖ Les résultats de cette étude montrent qu'en catalyse ou en photocatalyse, le procédé photo Fenton est le plus performant. Ce procédé nécessite peu de réactifs et d'énergie et peut donc être appliqué à la décontamination des effluents pollués par les colorants.

PERSPECTIVES

Le travail réalisé nous a ouvert plusieurs voies complémentaires de ce travail.

Dans cette optique nous comptons identifier les intermédiaires réactionnels formés lors de la dégradation. Cette étape va nous permettre d'élucider le ou les mécanismes réactionnels envisageables pour divers procédés.

Il sera conjointement souhaitable de déterminer la toxicité de photoproduits isolés ou dans le cas échéant de suivre la toxicité du mélange réactionnel en fonction du temps.

Par ailleurs, il est indispensable d'évaluer le taux de la minéralisation de notre polluant grâce à la détermination du carbone organique totale (C.O.T) et les ions inorganiques formés au cours de phototransformation ou la demande chimique en oxygène (D.C.O).

En ce qui concerne le système DT/UV, malgré le temps relativement élevé nécessaire à la dégradation de l'ORII, on peut noter que les polyoxométalates en général et les ions decatungstate en particulier apparaissent comme des excellents candidats pour dégrader les composés organiques. En effet, en plus de l'absorption avec un maximum à 324 nm, l'ion decatungstate présente un recouvrement important avec le spectre solaire. Par voie de conséquence la lumière solaire peut être utilisée pour produire l'état excité de l'anion decatungstate capable d'oxyder divers polluants organiques. En plus, ce polyoxométalate présente deux avantages pour être utilisé dans le processus de détoxification : il a une basse toxicité (comme c'est le cas pour TiO_2) et donne la possibilité à être supporté sur divers matériaux.

Références bibliographiques

Références Bibliographiques

- [1] Encyclopédie UNIVERSALIS, Les colorants, 2003.
- [2] A. Welham, *J. Soc. Dyers Colour.* 116 (2000) 140–143.
- [3] Colour Index, The Society of Dyers and Colourists. Revised third edition, UK, 1975.
- [4] M. Capon, V. Courilleu, C. Valette, *Chimie des couleurs et des odeurs*, Nantes, Culture et technique, 1999.
- [5] U. Pagga, D. Brown, *Chemosphere* 15(4) (1986) 479–491.
- [6] DEPA (Danish Environmental Protection Agency), *Survey of azo-colorants in Denmark, Toxicity and fate of azo dyes*, 2000.
- [7] C. Bauer, P. Jacques, A. Kalt, *J. Photochem. Photobiol. A: chem.* 140 (2001) 87–92.
- [8] M. Stolte, M. Vieth, *Acta Endosc.* 31 (2) (2001) 125–130.
- [9] C. F. I. Jabs, H. P. Drutz, *A. J. Obstet. Gynecol.* 185 (6) (2001) 1368–1373.
- [10] S. Moncada, R. M. Palmer, E. A. Higgs, *Pharmacol. Rev.* 43 (1991) 109–142.
- [11] E. R. Nestmann, G. R. Douglas, T. I. Matula, C. E. Grant, D. J. Kowbel, *Cancer Res.* 39 (1979) 4412–4417.
- [12] D. Kornbrust, T. Barfknecht, *Environ. Mutagen.* 7 (1985) 101–120.
- [13] L. Rehn, *A. Klin Chir.* 50 (1895) 588-600.
- [14] IARC (International Agency for research on cancer), *Monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to human* 29 (1982) Lyon, France.
- [15] R. D. Combes, R. B. Haveland-Smith, *Mutation Research/Reviews in genetic toxicology*, 98(2) (1982) 101–243.
- [16] M. A. Brown, S. C. Devito, *Sc. Techn.* 12(3) (1993) 405– 414.
- [17] S. Tsuda, N. Matsusaka, H. Madarame, *Mutation Research* 465 (2000) 11–26.

- [18] EPA, Integrated Risk Information System, Azobenzene CASRN 103–33–3, may 1998.
- [19] B. P. Cho, T. Yang, L. R. Blankenship, *Chem. Res. Toxicol.* 16 (2003) 285–294.
- [20] C. Fernandes, V. S. Lalitha, K. V. K. Rao, *Carcinogenesis* 12 (1991) 839–845.
- [21] K. V. K. Rao, *Toxicol. Lett.* 81 (1995) 107–113.
- [22] S. J. Culp, F. A. Beland, R. H. Heflich, *Mutation research (506/507)* (2002) 55–63.
- [23] C. Yatome, T. Ogawa, D. Koga, E. Idaka, *J. Soc. Dyers Colour* 97 (1981) 166–168.
- [24] K. Kwasniewska, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 34 (1985) 323–330.
- [25] J. A. Bumpus, B. J. Brock, *Appl. Environ. Microbiol.* 54 (1988) 1143–1150.
- [26] W. Azmi, R. K. Sani, U. C. Banerjee, *Enz. Microbioal Techn.* 22 (1998) 185–191.
- [27] W. Au, S. Parhak, C. J. Collie, T. C. Hsu, *Mutation Research* 58 (1978) 269–276.
- [28] C. L. Jenkins, *Arch. Environ. Health* 40 (5) (1978) 7–12.
- [29] O. Yoshida, T. Harada, M. Miyagawa, T. Kato, *Igaku No. Ayumi* 79 (1971) 421–422.
- [30] D. L. Jeffords, P. H. Lance, W. C. Dewolf, *Urology* 9 (2) (1977) 180–181.
- [31] J. C. Erickson, B. A. Widmer, *Anesthesiology* 29 (1968) 188–189.
- [32] W. F. Kennedy, K. Wirjoatmadja, T. J. Akamatsu, J. J. Bonica, *J. Urol.* 100 (1968) 775–778.
- [33] T. Y. Ng, T. D. Datta, B. I. Kirimli, *J. Urol.* 116 (1976) 132–133.
- [34] K. Ikeda, Y. Sannohe, S. Araki, S. Inutsuka, *Endoscopy* 14 (4) (1982) 119–123.
- [35] J. Hooson, I. F. Gaunt, I. S. Kiss, P. Grasso, K. R. Butterworth, *Food Cosmet. Toxicol.* 13 (2) (1975) 167–176.
- [36] I. F. Gaunt, P. Grasso, I. S. Kiss, S. D. Gangolli, *Food Cosmet. Toxicol.* 7 (1969) 17–24.
- [37] J. R. Broome, M. F. Callaham, J. R. Heitz, *Environ. Entomol.* 4 (1975) 883–886.

- [38] M. F. Callaham, J. R. Broome, O. H. Lindig, J. R. Heitz, *Environ. Entomol.* 4 (1975) 837–841.
- [39] T. E. Fairbrother, H. W. Essig, R. L. Combs, J. R. Heitz, *Environ. Entomol.* 10 (1981) 506–510.
- [40] T. L. Carpenter, N. C. Respicio, J. R. Heitz, *Environ. Entomol.* 13 (1984) 1366–1370.
- [41] J. B. Ballard, A. D. Vance, R. E. Gold, *J. Econ. Entomol.* 81 (1988) 1641–1644.
- [42] J. G. Burg, J. D. Webb, F. W. Knapp, A. H. Cantor, *J. Econ. Entomol.* 82 (1989) 171–174.
- [43] J. A. Hawkins, J. R. Heitz, K. R. Downum, Proceedings of a Symposium sponsored by the Division of Agrochemicals at the 192nd meeting of the ACS, 7–12 September 1986, at Anaheim, CA. USA. Washington DC, 1–339.
- [44] J. A. Hawkins, M. C. Healey, M. H. Johnson-Delivorias, J. R. Heitz, *Vet. Parasitol.* 16 (1984) 35–4
- [45] J. A. Hawkins, R. R. Evans, T. J. Newby, M. H. Johnson-Delivorias T. D. L. Tyler, *Vet. Parasitol.* 17 (1985) 229–238.
- [46] J. M. Jamison, K. Krabill, A. Hatwalkar, E. Jamison, C. Tsai, *Cell. Biol. Int. Rep.* 14 (1990) 1075–1084.
- [47] J. R. Broome, M. F. Callaham, L. A. Lewis, C. M. Lander, J. R. Heitz, *Comp. Biochem. Physiol.* 51 (1975) 117–121.
- [48] J. D. Spikes, R. Straight, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 18 (1967) 409–436.
- [49] T. P. Yoho, J. E. Weaver, L. Butler, *Environ. Entomol.* 2 (1973) 1092–1096.
- [50] S. E. Manahan, *Environmental chemistry*, Ed (6), Lewis publisher, U.S.A. 1994.
- [51] N. J. Willmott, J. T. Guthrie, G. Nelson, *JSDC*, 114 (1998) 38–41.
- [52] R. Ganesh, Fate of azo dye in sludges. Th : *Chim.*: Virginia polytechnic institute and state university, (1992) p.193.
- [53] Santé Canada, Chloration de l'eau, votre santé et vous, mars (1999).

- [54] Santé Canada, Sous produits de désinfection (SPCD), Groupe de travail sur les SPCD, Novembre (1999).
- [55] C. Mills, R. J. Bull, K. P. Cantor, rapport d'un groupe d'experts. Maladie chronique au canada, 19 (1998) p 3.
- [56] U. S. Environmental Protection Agency, Manual Best management practices for pollution prevention in the textile industry, EPA/625/R-96/004, Septembre (1996).
- [57] N. Azbar, T. Yonar, K. Kestioglu, Chemosphere, 55 (2004) 35–43.
- [58] S. Barclay, C. Buckley, Waste minimization guide for the textile industry, a step towards cleaner production, The pollution research group, University of Natal Durban, South Africa, Water Research Commission, 1 (2000).
- [59] T. Kurbus, Y. M. Slokar, A. M. Le Marechal, Dyes Pigments 54 (2002) 67–78.
- [60] R. K. Sani, U.C. Banerjee, Enzyme and microbial Tech. 24 (1999) 433–437.
- [61] U. Pagga, K. Taeger, Wat. Res. 28(5) (1994) 1051–1057.
- [62] H. R. Hitz, W. Huber, R. H. Reed, J. Soc. Dyers and colorists 94(2) (1978) 71–76.
- [63] E. Weber, N. L. Wolfe, Environ. Toxicol. Techn. 6 (1987) 911–920.
- [64] C. M. Carliell, S. J. Barclay, N. Naidoo, Water SA 21(1) (1995) 61–69.
- [65] M. C. Venceslau, S. Tom, J. J. Simon, Environ. Technol. 15 (1994) 917–929.
- [66] C. Raghavacharya, Chem. Eng. World 32 (1997) 53–54.
- [67] J. S. Taylor, E. P. Jacobs, Water treatment membrane processes, McGraw-Hill, New York, (1996) 9.1–9.70.
- [68] V. Calabro, G. Pantano, R. Kang, R. Molinari, E. Drioli, Desalination 78(2) (1990) 257–277.
- [69] B. Van Der Bruggen, L. Lejon, C. Vandecasteele, Environ. Sci. Techn. 37 (17) (2003) 3733–3738.
- [70] C. Anselme, E. P. Jacobs, McGraw Hill, (1996) 401–1087.

- [71] P. C. Vendevivere, R. Bianchi, W. Verstraete, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 72 (1998) 289–302.
- [72] W.W. Eckenfelder, B. Roth, Technomic Publishing Company Inc. (1992) 1–10
- [73] E. Neyens, J. Baeyens, M. Weemaes, B. De Heyder, *J. Hazard. Mat.* 98 (2003) 91–106.
- [74] K. Hamada, M. Nishizawa, D. Yoshida, M. Mitsuishi, *Dyes and Pigments* 36 (1998) 313–322.
- [75] Y. J. M. Montgomery, Consulting engineers, INS: Water traitement principales and designs, Ed. J. Wiley & Sons, New York. 1985.
- [76] W. J. Jr. Weber, P. M. Mc Ginley, L. E. Katz, *Water Res.* 25 (1991) 499–528.
- [77] R. Calvet, M. Terce, J. C. Arvieu, *Ann. Agron* 31(1980) 385–427.
- [78] M. A. Ferro-Garcia, J. Rivera-Utrilla, I. Bantista-Toledd, A. C. Moreno-Castilla, *Langmuir* 14 (1998) 1880–1886.
- [79] R. Calvet, M. Terce, J. C. Arvieu, *Ann. Agron.* 31 (1980) 33–62.
- [80] S.U. Khan, *Fundamental aspects of pollution control and environmental science* 5 (1980), Elsevier, New York.
- [81] R. Morel, I.N.R.A. (1989) 29–117.
- [82] N. Senesi, Y. Chen, N. Senesi and Y. Chen, Z. Gerstl, Y. Chen, U. Mingelgrin, B. Yaron, Springer-Verlag (1989) 37–90.
- [83] W. J. Weber, B. M. Vanvliet, In: *Activated carbon adsorption of organic from the aqueous phase*, Ed. I.H. Suffet, M.J. Mc Guire1.
- [84] C. H. Giles, D. Smith, *J. Colloid Interf. Sci.* 47 (1974) 755–765.
- [85] M. Belmouden, Thèse de Doctorat, Faculté des Sciences d'Agadir, 2000.
- [86] W. Stumm, J. J. Morgan, *Aquatic chemistry*, Ed.2, Wiley inter-science J. Wiley & sons (1981).

- [87] P. C. Hiemenz, in: *principales of colloid and surface chemistry*, Ed., Marcel Dekker, New York, (1986) 353–419.
- [88] R. Calvet, M. Terce, J. C. Arvieu, *Ann. Argon* 31 (1980) 239–257.
- [89] W. Fritz, E. U. Schlunder, *Chem. Eng. Sci.* 29 (1974) 1279–1282.
- [90] C. J. Radke, J. M. Prausnitz, *Ind. Eng. Chem. Fund.* 11 (1972) 445–451.
- [91] J. Toth, *J. Colloid Interf. Sci.* 225 (2000) 378–383.
- [92] A. R. Khan, R. Atallah, A. Al-Haddad, *J. Colloid Interface Sci.* 194 (1997) 154–165.
- [93] M. Slansky, *Géologie des phosphates*, Mémoire du BRGM (1980) p.114.
- [94] T. Kanazawa, *Materials science monographs* 52 (1989) 12–16.
- [95] R. Andreozzi, V. Caprio, A. Insola, R Marotta, *Catalysis Today* 53 (1999) 51–59.
- [96] C. Périer, A. Francony, *Ultrasonics Sonochemistry* 4 (1997) 295–300.
- [97] S. Chiron, A. Fernandez-Alba, A. Rodriguez, E. Garcia-Calvo, *Wat. Res.* 34 (2000) 366–377.
- [98] N. H. Ince, G. TezcanI, *Dyes and pigments* 49 (2001) 145–153.
- [99] M. Tzitzis, D. V. Vayenas, G. Lyberatos, *Wat. Sci. Tech.* 28 (1994) 151–160.
- [100] L. Szpyrkowicz, C. Juzzolino, S. N. Kaul, *Wat. Res.* 35 (2001) 2129–2136.
- [101] F. Zhang, A. Yediler, X. Liang, A. Kettrup, *Dyes and pigments* 60 (2004) 1–7.
- [102] D. R. Lide, *Hanbook of chemistry and physics*, Solubility of selected gases in water, (Ed. 79), Cleveland (OH): Chemical Rubber Co. (1999) 8–86.
- [103] J. P. Duguet, C. Anselme, J. Mallevialle, *Water Nagoya*, ASPAC IWSA, (1989).
- [104] H. J. H. Fenton, *J. Chem. Soc.* 65 (1894) 899–910.
- [105] J. T. Spadaro, L. Isabelle, V. Renganathan, *Envir. Sci. Techn.* 26 (1994) 1389–1383.

- [106] J. Bandara, C. Morrison, J. Kiwi, C. Pulgarin, P. Peringer, J. Photochem. Photobiol. A: chem. 99 (1996) 57–66.
- [107] F. J. Benitez, J. L. Acero, F. J. Real, F. J. Rubio, A. I. Leal, Wat. Res. 35 (2001) 1338–1343.
- [108] J. B. De Heredia, J. Torregrosa, J. R. Dominguez, J. A. Peres, Chemopshere 45 (2001) 85–90.
- [109] F. Haber, J. Weiss, Proc. Roy. Soc. A. 134 (1934) 332–351.
- [110] W. G. Kuo, Wat. Res. 26 (1992) 881–886.
- [111] S. H. Lin, C. C. Lo, Wat. Res. 31 (1997) 2050–2056.
- [112] R. Sauleda, E. Brillas, Appl. Catal. B: Environ. 29 (2001) 135–145.
- [113] R. Hernandez, M. Zappi, J. Colucci, R. Jones, J. Hazard. Mat. 92 (2002) 33–50.
- [114] A. Hong, M. E. Zappi, C. H. Kuo, D. O. Hill, ASCE J. Environ. Eng. 122 (1996) 58–62.
- [115] J. Acero, J. Benitez, M. Gonzalez, R. Benitez, Ind. Eng. Chem. Res. 41 (2002) 4225–4232.
- [116] S. F. Kang, C. H. Liao, H. P. Hung, J. hazard. Mat. 65 (1999) 317–333.
- [117] G. Zhang, F. Yang, M. Gao, X. Fang, L. Liu, Electrochimica Acta. 53 (16) 5155–5161.
- [118] Y. Zuo, Y. Hoigné, Environ. Sci. Technol. 26 (1992) 1014–1021.
- [119] G. Li, J. Qu, X. Zhang, H. Liu, H. Liu, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 259 (2006) 238–244.
- [120] T. Hihara, Y. Okada, Z. Morita, Dyes and Pigments. 59 (2003) 201–222.
- [121] L.Y. Liu, M. Pu, L. Yang, D. Q. Li, D. G. Evans, J. He, Materials Chemistry and Physics. 106 (2007) 422–427.
- [122] M. A. Rauf, S. S. Ashraf, Chemical Engineering Journal. 151 (2009) 10–18.

- [123] N. Daneshvar, S. Aber, F. Hosseinzadeh, *Global NEST Journal* 10 (2008) 16–23.
- [124] M.A. Rauf, S. Salman Ashra, *Chemical Engineering Journal* 151 (2009) 10–18.
- [125] L. Chin-Chuan, H. Yung-Hsu, L. Pao-Fan, L. Chia-Hsin, K. Chao-Lang, *Dyes and Pigments*. 68 (2006) 191–195.
- [126] A. Bhattacharyya, S. Kawi, M.B. Ray, *Catalysis Today*. 98 (2004) 431–439.
- [127] R. Brina, A. Battisti, *Chem. Educ.* 64 (1987) 175-176.
- [128] H. Zhang, H. Fu, D. Zhang, *Journal of Hazardous Materials*. 172 (2009) 654–660.
- [129] N. Daneshvar, M.H. Rasoulifard, A.R. Khataee, F. Hosseinzadeh, *Journal of Hazardous Materials*. 143 (2007) 95–101.
- [130] J. C. D'oliveira, Thèse de doctorat, Université Claude Bernard - Lyon 1, (1991).
- [131] Y. Chin, T. N. Chen, M. C. Li, *Chemosphere*. 45 (2001) 29-35.
- [132] V. Theodora, I. Poullos, M. Charalabaki, K. Nicolas, S. Petros, D. Mantzavinos, *Applied Catalysis B: Environmental*. 62 (2006) 159–168.
- [133] N. Serpone, G. Sauvé, R. Koch, *J. Photochem. Photobiol. A : Chem.* 59 (1991) 209–916.
- [134] G. Li, X. S. Zhao, M. B. Ray, *Separation and Purification Technology*. 55 (2007) 91–97.
- [135] W. Xi, S. U. Geissen, *Water Research*. 35 (2001) 1256 – 1262.
- [136] J. Li, F. Wu, N. Deng, E. M. Glebov, N. M. Bazhin, *React. Kinet. Katal. Lett.* 95 (2008) 247 – 255.
- [137] H. T. Chang, N. Wu, F. Zhu, *Water Research*. 34 (2000) 407 – 416.
- [138] M. Abdullah, K.C.L. Gary, R.W. Matthews, *J. Phys. Chem.* 94 (1990) 6820.
- [139] T. Ohno, K. Sarukawa, K. Tokieda, M. Matsumura, *J. Catal.* 203 (2001) 82–86.
- [140] M. Stylidi, D. I. Kondarides, X. E. Verykios, *Inter J. Photochemistry*. 05 (2003) 59–67.

- [141] M. Kositzi, A. Antoniadis, I. Poulis, I. Kiridis, S. Malato, *Sol. Energy*. 77 (2004) 591–600.
- [142] C. Galindo, A. Kalt, *Dyes and Pigments*. 42 (1999) 199–207.
- [143] M. Muruganandham, M. Swaminathan, *Dyes and Pigments*. 62 (2004) 269–275.
- [144] D. J. Laat, H. Gallard, *Environ Sci Technol*. 33 (1999) 2726 – 2732.
- [145] W. P. Kwan, M.B. Woelker, *Environ Sci Technol*. 47 (2003) 1150–1158.
- [146] W. P. Kwan, M. B. Woelker, *Environ Sci technol*. 36 (2002) 1467–1476.
- [147] R. F. Renneke, M. Pasquali, C. L. Hill, *J. Am, Chem. Soc.* 112 (1990) 6585–6594.
- [148] C. Tanielian, F. Cougnon, R. Seghrouchni, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 262 (2007) 164–169.
- [149] C. Tanielian, I. N. Lykakis, R. Seghrouchni, F. Cougnon, M. Orfanopoulos, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 262 (2007) 170–175.
- [150] Y. Guo, C. Hu, X. Wang, Y. Wang, E. Wang, *Chem. Mater*. 13 (2001) 4058–4064.
- [151] C. L. Hill, Y. Hou, *New J. Chem*. 16 (1992) 909–916.
- [152] A. Troupis, T. M. Triantis, E. Gkika, A. Hiskia, E. Papaconstantinou, *Applied Catalysis B: Environmental* 86 (2009) 98–107.
- [153] J. J. Hastings, O. Howard, *J. Chem. Soc. Dalton Trans*. (1992) 209–215.
- [154] S. Rafqah, P. Wong-Wah-Chung, C. Forano, M. Sarhaka, *J. Photochem. Photobio A: Chemistry* 199 (2008) 297–303.

ملخص

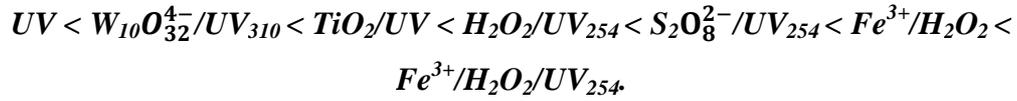
تهدف هذه الدراسة إلى تطبيق مختلف تقنيات الأكسدة المتقدمة لمعالجة صبغ ايوني ينتمي إلى عائلة أصباغ مجموعة الأزو ألا و هو «البرتقالي II».

هدفنا هو تبيان فعالية هذه التقنيات وقدرتها على إزالة الصبغ وتحسين العوامل التجريبية المؤثرة على سرعة التفاعل.

خاصية هذه التقنيات هي توليد كيانات كيميائية شديدة الفعالية قادرة على أكسدة أي مركب عضوي و تقمه التام حتى الحصول على H_2O و CO_2 .

في المرحلة الأولى حاولنا تفكيك «البرتقالي II» بواسطة التحفيز الضوئي في الوسط الغير متجانس باستعمال النظام TiO_2/UV . النتائج المتحصل عليها تسمح لنا بالإشارة إلى أن التحفيز الضوئي الغير المتجانس لهذا الصبغ أدى إلى انحلال أكثر من 90 % من هذا المركب خلال مدة زمنية قدرها 3 ساعات من المعالجة حسب حركية من الدرجة الأولى.

في المرحلة الثانية اهتمنا بدراسة تفكك «البرتقالي II» في الوسط المتجانس بواسطة مختلف تقنيات الأكسدة المتقدمة. تتطور فعالية هذه التقنيات المدروسة حسب الترتيب التالي :



الكلمات المفتاحية : التحفيز الضوئي , تقنيات الأكسدة المتقدمة , صبغ , البرتقالي II , TiO_2/UV .

Résumé

Cette étude porte sur l'application de différents procédés d'oxydation avancée, POA pour le traitement d'un colorant anionique de la famille des azoïques (Orange II).

Nos objectifs étaient de démontrer l'efficacité de ces procédés pour l'élimination de ce colorant et d'optimiser les paramètres expérimentaux affectant la vitesse de dégradation.

La particularité de ces procédés tient à la génération dans le milieu d'entités très réactives et très oxydantes, les radicaux hydroxyles OH^\bullet qui sont capables d'oxyder n'importe quelle molécule organique jusqu'au stade ultime d'oxydation, c'est-à-dire la minéralisation (transformation en CO_2 et H_2O).

Dans une première partie, nous avons testé la dégradation de l'Orange II par photocatalyse hétérogène en utilisant le système TiO_2/UV . Les résultats obtenus nous ont permis de montrer que la dégradation photocatalytique de ce colorant permet un abattement supérieur à 90 % pendant 3 heures de traitement selon une cinétique apparente d'ordre 1.

Dans une deuxième partie, nous nous sommes intéressés à l'étude de dégradation de l'ORII en milieu homogène par les différents POA.

L'efficacité des procédés étudiés évolue dans l'ordre suivant :

$\text{UV} < \text{W}_{10}\text{O}_{32}^{4-}/\text{UV}_{310} < \text{TiO}_2/\text{UV} < \text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}_{254} < \text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{UV}_{254} < \text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2 < \text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}_{254}$.

Mots clés : Photodégradation, procédés d'oxydation avancés, colorant, Orange II, TiO_2/UV .

ABSTRACT

This study concerns the application of various advanced oxidation processes, AOP for the treatment of an anionic dye of the family of azoic (Orange II).

Our objectives were to show the effectiveness of these processes for the elimination of this dye and to optimize the experimental parameters affecting the rate of degradation.

The characteristic of these processes is due to the generation of very reactive and very oxidizing species, hydroxyl radicals OH^\bullet which are able to oxidize any organic molecule until the ultimate oxidation stage, i.e. mineralization (transformation into CO_2 and H_2O).

In the first part, we tested the degradation of Orange II per heterogeneous photocatalysis by using the TiO_2/UV system. The results obtained enabled us to show that the photocatalytic degradation of this dye allows abatement superior 90 % during 3 hours of treatment according to the first apparent kinetic order.

In a second part, we were interested in the study of degradation of the ORII in homogeneous medium by different AOP.

The efficiency of the studied processes increases in the following order: $\text{UV} < \text{W}_{10}\text{O}_{32}^{4-}/\text{UV}_{310} < \text{TiO}_2/\text{UV} < \text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}_{254} < \text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{UV}_{254} < \text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2 < \text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}_{254}$.

Keywords: *Photodegradation, advanced oxidation processes, dye, Orange II, TiO_2/UV .*